ISSN 2075-8545 (online)
ASI • CA(pt) • CrossRef • CNKI • DOAJ • EBSCO Publishing • ESCI Web of Science • EZB • eLIBRARY.RU • Google Scholar • HEAL Link
ICI Journals Master List • OAJI • ProQuest • Readera • ResearchBib • ResearchGate • Scopus • Ulrich's Periodicals Directory

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION A Scientific Internet-Journal 2024 • Tom 16 • No. 6
NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ научный Интернет-журнал 2024 • Том 16 • № 6

IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- The effect of the concentration of nanomodifiers and the moisture content of samples on the change in the properties of epoxy polymers
- Modeling of the processes of early structure formation and hardening of cement materials with organomineral additives
- Dry building mixtures with a silica-based modifying additive
- The influence of nano-additives on the technical properties of drilling mud for drilling and well reconstruction

Happy New Year 2025!

- Влияние концентрации наномодификаторов и влагосодержания образцов на изменение свойств эпоксидных полимеров
- Моделирование процессов раннего структурообразования и твердения цементных материалов с органоминеральными добавками
- Сухие строительные смеси с модифицирующей добавкой на основе кремнезема
- Влияние нанодобавок на технологические параметры бурового раствора для бурения и реконструкции скважин

С Новым 2025 годом!

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)

Nanobuild.ru

из НАНО строится ГИГАуспех!

GIGAsuccess is built from NANO!

Happiness, joy
and fulfilling your wishes
in the New Year!

2025

The Editors, Editorial Council and Editorial Board of the Electronic Edition
«Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal»

e-mail: info@nanobuild.ru

Nanobuild.ru

из НАНО строится ГИГАуспех!

GIGAsuccess is built from NANO!

Счастья, радости

и исполнения желаний

в Новом году!

2025

Редакция, редакционный совет и редакционная коллегия электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал»

e-mail: info@nanobuild.ru

ISSN 2075-8545 (online)

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

«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 publishes: 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., Belarussian State University ofInformatics and Radioelectronics, Department «Information Security», Minsk, Belarus

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

The Journal is registered as an independent mass media in the Ministry of Communication and Mass Media of the Russian Federation. (Registration Certificate Эл № 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 № 6 Vol. 16 is 17.12.2024

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: A Scientific Internet-Journal 2024 • Vol. 16 • No. 6
NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

CONTENTS

HAPPY NEW YEAR 2025! 495

PUBLISHER INFORMATION 496

CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

Nizin D.R., Nizina T.A., Spirin I.P., Chibulaev I.A., Pivkin N.A.
The effect of the concentration of nanomodifiers and the moisture content of samples on the change in the properties of epoxy polymers 499

Tarakanov O.V., Erofeeva I.V., Belyakova E.A., Moskvin R.N., Sanyagina Ya.A., Khristoforova I.A.
Modeling of the processes of early structure formation and hardening of cement materials with organomineral additives 510

Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Bituev A.V., Badmaeva E.V.
Dry building mixtures with a silica-based modifying additive 525

Erofeev V.T., Bogatov A.D., Kondakova I.E., Ivlev V.I., Yudin V.A., Afonin V.V.
Epoxy composites modified with coal tar 533

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION

Wuhan University of Technology 549

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

Abusal Yousef A.Y., Mohammedameen A.I., Ismakov R.A., Muftakhova E.D., Yahin A.R.
Application of nanotechnology in oil well cementing – an overview of the challenges associated with well cementing in difficult conditions 555

SYSTEM SOLUTIONS FOR TECHNOLOGICAL PROBLEMS

Melnikov A.V., Sultanov Sh.Kh., Makhmutov A.A., Chibisov A.V.
Drilling challenges and technological solutions in the development of oil deposits in fractured carbonate reservoirs 567

Abusal Yousef A.Y., Chetvertneva I.A., Ismakov R.A., Yakhin A.R., Loginova M.E.
The influence of nano-additives on the technical properties of drilling mud for drilling and well reconstruction 576

Zhakipbayev B.Ye., Ismailova A.B., Tukhtamisheva A.Z., Seitkazinov O.D., Moldamuratov Zh.N.
Energy efficiency and decarbonization of cement and foamed glass production through the use of natural active mineral additives (opoka and diatomite) 587

CONTENT OF THE ISSUES PUBLISHED IN 2024 601

PUBLISHING ETHICS 607

AUTHOR GUIDELINES 611

CALENDAR 2025 616

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

ISSN 2075-8545 (online)

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

Основные задачи:
- Предоставление ученым и специалистам из разных стран возможности публиковать результаты своих исследований и получать информацию о современных технологиях и материалах, высокоэффективном оборудовании в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).
- Информационная поддержка и участие в мероприятиях (форумах, конференциях, симпозиумах, семинарах, выставках, круглых столах и т.д.) по 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 – ВЕДЕНЯПИН Владимир Иванович, г. Москва, Российская Федерация
Контакты: e-mail: pr@nanobuild.ru, info@nanobuild.ru

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА – ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

ШЕФ-РЕДАКТОР – ЕВСТИГНЕЕВА Юлия Анатольевна, член Союза журналистов России, г. Москва, Российская Федерация
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ДИЗАЙНА И ВЕРСТКИ – РЕЗНИЧЕНКО Андрей Сергеевич, индивидуальный предприниматель, г. Москва, Российская Федерация
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

РУКОВОДИТЕЛЬ ГРУППЫ ПО ВНЕШНИМ СВЯЗЯМ – ПИСАРЕНКО Жанна Викторовна, д-р экон. наук, профессор кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Учредитель и издатель – ООО «Центр Новых Технологий «Наностроительство», г. Королев, Московская область, Российская Федерация
Контакты: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

Адрес редакции: Российская Федерация, 125009, г. Москва, Газетный пер., дом 9, стр. 4
Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru; **Сайт:** http://nanobuild.ru/

Дата выхода в свет № 6, Том 16, 2024: 17.12.2024 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

РОССИЙСКОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ

МЕЖДУНАРОДНОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ

УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)

ПЕКИНСКОГО ИНСТИТУТА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ (КИТАЙ)

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: научный Интернет-журнал 2024 • Том 16 • № 6

СОДЕРЖАНИЕ

С НОВЫМ, 2025 ГОДОМ! 495

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 496

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Низин Д.Р., Низина Т.А., Спирин И.П., Чибулаев И.А., Пивкин Н.А.
Влияние концентрации наномодификаторов и влагосодержания образцов на изменение свойств эпоксидных полимеров 499

Тараканов О.В., Ерофеева И.В., Белякова Е.А., Москвин Р.Н., Санягина Я.А., Христофорова И.А.
Моделирование процессов раннего структурообразования и твердения цементных материалов с органоминеральными добавками 510

Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Битуев А.В., Бадмаева Э.В.
Сухие строительные смеси с модифицирующей добавкой на основе кремнезема 525

Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Кондакова И.Э., Ивлев В.И., Юдин В.А., Афонин В.В.
Эпоксидные композиты, модифицированные каменноугольной смолой 533

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 549

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Абусал Юсеф А.Ю., Мухмамедамин А. И., Исмаков Р.А., Муфтахова Э.Д., Яхин А.Р.
Применение нанотехнологий при цементировании нефтяных скважин – обзор проблем, связанных с цементированием скважин в осложненных условиях 555

СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Мельников А.В., Султанов Ш.Х., Махмутов А.А., Чибисов А.В.
Проблемы бурения и технологические решения при освоении залежей нефти в трещиноватых карбонатных коллекторах 567

Абусал Юсеф А.Ю., Четвертнева И.А., Исмаков Р.А., Яхин А.Р., Логинова М.Е.
Влияние нанодобавок на технологические параметры бурового раствора для бурения и реконструкции скважин 576

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Жакипбаев Б.Е., Исмаилова А.Б., Тухтамишева А.З., Сейтказинов О.Д., Молдамуратов Ж.Н.
Энергосбережение и декарбонизация в производстве цемента и пеностекла за счет использования природных активных минеральных добавок (опока и диатомит) 587

СОДЕРЖАНИЕ НОМЕРОВ ЖУРНАЛА, ВЫШЕДШИХ В 2024 ГОДУ 601

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 607

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 611

КАЛЕНДАРЬ НА 2025 ГОД 616

CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-499-509

CC BY 4.0

The effect of the concentration of nanomodifiers and the moisture content of samples on the change in the properties of epoxy polymers

Dmitry R. Nizin*, Tatyana A. Nizina, Ilya P. Spirin, Igor A. Chibulaev, Nikolai A. Pivkin
National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev, Saransk, Russia
* Corresponding author: e-mail: nizindi@yandex.ru

ABSTRACT

Introduction. Nanomodification significantly enhances the performance characteristics of composite materials, particularly those based on polymers. A wide range of materials from natural to artificially created are being studied as nanoobjects. At the same time, carbon nanostructures, such as fullerenes, graphene and carbon nanotubes, are of great interest from the perspective of comprehensively improving material performance. The use of carbon nanotubes for the modification of building materials for various functional purposes, even at low (less than 1% by mass) and ultra-low (less than 0.1% by mass) concentrations, demonstrates a remarkable capability to enhance a multitude of parameters. At the same time, there are technological challenges associated with the need for compound homogenization, requiring the use of ultrasonic processing and other techniques. A new approach to applying nanomodifiers, including single-walled graphene nanotubes, emerged after the launch of a new synthesis facility by OCSiAl in 2020, as well as the introduction of these nanotubes into polymer compounds in the form of masterbatches, which are nanotube concentrates. **Methods and materials.** This research involved a masterbatch based on single-walled carbon nanotubes TUBALL MATRIX M201 manufactured by OCSiAl.ru LLC. The polymers were made on the basis of low-viscosity epoxy resin Etal–247 and two hardeners manufactured by ENPTs EPITAL JSC –Etal-45M and Etal-1472. Tensile testing was performed on briquet specimens according to GOST 11262-2017. The tests involved AGS-X series bursting machine with TRAPEZIUM X software at a temperature of 23±2 °C and a relative air humidity of 50±5%. The mechanical properties (tensile and deformation) of the polymers were measured in three different moisture conditions: equilibrium-moisture, dry, and moisture-saturated. **Results and discussion.** The research revealed variations in ultimate tensile strength, tensile elongation and elongation at break, tensile modulus as a function of SGNT concentration and the moisture content of the studied polymers (series "without conditioning", "moisture-saturated", and "dried"). Mathematical models were developed to assess the effect of the nanomodifier and moisture content on changes in the properties of the polymers under study. The research has identified the optimal concentrations of the nanomodifier injected for enhancing the elastic and strength characteristics of epoxy polymers. **Conclusion.** The research indicates that masterbatches based on TUBALL MATRIX M201 single-walled carbon nanotubes hold potential for enhancing the properties of epoxy polymers.

KEYWORDS: polymer materials, epoxy resins, hardeners, nanomodifiers, masterbatches, carbon nanotubes, tensile strength, elongation, elastic modulus, moisture content.

ACKNOWLEDGEMENTS: The research was supported by grant from the Russian Science Foundation (project No. 24-79-00298), https://rscf.ru/project/24-79-00298/.

FOR CITATION:
Nizin D.R., Nizina T.A., Spirin I.P., Chibulaev I.A., Pivkin N.A. The effect of the concentration of nanomodifiers and the moisture content of samples on the change in the properties of epoxy polymers. *Nanotechnology in Construction.* 2024; 16 (6): 499–509. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-499-509. – EDN: QGYFFZ.

INTRODUCTION

Nanomodification significantly enhances the performance characteristics of composite materials, particularly those based on polymers [1–9]. Nanoobjects encompass a diverse range of materials, both natural and artificially created. At the same time, scientists have increasingly focused on the study of fullerenes, graphene,

© Nizin D.R., Nizina T.A., Spirin I.P., Chibulaev I.A., Pivkin N.A.., 2024

and carbon nanotubes (CNTs), recognizing their potential both as independent subjects of research and as promising modifiers of other materials.

Nanosized particles, due to their large specific surface area, significantly impact material structure formation, influencing the entire range of technological and operational characteristics [9–10]. Studies [2, 3, 5] have demonstrated that the presence of CNTs alters the rate at which chemical reactions proceed, leading to a shift in the maximum heat release to lower temperatures. Additionally, the total amount of the integral thermal effect during the reaction tends to decrease [9]. In most cases, the utilization of CNTs necessitates additional ultrasonic treatment, which significantly influences the curing kinetics, thermal, physical and mechanical characteristics of polymer materials [9, 11]. Careful attention must be paid to the intensity, duration, and other parameters of this treatment, particularly in industrial settings. At the same time, the vast majority of scientific studies strongly suggest that actively introducing CNTs into polymer composite materials (PCMs) is a viable approach for improving their physical and mechanical properties, thereby achieving desired functional properties.

Various studies [12–19] have highlighted the significant potential of using nanosized particles to modify polymers for construction applications. This is attributable to the potential for achieving a significant enhancement of PCMs performance properties at low (0.1–1%) and ultralow (less than 0.1%) concentrations of nanoparticles, thereby demonstrating the economic feasibility of this modification method. Polyvinyl chloride, widely used in the construction industry for a broad range of molded products, roofing materials, etc., and epoxy-based composites, used as protective and decorative coatings and for the fabrication of high-strength reinforced plastics for structural applications, have achieved significant prevalence [12, 20–23].

The introduction of optimal concentrations of both single-walled and multi-walled nanotubes into the composition of polymer binders leads to a significant improvement in performance characteristics [8, 12, 14–16, 19, 24, 25]. Several studies [6, 12] have highlighted the inconsistencies in experimental data obtained when modifying epoxy resins with CNTs, both in terms of curing rate and mechanical properties. The main conditions for the effective modification of polymer binders with CNTs, identified in almost all studies, are [26, 27]:

– uniform CNT distribution over the matrix volume;
– ensuring high adhesion of the CNT surface to the polymer matrix;
– CNT orientation in the direction of the load impact.

At the same time, multiple research studies have highlighted the influence of injecting carbon nanotubes on both the reinforcement and the curing/structure formation processes in polymer matrices. Under conditions insufficient for complete curing of the polymer matrix (lack of hardener, low temperature), the presence of initial or functionalized CNTs in the system promotes a higher degree of curing, consequently resulting in a more refined mesh structure than that obtained for unmodified compositions. Therefore, in turn, it leads to improved performance indicators such as modulus of elasticity, deformation at rupture, glass transition temperature, etc.) [27].

Despite significant interest from PCM manufacturers, widespread industrial use of carbon nanotubes is currently hampered by a number of factors that impede their widespread industrial application. A major obstacle is the difficulty in implementing technologies in the production process that can disperse and evenly distribute CNTs throughout the polymer matrix volume [28]. Studies [10, 25] have shown that nanoparticles tend to aggregate when using nanomodifiers to enhance polymer materials. At the same time, research has shown that the dispersion of CNTs and other nanofibers using traditional methods is often hindered by their tendency to form entangled “bundles” [30, 31].

Until recently, multi-walled carbon nanotubes (MCNTs) were more prevalent in the construction industry because their production cost was considerably lower than that of single-walled nanotubes. The introduction in 2020 of a new facility for the synthesis of high-quality single-walled graphene nanotubes (SGNTs) by OCSiAl, with an annual production capacity of 50 tons [32], may alter the selection prioritization of MCNTs and SGNTs as modifying additives, including in practical construction applications, even within the next few years. OCSiAL’s graphene nanotubes are commercially available as concentrated suspensions (so-called masterbatches), which significantly simplifies their incorporation into composite materials, ensuring proper dispersion without significant alteration of existing production processes. The existing scientific literature exhibits a limited amount of research focused on polymer materials, especially epoxy binder-based, modified with SGNTs as part of masterbatches manufactured by OCSiAL [33–35]. Research [34, 36] has shown that this type of nanotubes acts as an accelerator for the curing process of polymers based on DER-330 epoxy-dian resin and DEH-24 hardener. However, a significant increase in dynamic viscosity is observed across the entire range of measured temperatures at SGNT contents above 0.055% by mass. The authors attribute it to the formation of oriented layers of polymer macromolecules on the surface of the nanotubes, as well as their high aspect ratio.

In August 2020, the Oxilab design company (Leningrad region, Gatchina) started selling Carbix Epoxy masterbatch designed for epoxy self-leveling toppings [37], which opens up additional opportunities for the use of SGNTs in polymer coating compositions. It is evident that research and development of polymer composites nano-

modified with masterbatches will continue at a rather high rate in the coming years, requiring intensified research to assess their properties as well as the durability and resistance of the resulting composites to various operational factors.

It is known that polymers are highly sensitive to the concentrations of moisture in their structure [38–44]. Moisture sorption by polymeric composites triggers structural relaxation, exhibits a partially reversible plasticizing effect, and participates in hydrolysis and post-curing reactions [45]. This research aimed to investigate the influence of moisture content on the properties of nanomodified polymers, particularly in their equilibrium moisture states (fully dried and moisture-saturated), with a focus on understanding the behavior of these polymers in field climatic conditions. This includes identifying both reversible and irreversible changes in their properties.

METHODS AND MATERIALS

The research involved epoxy polymer samples based on Etal-247 resin and two hardeners, Etal-45M and Etal-1472, both manufactured by ENPTs EPITAL JSC. Etal-247 epoxy resin (technical specifications TU 2257-247-18826195-07) is a low-viscosity modified resin with Brookfield viscosity of 650÷750 cP at 25 °C. Mass fraction of epoxy groups for Etal-247 is at least 21.4÷22.8%. Etal-1472 is an amine type hardener; Etal-45M is a mixture of aromatic and aliphatic di- or polyamines modified with salicylic acid.

Polymer mixtures were modified with a concentrate based on single-walled carbon nanotubes TUBALL MATRIX M201 (technical specifications TU 20.59.59-006-72254670-2018) manufactured by OCSiAl.ru LLC, which is a mixture of 2,3-epoxypropylneodecanoate and carbon tubes at a ratio of 90:10% by mass. The concentration of the injected masterbatch was 0.05; 0.1; 0.3 and 0.5% by mass of the polymer binder. Overhead stirrer stirrer SH-II-6C equipped with a milling dispersing head was used for mixing. The stirring speed was 2,500 rpm, and the stirring duration was 20 minutes.

To determine the elastic-strength parameters of the studied polymers, briquet specimens were made according to GOST 11262-2017 "Plastics. Tensile Test Method" (Type 2). Tensile testing involved AGS-X series bursting machine with TRAPEZIUM X software at a temperature of 23±2 °C and a relative air humidity of 50±5%. The mechanical properties (tensile and deformation) of the polymers were measured in three different moisture conditions: equilibrium-moisture, dry, and moisture-saturated. Specimens were dried at a temperature of 60±2 °C, moisturized in desiccators above water at 23±2 °C in accordance with GOST R 56762-2015 "Polymer Composites. Method for Determining Moisture Absorption and Equilibrium State." At least 10 specimens were tested in parallel for each series.

RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the curves of variation of tensile strength and modulus of elastic for nanomodified epoxy polymers as a function of SGNT content and moisture state across multiple specimen series. For the convenience of visual representation, the curves are built in the same range of elastic-strength indicators. Histograms of variations in the specimen weight during moisture saturation and drying are shown in Figure 3. Numerical values of the moisture content of various specimen series of the polymers under study, as well as the tensile strength, tensile elongation and elongation at break are shown in Table 1.

It is found (Fig. 1, 2; Table 1) that Etal-1472 hardener makes it possible to obtain Etal-247 resin-based epoxy polymers with a complex of better parameters than for Etal-45M. In particular, the tensile strength, elongation and modulus of elasticity for the polymer containing Etal-247/Etal-1472 exceeds similar indicators for Etal-247/Etal-45M, respectively, by 1.5, 1.6 and 1.3 times ("without conditioning" series). This effect is slightly higher (up to 1.6÷1.7, 1.7 and 1.4÷1.5 times) for the "moisture-saturated" and "dried" series. At the same time, the tensile strength at break of the polymer cured by Etal-1472, depending on the moisture state, exceeds the value when using Etal-45M hardener for the "without conditioning", "moisture-saturated" and "dried" series by 30, 9 and 15%, respectively. Elongation at break increases the most for moisture–saturated specimens – 1.2 times. For the "dried" series, this value for the Etal-247/Etal-45M polymer exceeds the elongation at break of the Etal-247/Etal-1472 polymer by 15%.

Nanomodification of polymer binders with various (0.05; 0.1; 0.3 and 0.5% by mass) concentrations of TUBALL MATRIX M201 masterbatch increases (Fig. 1) the ultimate tensile strength of control compounds ("without conditioning" series) by 9% (Etal-247/Etal-45M) and 18% (Etal-247/Etal-1472), and the highest levels of improvement in strength values were achieved with a minimum level of injected SGNTs – 0.05% by mass. Removal of free moisture from the structure of polymer specimens for all studied polymers leads to an increase in strength values for all nanomodified compounds, while moisture saturation leads to a decrease. In general, the ratio of ultimate tensile strengths in boundary states ("dried" to "moisture-saturated") varies: from 1.4 to 1.6 times for the Etal-247/Etal-45M polymer; from 1.5 to 1.6 times for the Etal-247/Etal-1472 polymer. The levels of variation in the tensile strength at break, depending on the moisture state, also vary within the same intervals. Variation of the tensile modulus for boundary moisture states reaches, respectively, 26–34 and 16–25% for compounds cured with Etal-45M and Etal-1472.

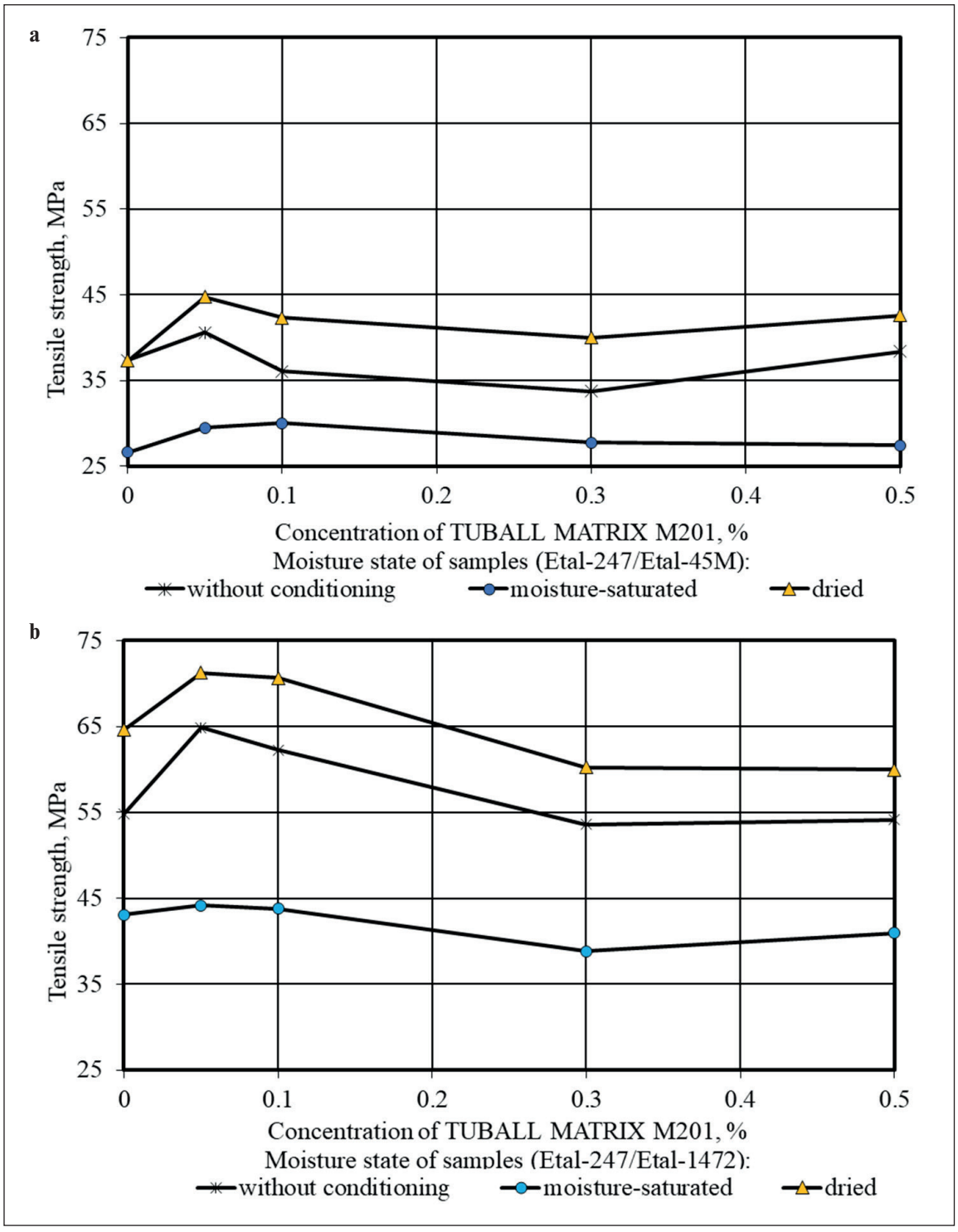


Fig. 1. **Change in the ultimate tensile strength of epoxy polymers** (a – Etal-247/Etal-45M; b – Etal-247/Etal-1472) **depending on the SGNT concentration and moisture state of the specimen series**

Taking into account a certain variation in the initial ("without conditioning" series) moisture state of polymers (see Table 1), as well as the change in moisture content during moisture saturation and drying to a constant mass (Fig. 3), the results were subjected to mathematical processing to obtain polynomial dependencies describing the change in polymer properties depending on the nanoadditive concentration and the moisture state of the

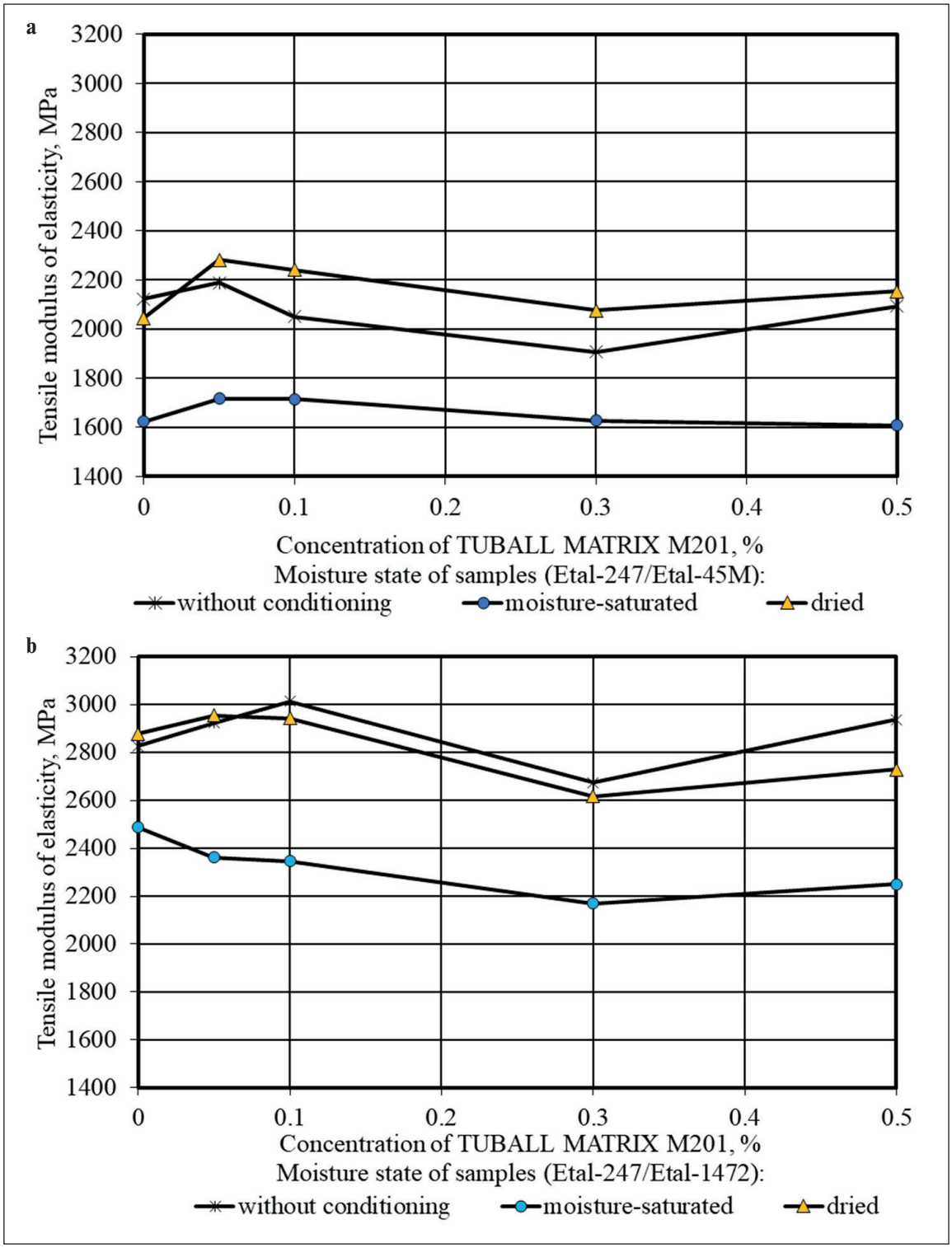


Fig. 2. **Change in the tensile modulus of epoxy polymers (a – Etal-247/Etal-45M; b – Etal-247/Etal-1472) depending on the SGNT concentration and moisture state of the specimen series**

specimen series. To do this, a plan was synthesized for each compound and the levels of variation were calculated (Table 2). The differences in numerical values of moisture content (x_2) are explained by the different levels of achieved moisture content of the "moisture-saturated" series polymers.

Increase in the reliability of mathematical models involved the use of a third degree polynomial:

Table 1

Changes in the elastic-strength parameters of nanomodified epoxy polymers depending on the SGNT concentration and moisture state of the specimen series*

Parameter under study	SGNT concentration, % by mass				
	0	0.05	0.1	0.3	0.5
"without conditioning" series					
Tensile strength at break, MPa	32.9 53.1	38.0 64.3	33.1 60.5	31.0 53.6	37.2 52.9
Tensile elongation, %	3.30 4.28	4.32 5.43	3.51 4.59	3.98 3.99	3.94 3.85
Elongation at break, %	5.08 5.50	6.27 5.96	6.62 5.42	5.74 3.99	5.10 4.09
Moisture content, % by mass	0.786 0.684	0.207 0.289	0.495 0.351	0.442 0.382	0.258 0.369
"moisture-saturated" series					
Tensile strength at break, MPa	23.1 38.9	28.3 43.1	29.6 43.4	27.2 38.8	27.1 40.9
Tensile elongation, %	2.96 3.23	3.61 4.39	3.48 4.37	3.71 3.94	3.57 4.06
Elongation at break, %	5.69 6.84	5.23 6.17	4.14 5.12	4.64 3.95	4.44 4.10
Moisture content, % by mass	2.723 2.242	2.396 3.110	2.166 3.139	2.276 3.316	2.397 3.107
"dried" series					
Tensile strength at break, MPa	36.9 63.5	44.6 71.1	42.3 70.5	40.0 60.2	42.6 59.9
Tensile elongation, %	4.16 4.80	4.83 6.40	4.32 5.61	4.63 4.84	5.06 4.23
Elongation at break, %	6.33 5.48	5.40 6.59	4.32 5.71	4.72 4.84	5.61 4.23
Moisture content, % by mass	~ 0 ~ 0	~ 0 ~ 0	~ 0 ~ 0	~ 0 ~ 0	~ 0 ~ 0

*the numerator – values for the Etal-247/Etal-45M polymer, the denominator – values for the Etal-247/Etal-1472 polymer

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{1122} \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + b_{111} \cdot x_1^3 + b_{222} \cdot x_2^3, \quad (1)$$

where x_1 is the SGNT concentration, code value; x_2 is moisture content level, code value.

Fig. 4–6 show three–dimensional surfaces allowing to visually trace the effect of different levels of polymer moisture content on the effectiveness of their nanomodification. It was found that the maximum levels of ultimate tensile strength and modulus of elasticity, as well as tensile strength at break for the Etal-247/Etal-1472 polymer are reached for SGNT concentrations of 0.05-0.1% by mass.

A further increase in the nanomodifier consumption to 0.3% leads to a decrease in the above strength parameters, which indicates that it is not reasonable to introduce SGNTs above 0.1% of the binder mass. The Etal-247/Etal-45M polymer compound shows a similar, though less pronounced, pattern.

All types of the resulting three-dimensional surfaces exhibit a sharp decrease in strength parameters with the moisture content approaching the limit levels, reaching 1.45–2.11 times for the polymers under study. As a rule, in the field operation, polymer materials are rarely in limit (moisture-saturated and dried) conditions for a long time. However, even the formation of an "average" moisture saturation level, corresponding to polymers cured by Etal-45M (1.35% by mass) and Etal-1472 (1.65%), can lead to a decrease in the ultimate tensile strength, respectively,

Table 2
Levels of variation in the factors under study*

Polymer under study	Variable factors		Levels of variation		
			−1	0	+1
Etal-247/Etal-45M	x_1	SGNT concentration, % by mass	0	0.25	0.5
	x_2	Moisture content, %	0	1.35	1.35
Etal-247/Etal-1472	x_1	SGNT concentration, % by mass	0	0.25	0.5
	x_2	Moisture content, %	0	1.65	1.65

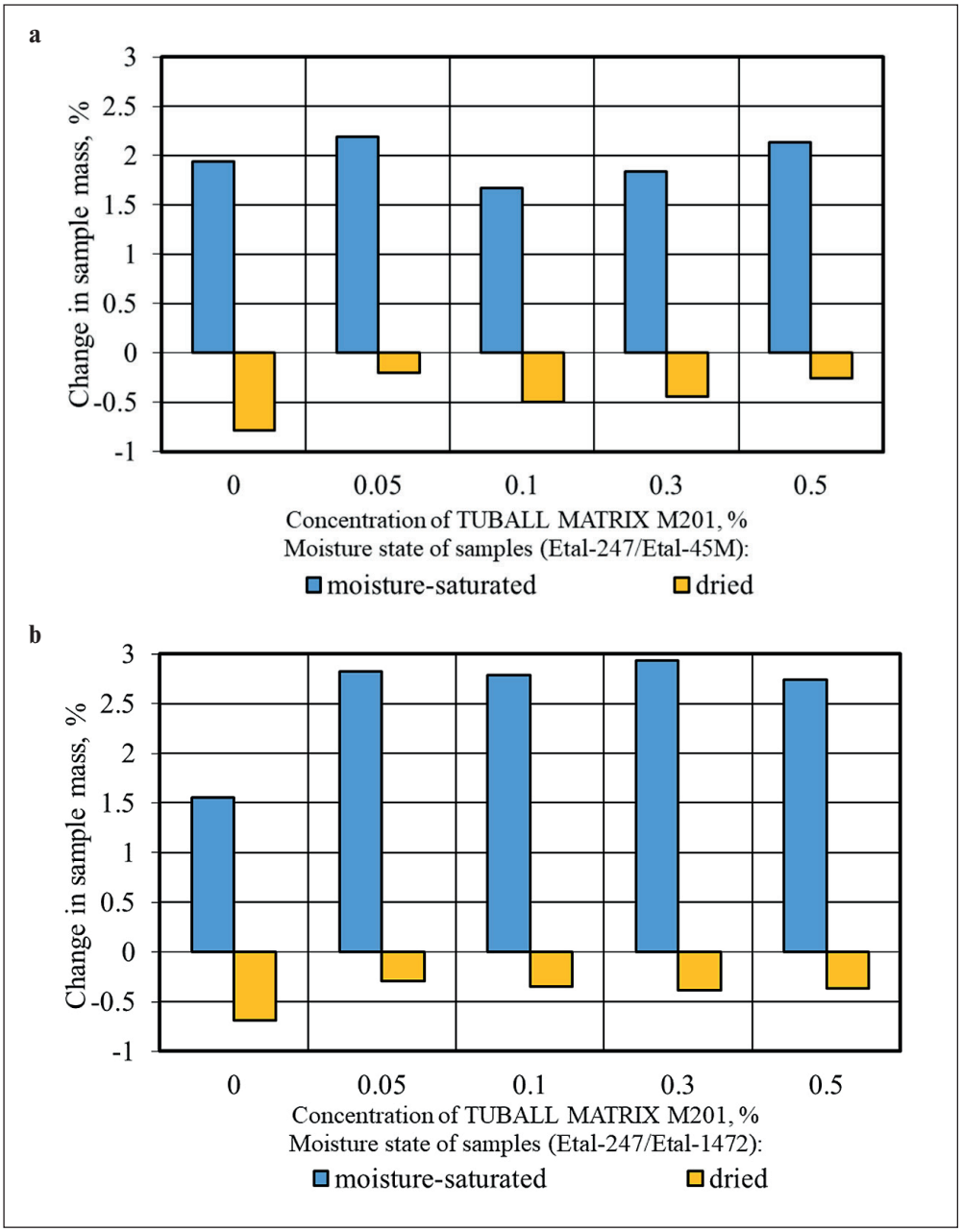


Fig. 3. **Change in the average mass of nanomodified polymer specimen series moisture-saturated and dried to a constant mass (according to GOST 56762):** a – Etal-247/Etal-45M; b – Etal-247/Etal-1472

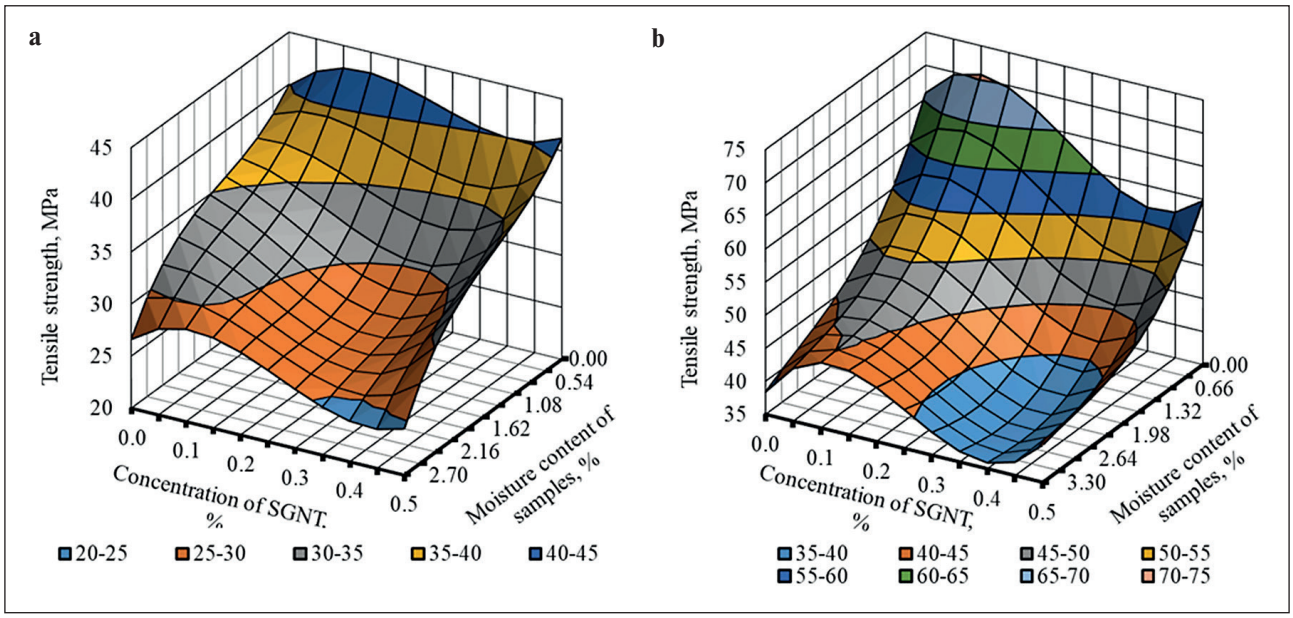


Fig. 4. **Three-dimensional surfaces describing the change in ultimate tensile strength of epoxy polymers** (a – Etal-247/Etal-45M; b – Etal-247/Etal-1472) **depending on the SGNT concentration and the average moisture content of the specimen series**

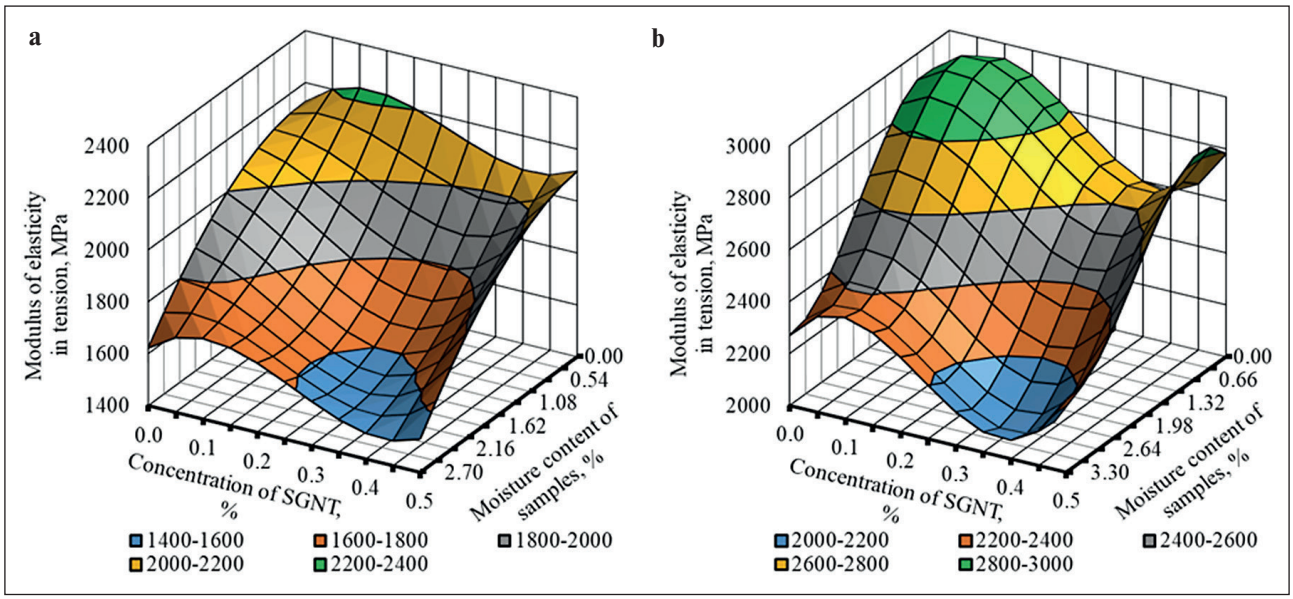


Fig. 5. **Three-dimensional surfaces describing the change in the modulus of elasticity of epoxy polymers** (a – Etal-247/Etal-45M; b – Etal-247/Etal-1472) **depending on the SGNT concentration and the average moisture content of the specimen series**

by 1.14÷1.50 and 1.35–1.57, which must be taken into account when designing polymer compounds.

CONCLUSION

Research results have revealed the impact of the concentration of the nanomodifier (a masterbatch based on TUBALL MATRIX M201 single-walled carbon nanotubes) on the change in the elastic-strength properties of polymers based on Etal-247 low-viscosity epoxy resin. The use of this resin with Etal-45M and Etal-1472 low-viscosity hardeners can significantly improve technological performance of the resulting polymer compounds, which is important in the development of protective coatings for building products and structures. Nanomodification of epoxy polymers with the injection of ultra-low

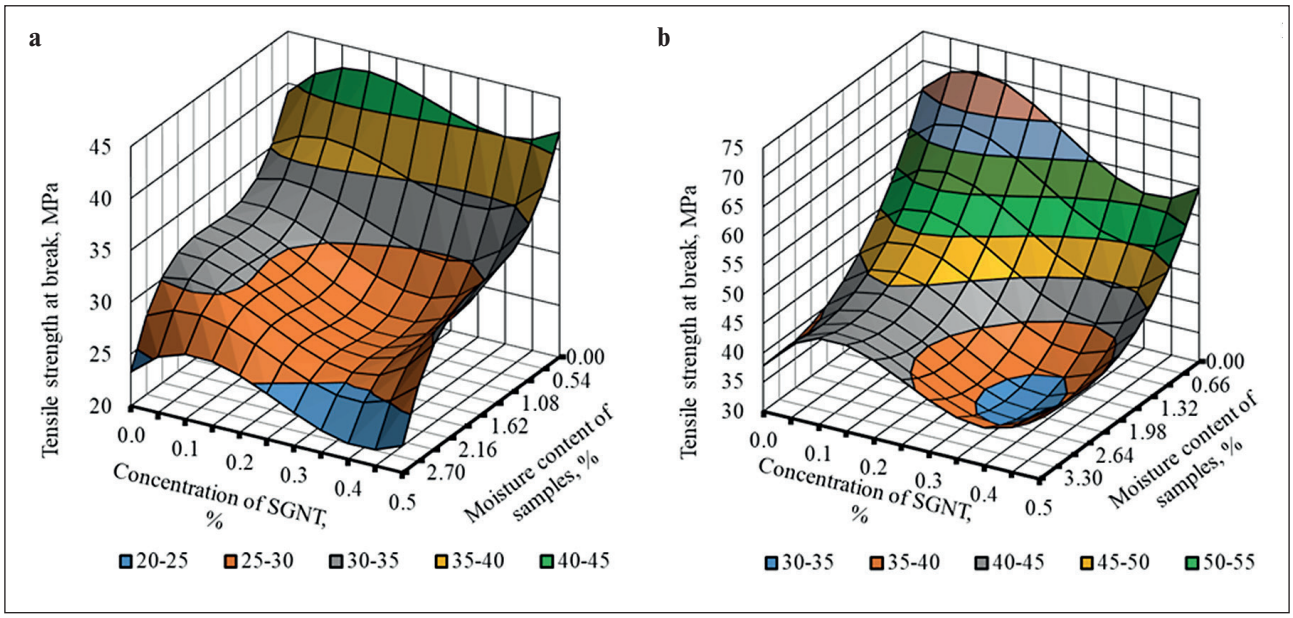


Fig. 6. **Three-dimensional surfaces describing the change in tensile strength at break of epoxy polymers** (a – Etal-247/Etal-45M; b – Etal-247/Etal-1472) **depending on the SGNT concentration and the average moisture content of the specimen series**

concentrations (⩽0.1% by mass) of TUBALL MATRIX M201 has been proven effective. The use of carbon nanotubes in the form of masterbatches as a nanomodifier provides their uniform distribution over the epoxy polymer volume without involving additional process techniques, including widespread ultrasonic treatment that leads to the curing process intensification and, as a result, a decrease in the viability of mixtures.

Different moisture content levels ("without conditioning", "moisture-saturated" and "dried") were found to significantly affect the properties of nanomodified epoxy polymers. A mathematical model has been developed to predict the elastic and strength properties of epoxy polymers based on Etal-247 epoxy resin as a function of the SGNT concentration and specimen moisture content.

REFERENCES

1. Rakov E.G. Chemistry and application of carbon nanotubes; Uspekhi Chem. 2001; 70 (10):934–973.
2. Puglia D., Valentini L., Kenny J.M. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and raman spectroscopy; J. of Applied Polymer Science. 2003; 88:452–458.
3. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J.M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy; Carbon. 2004; 42:323–329.
4. Wu J., Chung D.D.L. Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy; Carbon. 2004; 42:3003–3042.
5. Zhou T., Wangand X., Wang T. Cure reaction of multi-walled carbon nanotubes/ diglycidyl ether of bisphenol A/2-ethyl-4- methylimidazole (MWCNTs/DGEBA/ EMI-2,4) nanocomposites: effect of carboxylic functionalization of MWCNTs; Polymer International. 2009; 58: 445–452.
6. Badamshina E.R., Gafurova M.P., Estrin Ya.I. Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymer composites with their participation; Uspekhi Chem. 2010; 79(11):1027–1063.
7. Irzhak V.I. Epoxy composite materials with carbon nanotubes; Uspekhi khimii. 2011;80(8):821–840.
8. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Popkov O.V., Solov'yanchik L.V. Promising technologies for producing functional materials for structural purposes based on nanocomposites with CNTs (review); Proceedings of VIAM: electronic scientific and technical journal. 2016; 3. Article 07.
9. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects for the use of carbon-containing nanoparticles in binders for polymer composite materials; Russian nanotechnologies. 2013; 8(3):28–46.

10. Simonov-Emelyanov I.D., Pykhtin A.A., Mikhalchenko K.A. Influence of the size of nanoparticles and their agglomerates on the physicomechanical properties of epoxy nanocomposites; Russian nanotechnologies. 2018;7-8:24–29.
11. Khozin V.G. Strengthening of epoxy polymers. Kazan: Publishing House PIK "Pechat House"; 2004.
12. Khozin V.G., Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A. Modification of construction polymers (polyvinyl chloride and epoxy) with single-walled carbon nanotubes; Construction materials. 2017;1-2:55–61.
13. Lesovik V.S., Strokova V.V. On the development of the scientific direction "Nanosystems in construction materials science"; Construction materials. 2006; 9. Science. 8:18–20.
14. Figovsky O.L., Beilin D.A., Ponomarev A.N. Advances in the application of nanotechnology in building materials; Nanotechnology in construction: scientific online journal. 2012; 4(3):6–21.
15. Nizina T.A., Kislyakov P.A. Optimization of properties of epoxy composites modified with nanoparticles; Construction materials. 2009;9:78–80.
16. Kislyakov P.A., Nizina T.A. Nanomodified epoxy composites for construction purposes / Advanced materials. 2010;9:113–116.
17. Khozin V.G., Starovoytova I.A., Maisuradze N.V., Zykova E.S., Khalikova R.A., Korzhenko A.A., Trineeva V.V., Yakovlev G.I. Nanomodification of polymer binders for structural composites; Construction materials. 2013;2:4–10.
18. Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G. Study of polyvinyl chloride composites with carbon nanotubes; Nanotechnology in construction: Scientific online journal. 2011;3:13–24.
19. Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. General concentration pattern of effects of nanomodification of building materials; Construction materials. 2015;2:25–33.
20. Nizina T.A. Protective and decorative coatings based on epoxy and acrylic binders. Saransk: Publishing house of the Mordov. University; 2007
21. Selyaev V.P. Polymer coatings for concrete and reinforced concrete structures / V.P. Selyaev, Yu.M. Bazhenov, Yu.A. Sokolova, V.V. Tsyganov, T.A. Nizina. – Saransk: Publishing house of SVMO; 2010.
22. Polymer concretes: monograph / V.P. Selyaev, Yu.G. Ivaschenko, T.A. Nizina. – Saransk: Publishing house of the Mordov. University; 2016.
23. Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R. Climatic resistance of epoxy polymers in a temperate continental climate: monograph. – Saransk: Publishing house of the Mordov. University; 2020.
24. Abdrahmanova L.A., Burnashev A.I., Nizamov R.K., Khozin V.G. Nanomodifified wood-polymer composites on the basis of polyvinylchloride; The III International Conference NTC-2011 «Nano-technology for eco-friendly and durable construction. Cairo. 2011:23–27.
25. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Korzhenko A.A., Khalikova R.A., Zykova E.S. Structure formation in organo-inorganic binders modified with multi-walled carbon nanotube concentrates; Construction materials. 2014;1–2:12–20.
26. Du H., Bai J., Cheng Y-M; J. eXPRESS Polymer Letters. 2007 ; 1;5:253–273.
27. Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Mansurova I.A., Minakov V.T., Anoshkin I.V. On the mechanism of reinforcement of epoxy resins with carbon nanotubes; All materials. Encyclopedic reference book. 2012;4:7–11.
28. Kahramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S. et al. Nanostructured composites and polymer materials science; Plastic masses. 2016;1-2:49–57.
29. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications. M.: Nauka; 2009.
30. Rakov E.G. Production of thin carbon nanotubes by catalytic pyrolysis on a support; Uspekhi Chem. 2007. Vol. 76;1:3–19.
31. Zhirikova Z.M., Kozlov G.V., Aloev V.Z. Predicting the degree of reinforcement for polymer/carbon nanotubes nanocomposites / Plastics. 2013;7:29–31.
32. Kolerova V. Nanotubes at a low start. OCSiAl is the world's largest manufacturer of graphene single-walled nanotubes. Expert. 2020;9. access mode: https://www.rusnano.com/about/press-centre/media/20200225-expert-ocsial-nanotrubki-na-nizkom-starte.
33. Shadrinov N.V. Study of the influence of carbon nanotubes on the deformation properties of butadiene-nitrile rubber by atomic force microscopy; Collection of reports of the XXII scientific and practical conference "Rubber industry: raw materials, materials, technologies". Moscow. 2017:95–100.
34. Novikovskiy E.A., Ananyeva E.S. Features of the implementation of the technological process of modifying epoxy compounds with carbon nanotubes and ultradisperse particles; Polzunovsky Bulletin. 2016;1:102–107.
35. Kychkin A. Research of influence of carbon nano tubes on elastic-strength properties of epoxy resin / A. Kychkin, E. Anan'eva, A. Kychkin, A. Tuisov; Procedia Structural Integrity : materials of 9th Eurasian Symposium on the Problems of Strength and Resource in low Climatic Temperatures, EURASTRENCOLD-2020. Yakutsk, Russia, September 14–17, 2020. 2020; 30:59–63. https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.12.036. – 0.46

36. Novikovskiy E.A. Modification of epoxy composites with ultradispersed carbon particles of thermal and detonation synthesis. diss. cand. tech. sciences. Barnaul; 2017.

37. "OxyLab" began selling a new masterbatch for epoxy self-leveling floors. – access mode: https://plastinfo.ru/information/news/46061_11.08.2020/.

38. Nizin, D.R., Nizina, T.A., Selyaev, V.P., Klimentyeva, D.A., Kanaeva, N.S. Changes in the moisture content of epoxy polymer samples under natural climatic aging; Climate-2021: Modern approaches to assessing the impact of external factors on materials and complex technical systems. Proceedings of the VI All-Russian Scientific and Technical Conference. Moscow. 2021:41–52.

39. Nizina T.A., Nizin D.R., Kanaeva N.S., Klimentyeva D.A., Porvatova A.A. Influence of humidity state on the kinetics of damage accumulation in the structure of epoxy polymer samples under the action of tensile stresses Expert: theory and practice. 2022;1: 37–45.

40. Startsev V.O., Panin S.V., Startsev O.V. Sorption and diffusion of moisture in polymer composite materials with impact damage Mechanics of composite materials. 2015;6: 1081–1094.

41. Maxwell A.S., Broughton W.R., Dean G., Sims G.D. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials NPL Report DEPC MPR 016. 2005.

42. Nizin D.R. Modeling the effect of moisture content on the performance properties of epoxy polymers taking into account natural climatic aging / D.R. Nizin, T.A. Nizina, V.P. Selyaev, I.P. Spirin Polymer composite materials and production technologies of the new generation: VII All-Russian scientific and technical. conf. Moscow, 11/24/2023. NRC "Kurchatov Institute"; VIAM. 2023:171–194.

43. Nizin D.R. Analysis of the influence of climatic factors on changes in the physical and mechanical characteristics of polymeric materials taking into account their moisture content / D.R. Nizin, T.A. Nizina, V.P. Selyaev, I.P. Spirin Modern energy-saving thermal technologies (drying and thermal processes) SETMT-2023: collection of scientific papers of the eighth int. scientific-practical. conf., Moscow. 2023:275–279.

44. Nizin D.R., Nizina T.A., Maryanova A.V., Mironov E.B. Moisture absorption of 3D-printed PETG plastic samples; Bulletin of MGSU. 2023; 18(7):1078–1088. https://doi.org/10.22227/1997-0935.2023.7

45. Startsev, V.O., Plotnikov, V.I., Antipov, Yu.V. Reversible effects of moisture influence in determining the mechanical properties of PCM under climatic influences; Proceedings of VIAM. 2018;5:110–118.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Dmitry R. Nizin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Building Structures, National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev, Saransk, Russia, nizindi@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-8762-5369

Tatyana A. Nizina – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Professor, Department of Building Structures, National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev, Saransk, Russia, nizinata@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-2328-6238

Ilya P. Spirin – Postgraduate student of the Department of Building Structures, engineer of the research laboratory of ecological and meteorological monitoring, construction technologies and expertise, National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev, Saransk, Russia, spirinil2000@yandex.ru, https://orcid.org/0009-0008-5728-8814

Igor A. Chibulaev – Postgraduate student of the Department of Building Structures, National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev, Saransk, Russia, chibulaev98@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-7394-7353

Nikolay A. Pivkin – Master student of the Institute of Architecture and Construction, National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev, Saransk, Russia, 5927401@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-6804-5654

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Dmitry R. Nizin– development of the research plan and methodology; literature review; analysis of results; preparation of final conclusions.

Tatyana A. Nizina – scientific consulting; analysis of research results; preparation of final conclusions.

Ilya P. Spirin – preparation of samples; collection and systematization of experimental data; preparation of reports.

Igor A. Chibulaev – preparation of samples; collection and systematization of experimental data; preparation of reports.

Nikolay A. Pivkin – preparation of samples; collection and systematization of experimental data; preparation of reports.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 22.10.2024; approved after reviewing 29.11.2024; accepted for publication 03.12.2024.

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Научная статья
УДК 691.175.5/.8:678
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-499-509

CC BY 4.0

Влияние концентрации наномодификаторов и влагосодержания образцов на изменение свойств эпоксидных полимеров

Дмитрий Рудольфович Низин*, Татьяна Анатольевна Низина, Илья Петрович Спирин, Игорь Александрович Чибулаев, Николай Андреевич Пивкин

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия

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

АННОТАЦИЯ

Введение. Наномодификация представляет собой один из наиболее эффективных способов повышения эксплуатационных свойств композиционных материалов, в том числе на полимерной основе. В качестве нанообъектов исследуется достаточно широкий спектр материалов от природных до искусственно созданных. При этом наибольший интерес с точки зрения комплексного повышения эксплуатационных характеристик материалов представляют углеродные наноструктуры (фуллерены, графен, углеродные нанотрубки). Использование углеродных нанотрубок для модификации строительных материалов различного функционального назначения даже в малой (менее 1% по массе) и ультрамалой (менее 0,1% по массе) концентрации позволяет достичь существенного улучшения целого ряда показателей. При этом существуют технологические трудности, связанные с необходимостью гомогенизации смесей, требующей применения ультразвуковой обработки и других приемов. Новый подход к применению наномодификаторов, в том числе однослойных графеновых нанотрубок, появился после запуска в 2020 году компанией OCSiAl новой установки по их синтезу, а также введения их в состав полимерных смесей в виде мастербатчей, представляющих собой концентраты нанотрубок. **Методы и материалы.** В данном исследовании использовался мастербатч на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL MATRIX M201 производства ООО «ОКСИиАЛ.ру». Полимеры изготавливались на основе низковязкой эпоксидной смолы Этал-247 и двух отвердителей производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» – Этал-45М и Этал-1472. Испытания на растяжение проводились с помощью разрывной машины серии AGS–X с программным обеспечением TRAPEZIUM X при температуре 23±2 °C и относительной влажности воздуха 50±5% на образцах-восьмерках (ГОСТ 11262-2017). Прочностные и деформативные характеристики полимеров определяли в трех различных влажностных состояниях – равновесно-влажностном, высушенном и влагонасыщенном. **Результаты и обсуждение.** Выявлено изменение пределов прочности и относительных удлинений при растяжении и разрыве, модуля упругости при растяжении в зависимости от концентрации ОГНТ и влажностного состояния исследуемых полимеров (серии «без кондиционирования», «влагонасыщенные», «высушенные»). Разработаны математические модели, позволяющие оценить влияние наномодификатора и влагосодержания на изменение свойств исследуемых полимеров. Выявлены оптимальные концентрации вводимого наномодификатора для повышения упруго-прочностных характеристик эпоксидных полимеров. **Заключение.** Выявлена перспективность использования мастербатчей на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL MATRIX M201 для улучшения свойств эпоксидных полимеров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полимерные материалы, эпоксидные смолы, отвердители, наномодификаторы, мастербатчи, углеродные нанотрубки, прочность при растяжении, относительное удлинение, модуль упругости, влагосодержание.

БЛАГОДАРНОСТИ: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00298, https://rscf.ru/project/24-79-00298/.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:
Низин Д.Р., Низина Т.А., Спирин И.П., Чибулаев И.А., Пивкин Н.А. Влияние концентрации наномодификаторов и влагосодержания образцов на изменение свойств эпоксидных полимеров // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 6. С. 499–509. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-499-509. – EDN: QGYFFZ.

© Низин Д.Р., Низина Т.А., Спирин И.П., Чибулаев И.А., Пивкин Н.А., 2024

ВВЕДЕНИЕ

Наномодификация представляет собой один из наиболее эффективных способов повышения эксплуатационных свойств композиционных материалов, в том числе на полимерной основе [1–9]. В качестве нанообъектов исследуется достаточно широкий спектр материалов от природных до искусственно созданных. При этом в последнее время наибольшее внимание направлено на изучение фуллеренов, графена и углеродных нанотрубок (УНТ), выступающих в качестве как самостоятельных объектов исследования, так и перспективных модификаторов других материалов.

Благодаря высокой удельной поверхности наноразмерные частицы оказывают значительное влияние на формирование структуры материала, воздействуя на весь комплекс технологических и эксплуатационных характеристик [9–10]. Установлено [2, 3, 5], что присутствие УНТ существенно влияет и на кинетику протекания химических реакций, сдвигая максимум тепловыделения в сторону более низких температур; величина интегрального теплового эффекта также, как правило, снижается [9]. Также в большинстве случаев для использования УНТ необходимо дополнительное ультразвуковое воздействие, оказывающее существенное влияние на кинетику отверждения, термические и физико-механические характеристики полимерных материалов [9, 11] и требующее особого внимания к его интенсивности, длительности и другим параметрам, что особенно важно при промышленном производстве. При этом в большинстве научных исследований приводятся однозначные выводы о целесообразности активного внедрения УНТ для повышения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ) с целью придания им необходимых функциональных свойств.

Высоким потенциалом также обладает использование наноразмерных частиц для модификации полимеров строительного назначения [12–19]. Это обусловлено возможностью достижения существенного повышения эксплуатационных свойств ПКМ при малых (0,1–1%) и ультрамалых (менее 0,1%) концентрациях наночастиц, что также свидетельствует об экономической целесообразности данного способа модификации. Наибольшее распространение в строительной отрасли получили поливинилхлорид, используемый при производстве широкого перечня погонажных изделий, кровельных материалов и т.д., а также композиты на основе эпоксидных полимеров, применяемые в качестве защитно-декоративных покрытий и при изготовлении высокопрочных армированных пластиков конструкционного назначения [12, 20–23].

Введение в состав полимерных связующих оптимальных концентраций как однослойных, так и многослойных нанотрубок приводит к существенному улучшению эксплуатационных показателей [8, 12, 14–16, 19, 24, 25]. В ряде работ [6, 12] отмечается противоречивость экспериментальных данных, полученных при модификации эпоксидных смол УНТ, как по скорости отверждения, так и по механическим свойствам. Главными условиями эффективной модификации полимерных связующих УНТ, выделяемыми практически во всех работах, являются [26, 27]:

– равномерное распределение УНТ по объему матрицы;
– обеспечение высокой адгезии поверхности УНТ к полимерной матрице;
– ориентация УНТ в направлении действия нагрузки.

При этом многими исследователями отмечается, что наряду с армирующим действием введение углеродных нанотрубок позволяет влиять на процесс отверждения и формирования структуры полимерной матрицы. В условиях, недостаточных для полного отверждения полимерной матрицы (недостаток отвердителя, низкая температура), наличие в системе исходных или функционализированных УНТ позволяет достичь более высокой степени отверждения, а следовательно, получить более совершенную сетчатую структуру, чем для немодифицированного состава и, как следствие, более высокие эксплуатационные показатели (модуль упругости, деформацию при разрыве, температуру стеклования и др.) [27].

Несмотря на активный интерес к углеродным нанотрубкам со стороны производителей ПКМ, на сегодняшний день существует множество вопросов, препятствующих их повсеместному промышленному использованию. В первую очередь, это связано со сложностью внедрения в производственный процесс технологий, обеспечивающих диспергирование и равномерное распределение УНТ в объеме полимерной матрицы [28]. Известно [10, 29], что при использовании наномодификаторов различных видов для наполнения полимерных материалов происходит агрегация наночастиц. При этом УНТ и другие нановолокна, как правило, поступают в виде перепутанных «пучков», что делает их диспергирование традиционными способами крайне затруднительным [30, 31].

До недавнего времени наиболее широкое применение в строительной отрасли связывали с использованием многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), что обуславливалось значительно меньшей себестоимостью их производства по сравнению с однослойными. Запуск в 2020 году компанией OCSiAl новой установки по синтезу однослойных графеновых нанотрубок (ОГНТ) высокого качества мощностью

50 тонн в год [32] может уже в ближайшие годы изменить приоритеты при выборе между МУНТ и ОГНТ в качестве модифицирующей добавки, в т.ч. в реальной практике строительства. Графеновые нанотрубки компании OCSiAL выпускаются в виде концентрированных суспензий (т.н. мастербатчей), что также позволяет существенно упростить их введение в состав композиционных материалов, с учетом необходимой диспергации и без существенного изменения существующих технологических линий. На сегодняшний день в научной литературе представлено крайне мало исследований полимерных материалов, в т.ч. на основе эпоксидных связующих, модифицированных ОГНТ в составе мастербатчей производства OCSiAL [33–35]. Согласно результатам, представленным в работах [34, 36], данный вид нанотрубок выступает в качестве ускорителя процесса отверждения полимеров на основе эпоксидно-диановой смолы DER-330 и отвердителя DEH-24. Однако при этом наблюдается существенное повышение динамической вязкости во всем диапазоне измеряемых температур при содержании ОГНТ свыше 0,055% по массе, что объясняется авторами как следствие образования на поверхности нанотрубок ориентированных слоёв макромолекул полимера, а также их большим аспектным соотношением.

В августе 2020 года проектной компанией «ОксиЛаб» (Ленинградская область, г. Гатчина) начаты продажи мастербатча Carbix Epoxy, предназначенного для эпоксидных наливных покрытий пола [37], что открывает дополнительные возможности для использования ОГНТ в составах полимерных покрытий. Очевидно, что исследования и разработки наномодифицированных мастербатчами полимерных составов в ближайшие годы будут продолжаться достаточно высокими темпами, что потребует интенсификации исследований по оценке их свойств, а также долговечности и стойкости разрабатываемых на их основе композитов к действию различных эксплуатационных факторов.

Известно, что полимеры обладают высокой чувствительностью к влиянию концентраций влаги в их структуре [38–44]. Сорбируемая полимерными композитами влага активирует процессы структурной релаксации, оказывает частично обратимое пластифицирующее воздействие, а также участвует в реакциях гидролиза и доотверждения [45]. В данной работе была поставлена задача исследования влияния влагосодержания наномодифицированных полимеров, в том числе в их предельных равновесно-влажностных состояниях (высушенном и влагонасыщенном), что крайне важно для понимания работы разрабатываемых полимеров в натурных климатических условиях, в том числе с учетом выявления обратимого и необратимого изменения свойств.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве объектов исследования выступали образцы полимерных материалов на основе эпоксидной смолы Этал-247 и двух отвердителей производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» – Этал-45М и Этал-1472. Эпоксидная смола Этал-247 (ТУ 2257-247-18826195-07) представляет собой низковязкую модифицированную смолу с вязкостью по Брукфильду при 25 °С 650÷750 СПз. Массовая доля эпоксидных групп для Этал-247 составляет не менее 21,4÷22,8%. Этал-1472 представляет собой отвердитель аминного типа; Этал-45М – смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов, модифицированную салициловой кислотой.

Полимерные смеси модифицировались концентратом на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL MATRIX M201 (ТУ 20.59.59-006-72254670-2018) производства ООО «ОКСИиАЛ.ру», представляющим собой смесь 2,3-эпоксипропилнеодеканоата и углеродных трубок в соотношении 90:10% по массе. Концентрация вводимого мастербатча составляла 0,05; 0,1; 0,3 и 0,5% от массы полимерного связующего. При перемешивании использовалась верхнеприводная мешалка SH-II-6C с диспергирующей насадкой в виде фрезы; скорость перемешивания – 2500 оборотов в минуту; длительность перемешивания – 20 минут.

Для определения упруго-прочностных показателей исследуемых полимеров изготавливались образцы-восьмерки по требованиям ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» (тип 2). Испытания образцов на растяжение проводились с помощью разрывной машины серии AGS–X с программным обеспечением TRAPEZIUM X при температуре 23±2 °С и относительной влажности воздуха 50±5%. Прочностные и деформативные характеристики полимеров определяли в трех различных влажностных состояниях: равновесно-влажностном, высушенном и влагонасыщенном. Сушка образцов осуществлялась при температуре 60±2 °С, увлажнение – в эксикаторах над водой при температуре 23±2 °С в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния». Параллельно для каждой серии образцов испытывалось не менее 10 образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые изменения предела прочности и модуля упругости наномодифицированных эпоксидных полимеров в зависимости от ОГНТ и влажностного состояния серий образцов приведены на рис. 1 и 2. Для удобства визуального представления графики

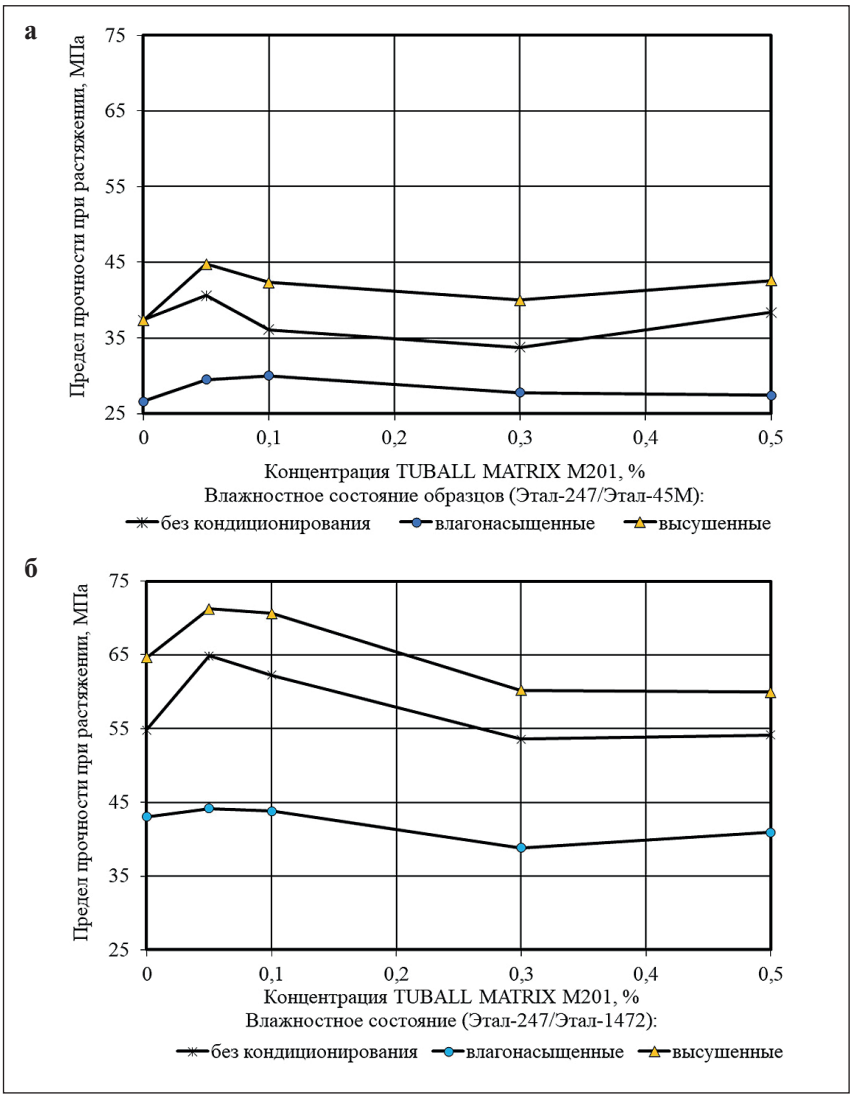


Рис. 1. **Изменение предела прочности при растяжении эпоксидных полимеров** (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) **в зависимости от концентрации ОГНТ и влажностного состояния серий образцов**

построены в одном диапазоне упруго-прочностных показателей. Гистограммы изменения массы образцов в процессе влагонасыщения и сушки представлены на рис. 3. Числовые значения влагосодержания различных серий образцов исследуемых полимеров, а также предела прочности при разрыве и относительных удлинений при растяжении и разрыве приведены в табл. 1.

Установлено (рис. 1, 2; табл. 1), что использование отвердителя Этал-1472 позволяет получать эпоксидные полимеры на основе смолы Этал-247 с комплексом более высоких показателей, чем для Этал-45М. В частности, предел прочности, относительное удлинение и модуль упругости при растяжении для полимера состава Этал-247/Этал-1472 превышает аналогичные показатели для Этал-247/Этал-45М, соответственно, в 1,5, 1,6 и 1,3 раз (серии «без кондиционирования»). Данный эффект немного повышается (до 1,6÷1,7, 1,7 и 1,4÷1,5 раз) для серий «влагонасыщенные» и «высушенные». При этом предел прочности при разрыве полимера, отверждаемого Этал-1472, в зависимости от влажностного состояния превышает показатель при использовании отвердителя Этал-45М для серий «без кондиционирования», «влагонасыщенные» и «высушенные» на, соответственно, 30, 9 и 15%. Наибольшее повышение относительного удлинения при разрыве наблюдается для влагонасыщенных образцов – 1,2 раза. Для серии «высушенные» данный показатель для полимера Этал-247/Этал-45М превышает относительное удлинение при разрыве полимера Этал-247/Этал-1472 на 15%.

Наномодифицирование полимерных связующих различными (0,05; 0,1; 0,3 и 0,5% по массе)

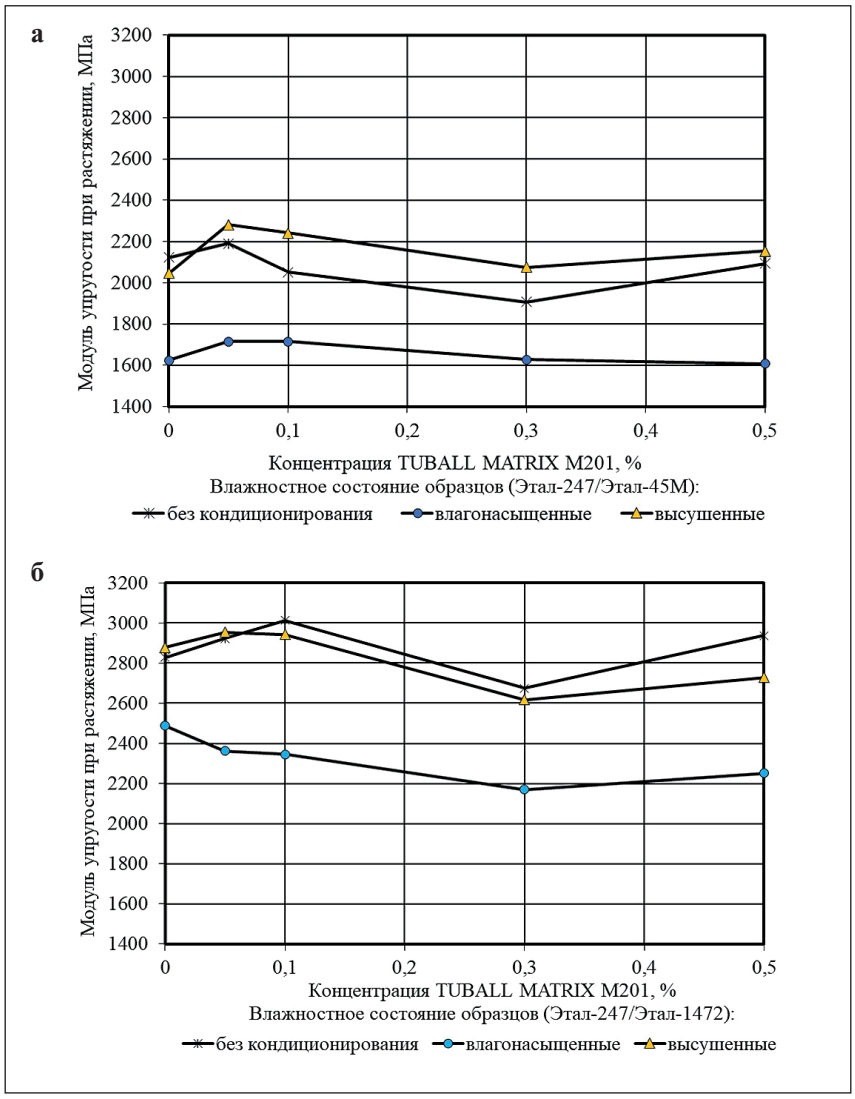


Рис. 2. **Изменение модуля упругости при растяжении эпоксидных полимеров** (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) **в зависимости от концентрации ОГНТ и влажностного состояния серий образцов**

концентрациями мастербатча TUBALL MATRIX M201 позволяет повысить (рис. 1) предел прочности при растяжении контрольных составов (серия «без кондиционирования») на 9% (Этал-247/Этал-45М) и 18% (Этал-247/Этал-1472), причем наибольшие уровни повышения прочных показателей достигнуты при минимальном уровне вводимых ОГНТ – 0,05% по массе. Удаление из структуры полимерных образцов свободной влаги для всех исследуемых полимеров приводит к повышению прочностных показателей для всех наномодифицированных составов, влагонасыщение – к снижению. В целом, отношение пределов прочности при растяжении в граничных состояниях («высушенные» к «влагонасыщенные») варьируется от 1,4 до 1,6 раз для полимера Этал-247/Этал-45М; от 1,5 до 1,6 раз для Этал-247/Этал-1472. Уровни разброса предела прочности при разрыве в зависимости от влажностного состояния также варьируются в тех же интервалах. Разброс модуля упругости при растяжении для граничных влажностных состояний достигает, соответственно, 26÷34 и 16÷25% для составов, отверждаемых Этал-45М и Этал-1472.

Учитывая определенное варьирование как исходного (серия «без кондиционирования») влажностного состояния полимеров (см. табл. 1), так и изменение влагосодержания в процессе влагонасыщения и сушки до постоянной массы (рис. 3), была проведена математическая обработка результатов с целью получения полиномиальных зависимостей, позволяющих описать изменение свойств полимеров в зависимости от концентрации нанодобавки и влажностного состояния серий образцов. Для этого для каждого состава был синтезирован план

Таблица 1

Изменение упруго-прочностных показателей наномодифицированных эпоксидных полимеров в зависимости от концентрации ОГНТ и влажностного состояния серий образцов*

Исследуемый показатель	Концентрация ОГНТ, % по массе				
	0	0,05	0,1	0,3	0,5
серии «без кондиционирования»					
Предел прочности при разрыве, МПа	32,9 53,1	38,0 64,3	33,1 60,5	31,0 53,6	37,2 52,9
Относительное удлинение при растяжении, %	3,30 4,28	4,32 5,43	3,51 4,59	3,98 3,99	3,94 3,85
Относительное удлинение при разрыве, %	5,08 5,50	6,27 5,96	6,62 5,42	5,74 3,99	5,10 4,09
Влагосодержание, % по массе	0,786 0,684	0,207 0,289	0,495 0,351	0,442 0,382	0,258 0,369
серии «влагонасыщенные»					
Предел прочности при разрыве, МПа	23,1 38,9	28,3 43,1	29,6 43,4	27,2 38,8	27,1 40,9
Относительное удлинение при растяжении, %	2,96 3,23	3,61 4,39	3,48 4,37	3,71 3,94	3,57 4,06
Относительное удлинение при разрыве, %	5,69 6,84	5,23 6,17	4,14 5,12	4,64 3,95	4,44 4,10
Влагосодержание, % по массе	2,723 2,242	2,396 3,110	2,166 3,139	2,276 3,316	2,397 3,107
серии «высушенное»					
Предел прочности при разрыве, МПа	36,9 63,5	44,6 71,1	42,3 70,5	40,0 60,2	42,6 59,9
Относительное удлинение при растяжении, %	4,16 4,80	4,83 6,40	4,32 5,61	4,63 4,84	5,06 4,23
Относительное удлинение при разрыве, %	6,33 5,48	5,40 6,59	4,32 5,71	4,72 4,84	5,61 4,23
Влагосодержание, % по массе	~ 0 ~ 0	~ 0 ~ 0	~ 0 ~ 0	~ 0 ~ 0	~ 0 ~ 0

* в числителе значения для полимера Этал-247/Этал-45М, в знаменателе – для полимера Этал-247/Этал-1472

и рассчитаны уровни варьирования (табл. 2). Отличия в числовых значениях влагосодержания (x_2) объясняются различными уровнями достигнутого влагосодержания исследуемых полимеров серий «влагонасыщенные».

Для повышения уровня достоверности математических моделей был использован полином третьей степени:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{1122} \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + b_{111} \cdot x_1^3 + b_{222} \cdot x_2^3, \quad (1)$$

где x_1 – концентрация ОГНТ, код. знач.; x_2 – уровень влагосодержания, код. знач.

Трехмерные поверхности, позволяющие наглядно проследить влияние различных уровней влагосодержания полимеров на эффективность их наномодификации, представлены на рис. 4–6. Выявлено, что максимальные уровни предела прочности и модуля упругости при растяжении, а также предела прочности при разрыве для полимера Этал-247/Этал-1472 достигаются для концентраций ОГНТ 0,05÷0,1% по массе.

Дальнейшее повышение расхода наномодификатора до 0,3% приводит к снижению вышеуказанных прочностных показателей, что свидетельствует об отсутствии целесообразности введения ОГНТ выше 0,1% от массы связующего. Подобная картина, хотя

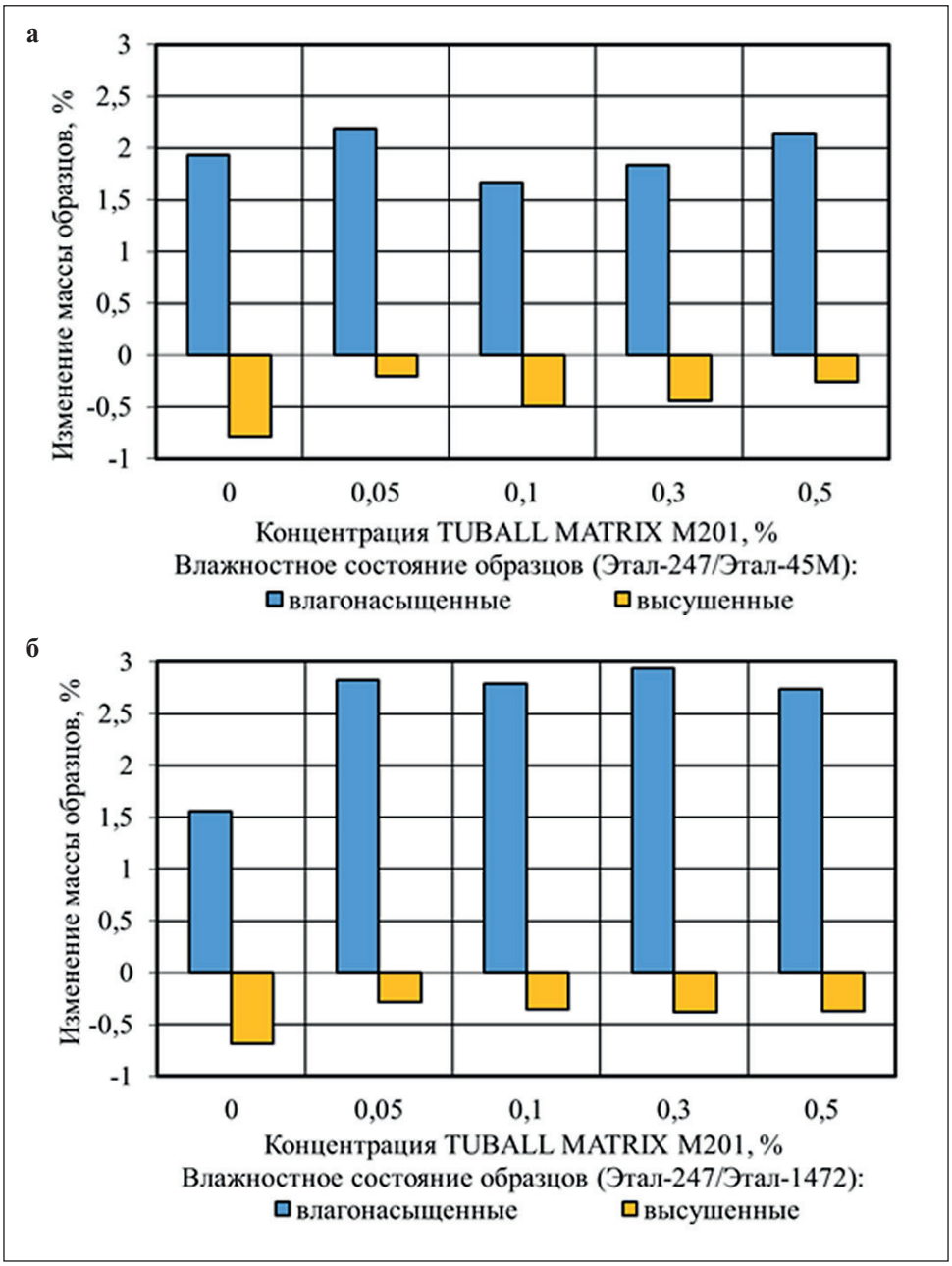


Рис. 3. **Изменение средней массы серий образцов наномодифицированных полимеров при их влагонасыщении и сушке до постоянной массы (по ГОСТ 56762):** а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472

Таблица 2
Уровни варьирования исследуемых факторов*

Исследуемый полимер	Варьируемые факторы		Уровни варьирования		
			–1	0	+1
Этал-247/Этал-45М	x_1	Концентрация ОГНТ, % по массе	0	0,25	0,5
	x_2	Уровень влагосодержания, %	0	1,35	1,35
Этал-247/Этал-1472	x_1	Концентрация ОГНТ, % по массе	0	0,25	0,5
	x_2	Уровень влагосодержания, %	0	1,65	1,65

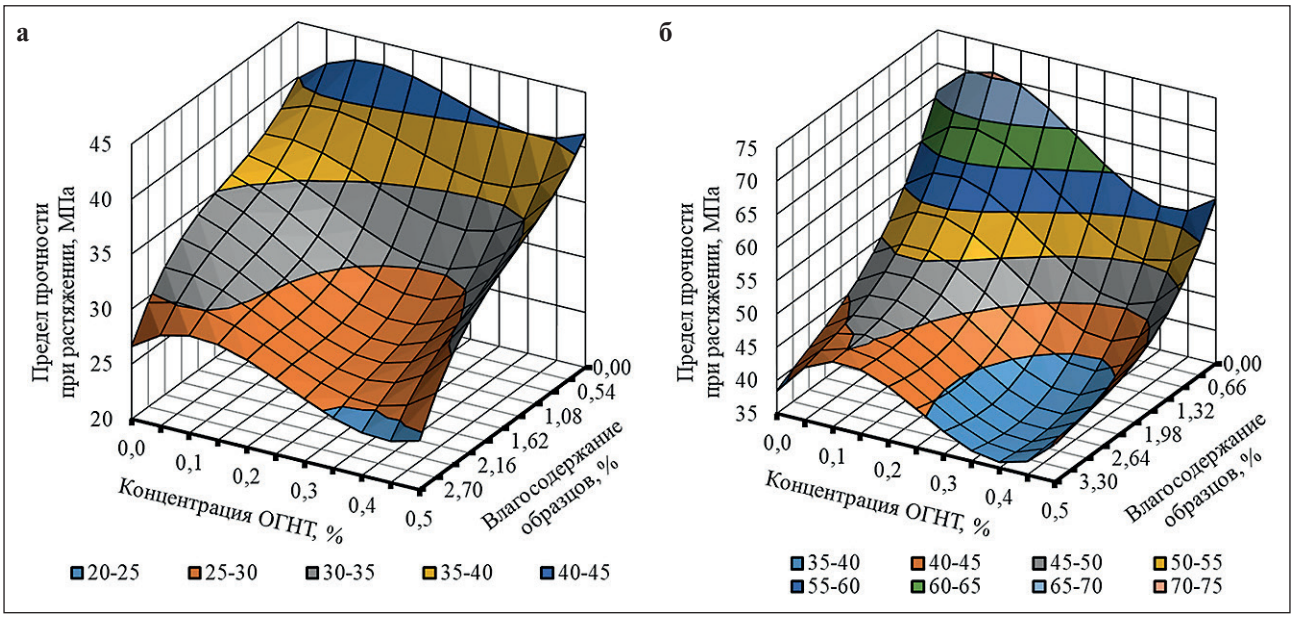


Рис. 4. **Трехмерные поверхности, описывающие изменение предела прочности при растяжении эпоксидных полимеров** (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) **в зависимости от концентрации ОГНТ и среднего влагосодержания серий образцов**

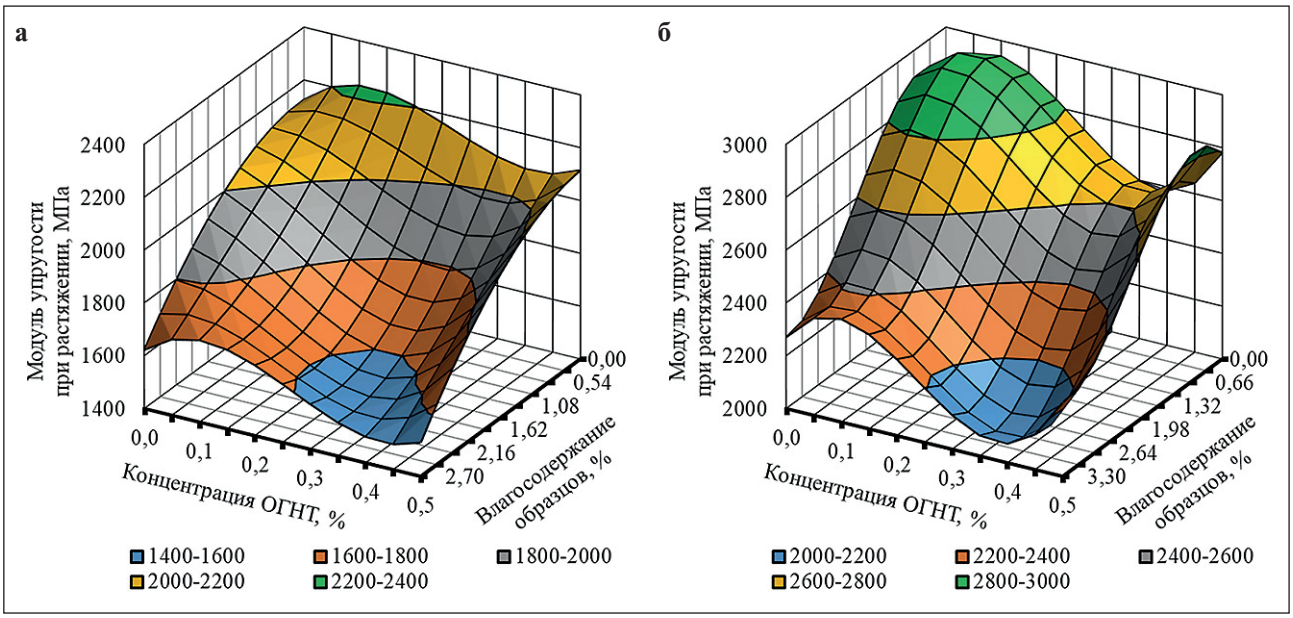


Рис. 5. **Трехмерные поверхности, описывающие изменение модуля упругости при растяжении эпоксидных полимеров** (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) **в зависимости от концентрации ОГНТ и среднего влагосодержания серий образцов**

и менее выраженная, наблюдается для полимера состава Этал-247/Этал-45М.

Для всех видов полученных трехмерных поверхностей видно резкое снижение прочностных показателей с приближением влагосодержания к предельным уровням, достигающим для исследуемых полимеров 1,45÷2,11 раз. Как правило, в условиях реальной эксплуатации полимерные материалы редко находятся длительное время в предельных (влагонасыщенном и высушенном) состояниях. Однако даже формирование «среднего» уровня влагонасыщения, соответствующего для полимеров, отверждаемых Этал-45М (1,35% по массе) и Этал-1472 (1,65%), может приводить к снижению предела прочности при

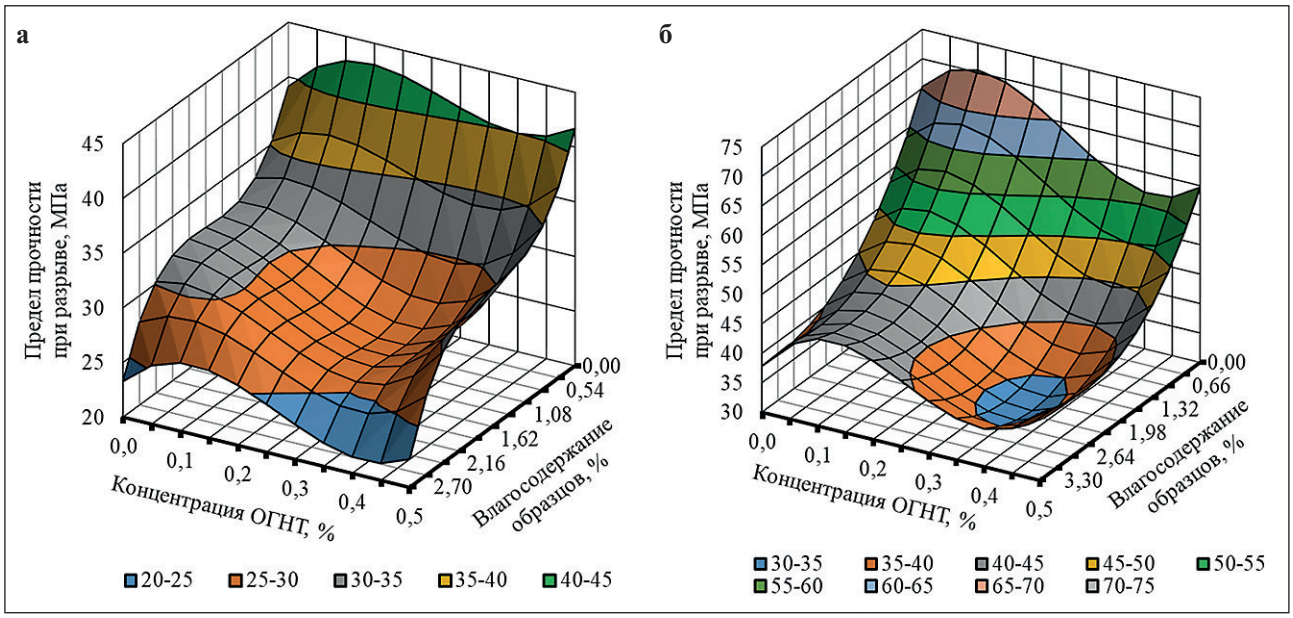


Рис. 6. **Трехмерные поверхности, описывающие изменение предела прочности при разрыве эпоксидных полимеров** (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) **в зависимости от концентрации ОГНТ и среднего влагосодержания серий образцов**

растяжении, соответственно, в 1,14÷1,50 и 1,35–1,57, что необходимо учитывать при проектировании полимерных составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований выявлено влияние концентрации наномодификатора, представляющего собой мастербатч на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL MATRIX M201, на изменение упруго-прочностных свойств полимеров, получаемых на основе низковязкой эпоксидной смолы Этал-247. Использование данной смолы совместно с низковязкими отвердителями Этал-45М и Этал-1472 позволяет существенно повысить технологические показатели получаемых полимерных смесей, что важно при разработке составов защитных покрытий строительных изделий и конструкций. Доказана эффективность наномодифицирования эпоксидных полимеров при введении ультрамалых (0,1% по массе и менее) концентраций TUBALL MATRIX M201. Использование в качестве наномодификатора углеродных нанотрубок в виде мастербатчей позволяет обеспечить их равномерное распределение по объему эпоксидного полимера без применения дополнительных технологических приемов, в том числе широко распространенной ультразвуковой обработки, приводящей к интенсификации процесса отверждения и, как следствие, снижению жизнеспособности смесей.

Установлено влияние различных уровней влагосодержания (серии «без кондиционирования», «влагонасыщенные» и «высушенные») на изменение свойств наномодифицированных эпоксидных полимеров. Разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать упруго-прочностные характеристики эпоксидных полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247 в зависимости от концентрации ОГНТ и влагосодержания образцов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 934–973.
2. Puglia D., Valentini L., Kenny J.M. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and raman spectroscopy; J. of Applied Polymer Science. 2003; 88:452–458.
3. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J.M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy; Carbon. 2004; 42:323–329.
4. Wu J., Chung D.D.L. Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy; Carbon. 2004; 42:3003–3042.

5. Zhou T., Wangand X., Wang T. Cure reaction of multi-walled carbon nanotubes/ diglycidyl ether of bisphenol A/2-ethyl-4-methylimidazole (MWCNTs/DGEBA/ EMI-2,4) nanocomposites: effect of carboxylic functionalization of MWCNTs; Polymer International. 2009; 58: 445–452.
6. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модификация углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027–1063.
7. Иржак В.И. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками // Успехи химии. 2011. № 80(8). С. 821–840.
8. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокомпозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. № 3. Ст. 07.
9. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3. С. 28-46.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Михальченко К.А. Влияние размеров наночастиц и их агломератов на физико-механические свойства эпоксинанокомпозитов // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 2018. № 7–8. С. 24–29.
11. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: изд-во ПИК «Дом печати». 2004. 446 с.
12. Хозин В.Г., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А. Модификация строительных полимеров (поливинлхлорида и эпоксидных) однослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 55–61.
13. Лесовик В.С., Строкова В.В. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // Строительные материалы. 2006. № 9. Наука. № 8. С. 18–20.
14. Фиговский О.Л., Бейлин Д.А., Пономарев А.Н. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах // Нанотехнологии в строительстве. 2012. Т. 4. № 3. С. 6–21.
15. Низина Т.А., Кисляков П.А. Оптимизация свойств эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами // Строительные материалы. 2009. № 9. С. 78–80.
16. Кисляков П.А., Низина Т.А. Наномодифицированные эпоксидные композиты строительного назначения // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 113–116.
17. Хозин В.Г., Старовойтова И.А., Майсурадзе Н.В., Зыкова Е.С., Халикова Р.А., Корженко А.А., Тринеева В.В., Яковлев Г.И. Наномодифицирование полимерных связующих для конструкционных композитов // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 4–10.
18. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Исследование поливинилхлоридных композиций с углеродными нанотрубками // Нанотехнологии в строительстве. 2011. № 3. С. 13–24.
19. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 25–33.
20. Низина Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. 258 с.
21. Селяев В.П. Полимерные покрытия для бетонных и железобетонных конструкций / В.П. Селяев, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова, В.В. Цыганов, Т.А. Низина. Саранск: Изд-во СВМО, 2010. 224 с.
22. Полимербетоны: монография / В.П. Селяев, Ю.Г. Иващенко, Т.А. Низина. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2016. 284 с.
23. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате: монография. Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та, 2020. 188 с.
24. Abdrahmanova L.A., Burnashev A.I., Nizamov R.K., Khozin V.G. Nanomodifiified wood-polymer composites on the basis of polyvinylchloride; The III International Conference NTC-2011 «Nano-technology for eco-friendly and durable construction. Cairo. 2011:23–27.
25. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Корженко А.А., Халикова Р.А., Зыкова Е.С. Структурообразование в органонеорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок // Строительные материалы. 2014. № 1–2. С. 12–20.
26. Du H., Bai J., Cheng Y-M; J. eXPRESS Polymer Letters. 2007 ; 1;5:253–273.
27. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Мансурова И.А., Минаков В.Т., Аношкин И.В. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 4. С. 7–11.
28. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С. и др. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пластические массы. 2016. № 1–2. С. 49–57.
29. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
30. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 3–19.
31. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Прогнозирование степени усиления для нанокомпозитов полимер/углеродные нантрубки / Пластические массы. 2013. № 7. С. 29–31.
32. Колерова В. Нанотрубки на низком старте. Компания OCSiAl («Оксиал») – крупнейший в мире производитель графеновых одностенных нанотрубок // Эксперт. 2020. № 9. – режим доступа: https://www.rusnano.com/about/press-centre/media/20200225-expert-ocsial-nanotrubki-na-nizkom-starte.
33. Шадринов Н.В. Исследование влияния углеродных нантрубок на деформационные свойства бутадиен-нитрильной резины методом атомно-силовой микроскопии // Сборник докладов XXII научно-практическая конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». Москва. 2017. С. 95–100.
34. Новиковский Е.А., Ананьева Е.С. Особенности реализации технологического процесса модификации эпоксидных компаундов углеродными нанотрубками и ультрадисперсными частицами // Ползуновский вестник. 2016. № 1. С. 102–107.
35. Kychkin A. Research of influence of carbon nano tubes on elastic-strength properties of epoxy resin / A. Kychkin, E. Anan'eva, A. Kychkin, A. Tuisov; Procedia Structural Integrity : materials of 9th Eurasian Symposium on the Problems of Strength and Resource in low Climatic Temperatures, EURASTRENCOLD-2020. Yakutsk, Russia, September 14–17, 2020. 2020; 30:59–63. https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.12.036. – 0.46

36. Новиковский Е.А. Модификация эпоксидных композиций углеродными ультрадисперсными частицами термического и детонационного синтеза. дисс. канд. техн. наук. Барнаул. 2017. 178 с.
37. «ОксиЛаб» начала продажи нового мастербатча для эпоксидных наливных полов. – режим доступа: https://plastinfo.ru/information/news/46061_11.08.2020/.
38. Низин Д.Р., Низина Т.А., Селяев В.П., Климентьева Д.А., Канаева Н.С. Изменение влагосодержания образцов эпоксидных полимеров в условиях натурного климатического старения // Климат-2021: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции. Москва. 2021. С. 41–52.
39. Низина Т.А., Низин Д.Р., Канаева Н.С., Климентьева Д.А., Порватова А.А. Влияние влажностного состояния на кинетику накопления повреждений в структуре образцов эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений // Эксперт: теория и практика. 2022. № 1. С. 37–45.
40. Старцев В.О., Панин С.В., Старцев О.В. Сорбция и диффузия влаги в полимерных композитных материалах с ударными повреждениями // Механика композитных материалов. 2015. № 6. С. 1081–1094.
41. Maxwell A.S., Broughton W.R., Dean G., Sims G.D. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials NPL Report DEPC MPR 016. 2005.
42. Низин Д.Р. Моделирование влияния влагосодержания на эксплуатационные свойства эпоксидных полимеров с учетом натурного климатического старения / Д.Р. Низин, Т.А. Низина, В.П. Селяев, И.П. Спирин // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: VII Всероссийская научно-техн. конф. Москва, 24.11.2023 г. НИЦ «Курчатовский институт». ВИАМ, 2023. С. 171–194.
43. Низин Д.Р. Анализ влияния климатических факторов на изменение физико-механических характеристик полимерных материалов с учетом их влагосодержания / Д.Р. Низин, Т.А. Низина, В.П. Селяев, И.П. Спирин // Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы) СЭТМТ-2023: сборник научных трудов восьмой межд. научно-практ. конф., Москва, 2023. С. 275–279.
44. Низин Д.Р., Низина Т.А., Марьянова А.В., Миронов Е.Б. Влагопоглощение 3D-печатных образцов PETG-пластика // Вестник МГСУ. 2023. Т. 18. Вып. 7. С. 1078–1088. https://doi.org/10.22227/1997-0935.2023.7
45. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. 2018. № 5. С. 110–118.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Низин Дмитрий Рудольфович – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, nizindi@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-8762-5369

Низина Татьяна Анатольевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, nizinata@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-2328-6238

Спирин Илья Петрович – аспирант кафедры строительных конструкций института архитектуры и строительства, инженер научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, spirinil2000@yandex.ru, https://orcid.org/0009-0008-5728-8814

Чибулаев Игорь Александрович – аспирант кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, chibulaev98@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-7394-7353

Пивкин Николай Андреевич – магистрант института архитектуры и строительства, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, 5927401@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-6804-5654

ВКЛАД АВТОРОВ

Низин Д.Р. – разработка плана и методологии исследования; литературный обзор; анализ результатов; составление итоговых выводов.

Низина Т.А. – научное консультирование; анализ результатов исследования; составление итоговых выводов.

Спирин И.П. – изготовление образцов; сбор и систематизация экспериментальных данных; составление отчетов.

Чибулаев И.А. – изготовление образцов; сбор и систематизация экспериментальных данных; составление отчетов.

Пивкин Н.А. – изготовление образцов; сбор и систематизация экспериментальных данных; составление отчетов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 22.10.2024; одобрена после рецензирования 29.11.2024; принята к публикации 03.12.2024.

TECHNOLOGIES FOR THE PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-510-524

CC BY 4.0

Modeling of the processes of early structure formation and hardening of cement materials with organomineral additives

Oleg V. Tarakanov[1]*, Irina V. Erofeeva[2], Elena A. Belyakova[1], Roman N. Moskvin[1], Yana A. Sanyagina[3], Irina A. Khristoforova[4]

[1] Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia,
[2] National Research Moscow State University of construction, Moscow, Russia
[3] 3D-Concrete, Moscow, Russia
[4] Vladimir State University, Vladimir, Russia

* Corresponding author: e-mail: tarov60@mail.ru

ABSTRACT

Introduction. At present, chemical modifiers are widely used in concrete technology, most of which are complex. The development of the theory and practice of high-strength concrete of the new generation has entailed the development and implementation of complex organomineral additives, which include modern superplasticizers (SP) and finely ground mineral fillers. High-strength concretes are multifunctional concretes that combine, along with high strength, other important properties – high frost resistance, water resistance, elastic-plastic properties, etc. **Materials and research methods.** Achieving high concrete performance is possible through the use of superplasticizers in combination with finely ground microfillers – stone flour, including nanoparticles and dispersed reinforcement. In this article, the main task is to model the development of the microstructure of cement stone with organomineral additives. For this purpose, a model of the development of the microstructure over time was developed taking into account the possible mechanisms of the influence of components on the composition of hydration products and the nature of early structure formation. **Results and discussion.** It is shown that the analysis of structural topology and modeling of the processes of formation of the microstructure of filled cement compositions, carried out together with the analysis of hydration products and hardening kinetics, allow us to predict possible mechanisms of action of complex additives and, in a certain sense, to predict possible scenarios for the development of the microstructure of cement stone, which largely determines the main physical and chemical properties of concrete and its durability. **Conclusion.** Experimental studies have shown that the use of a mixture of microfillers made it possible to achieve a concrete compressive strength of more than 115 MPa on the 28th day of normal hardening, and the insertion of calcium silicate hydrous into the concrete mixture increased the early strength of the hardening composite.

KEYWORDS: structure formation, organomineral additives, microfillers, nanohydrosilicate technologies, crystallization centers, high-strength concretes.

FOR CITATION:
Tarakanov O.V., Erofeeva I.V., Belyakova E.A., Moskvin R.N., Sanyagina Ya.A., Khristoforova I.A. Modeling of the processes of early structure formation and hardening of cement materials with organomineral additives. *Nanotechnology in construction*. 2024; 16 (6): 510–524. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-510-524. – EDN: QQDQLS.

INTRODUCTION

Concrete is one of the most durable artificial building materials availble. Its high performance properties are largely determined by its structure [1–5]. It is known [6–8] that as a result of internal stresses, micro- and macrocracks, and corrosion centers, concrete and reinforced concrete products and structures lose their load-bearing capacity and collapse. Therefore, to model the behavior of concrete and reinforced concrete structures throughout a given period of operation, it is necessary to be able to predict the physical and technical properties of the material, which are largely determined by its micro- and macrostructure. It is known that the nature of the change

© Tarakanov O.V., Erofeeva I.V., Belyakova E.A., Moskvin R.N., Sanyagina Ya.A., Khristoforova I.A., 2024

in the strength ratio over time indicates a different rate of increase in the former: intensively in the early period of concrete hardening (up to 28 days) and more smoothly and slowly after gaining the design strength [6–9]. However, temperature and humidity conditions that change repeatedly during the calendar year cause internal stresses in the porous structure of concrete structures, which is the reason for strength fluctuations, i.e. the occurrence of the so-called "wave-like" nature of changes in the strength of concrete [11–14]. This effect is characterized by the processes of recrystallization and secondary hydration of the components of the matrix of hardened concrete stone. In this case, a change in the continuity and, as a consequence, the density of the composite structure is possible. To prevent the occurrence of these negative processes in the technological line for the manufacture of concrete products for structures operated in difficult climatic conditions, thermal and thermo-humidity treatment, autoclaving, the introduction of nanohydrosilicate components are provided, which allows accelerating the hardening of the concrete mixture [15–20].

Along with the use of the above methods of influencing the rate of strength gain of concrete mixture, various multicomponent modifiers are currently being actively introduced into the concrete formulation, which requires research into the processes of formation of the microstructure of cement stone and concrete [21–26].

In studies [27] it was noted that the hydration products formed in the presence of certain modifying additives directly depend on the nature of these components and their quantity, which is due to various processes occurring in individual and complex systems with the formation of hydrated phases of different basicity and crystal-chemical structure.

The studies of the mechanisms of influence of chemical additives on the processes of hydration and structure formation of cement systems, conducted by the authors [21–23, 28–31], showed that during the formation of the structure of cement materials, adsorption, electrostatic, chemical and other processes occur in the mixture at different rates and intensities, which are not the same at different stages of the system's hardening. In the initial period, the strengthening of the cement stone is associated with the formation of crystallization centers, the growth of crystalline hydrates and the formation of intergrowth contacts; later, the formation of crystalline intergrowths and the formation of a rigid spatial framework occur [28, 32].

In the presence of chemical additives and modifiers, the above interactions are further complicated by the influence of cations and anions of additives, especially complex ones (from the point of view of the conformational structure of superplasticizer molecules, etc.). It is quite difficult to talk about the reproducibility of processes and phenomena occurring in a cement system, the hydration of which occurs even under absolutely identical conditions. In this case, it is possible to talk only about certain tendencies in the hydration development of cement systems and the formation of certain types of structures [25, 33, 34, 35].

The process of formation of the structure of cement stone can be divided into two stages in the first approximation. At the first stage, when the system is in a ductile state, coagulation contacts are formed and adsorption-solvate layers are formed around the cement particles and filler, the thickness of which depends on the dispersion and charge state of the particles. At the second stage, the system acquires structural strength, and pseudo-crystallization and crystallization contacts are formed between the particles due to the formation and growth of crystals in the diffuse flow.

In the early stages of cement hydration, solid solutions of interstitial hydrosilicate and hydroaluminate phases are formed in the system [36]. In this case, the closeness of the parameters of the crystal lattices and the sizes of the atoms of the components, the parameters of which should not differ by more than 15%, are of great importance. During subsequent hydration, decomposition of solid solutions may occur due to a sufficiently large difference in the sizes of silicon, calcium, oxygen and hydrogen atoms, as well as in the presence of heterogeneities in concentrations and impurity atoms in the solid solutions.

At the early stage of hardening, contacts between the particles of the binder and microfiller are formed due to the formation of hydrates of the AFm- and Aft-phases on the surface of the binder particles, as well as in the voids and cavities. At a later stage, a gel-like product of C–S–H and plate-like crystals of lime are formed between the particles and fibers of the hydroaluminates. Impurity ions present in the liquid phase of cement systems distort the structure of the hydrate phases and disrupt the normal order of their formation. For example, most electrolytes and plasticizing additives stabilize metastable calcium hydroaluminates due to the polarization of interlayer water. Subsequently, in the formed structure of the composite, recrystallization of AFm- and AFt-phase hydrates may occur with the release of interlayer water, which may contribute to the occurrence of internal stresses and the occurrence of secondary hydration processes, which leads to the loosening of the structure consisting of C–S–H products reinforced with AFm- and AFt-phase hydrates.

Thus, the density of the most thermodynamically stable phase C_3AH_6 is 2530 kg/m^3, and the densities of the metastable phases C_2AH_8 are 1950 kg/m^3 and CAH_{10} are 1730 kg/m^3. Recrystallization of hydroaluminate phases occurring in the forming hydrosilicate structures can lead to a decrease in the strength of cement materials during the hardening process. Similar phenomena were noted in our studies of the strength of concrete for a period of up to 18 years [12]. All this indicates that cement systems pass

from one dissipative state to another during the hydration and hardening process.

Nonequilibrium dynamic systems, which are heterogeneous cement systems, exist due to processes associated with energy dissipation: processes of dissolution and crystallization of hydrates from supersaturated solutions, reactions of water dissociation on the surface of solid particles, etc. During the irreversible process of structure formation, a dispersed cement system, which is a large number of interacting phases, extracts and uses energy from the external environment, forming a dissipative structure, i.e. a structure that is formed and preserved due to the exchange of energy and matter with the external environment under nonequilibrium conditions. This is how they differ from equilibrium structures, in which reversible transformations occur with minor deviations from the state of equilibrium.

Setting and hardening are not characterized by a state of thermodynamic equilibrium, since most of the initially formed solid solutions of calcium hydrosilicates and hydroaluminates are unstable and disintegrate with the formation of new metastable phases, resulting in the formation of a hardening structure that proceeds slowly with diffusion control. The closed system is chemically active and any impact on it can change the property of the dissipative structure [36].

In this work, the main objective is to model the development of the microstructure of cement stone with organomineral additives. For this purpose, it is necessary to develop a model of the development of the microstructure over time, taking into account the possible mechanisms of the influence of components on the composition of hydration products and the nature of early structure formation.

METHODS AND MATERIALS

At present, chemical modifiers are widely used in concrete technology, most of which are complex. The development of the theory and practice of high-strength concretes of the new generation entailed the development and implementation of complex organomineral additives, which include modern superplasticizers and finely ground mineral fillers [37, 38, 39]. High-strength concretes are multifunctional concretes that combine, along with high strength (100-150 MPa), other important properties - high frost resistance, water resistance, elastic-plastic properties, etc. [40, 41, 42]. Achieving such indicators is possible due to the use of SP and GP together with finely ground microfillers – stone flour (SF), including nanoparticles and dispersed reinforcement [1, 43, 44, 45].

One of the most important features of high-strength concrete is also the elimination of coarse aggregate and its replacement with quartz sand, which helps to reduce the effect of microhomogeneities in the structure [46, 47].

It is believed that in the matrix (cementing system) the most preferable material is cement with a high content of silicate phases, which perform the main structure-forming role [46].

The cement dosage in high-strength concrete is about 600–800 kg/m^3 with a very low water content. Such a cement dosage is important for the formation of a matrix with improved rheological properties, increasing the hydration process. However, an increased amount of cement leads to many disadvantages, such as increased heat of hydration, high shrinkage, etc. An acceptable alternative for replacing cement are mineral additives such as calcite, silicon dioxide, fly ash, blast furnace slag, etc. [48].

Stone flour is used in concrete not instead of cement, but as an additive to cement in an amount of up to 100% of its mass. Being hydration inert in relation to water, stone flour obtained on the basis of strong and dense rocks is more susceptible to the liquefying effect of SP than cements and in cement-mineral mixtures, it helps to create a rheologically active matrix, which increases the efficiency of SP and allows to reduce the water demand of mixtures to a greater extent, in contrast to purely cement mixtures.

The objective of the research was to study and model possible mechanisms for the formation of the structure of cement materials filled with finely dispersed calcium carbonate in the presence of plasticizers, which were considered to be new-generation superplasticizers based on naphthalene sulfonic acid (brand C-3) and polycarboxylate (brand Melflux).

In this work, finely ground calcite S_{sp} = 13000 cm^2/g was used as a microfiller. Superplasticizer C-3 was introduced with mixing water in an amount of 0.5% of the cement mass. The mineral additive was used in an amount of 5 to 50% of the cement mass.

The main objectives in using organomineral additives in building mortars and concretes were the following: increasing the packing density of the system by filling the intergranular space with particles of a smaller fraction; forming a rheologically active finely dispersed matrix that ensures the free movement of larger particles at the appropriate levels, thereby providing the possibility of reducing the water demand of mixtures and increasing the efficiency of superplasticizers; increasing the hydration activity of filled cement systems by using finely ground rocks, the particles of which can provide the possibility of binding free lime into hydrosilicate structures or serve as crystallization centers for hydrated phases of cement stone due to epitaxial build-up (for example, silicon-containing rocks or calcite).

When using finely dispersed microfillers from the point of view of structure compaction, it is obviously necessary to take into account a certain amount of additives that can ensure not only compaction of the system, but also the convergence of particles in order to form intergrowth contacts. The authors of [49] showed that

there is an optimal size and amount of mineral particles that create the possibility of maximum compaction of the structure. The nature of particle packing can be considered using the following three methods: optimization curves of particle packing [48, 50, 51, 52]; analytical models of particle packing [52, 53, 54, 55, 56, 57]; numerical modeling [58].

Modeling of the processes of formation of the structure of the material should be considered from the standpoint of creating an optimal topology and predicting possible scenarios for changes in the microstructure, taking into account the influence of additive components on the composition and properties of hydration products.

Modeling in a heterogeneous cement system is quite complex due to its multicomponent composition, polydispersity and instability, especially at the early stages of hydration, since the constantly developing and changing process of crystallization of hydrated phases contributes to the constant transition of the system from one state to another. At present, the laws of structure formation of disordered systems have not been finally formed, therefore, structural topology with certain assumptions concerning the nature of particle size distribution and their homogeneity, taking into account the influence of additive components on the composition of hydration products, allows us to analyze the nature of changes in the properties of the structure, the possibility of formation and recrystallization of hydrates, which affect, in general, both the early structure formation and changes in the properties of the material over time.

Previous studies [59] have noted an increase in the strength of cement materials filled with finely dispersed carbonate-containing additives, and have analyzed possible mechanisms of calcite action. However, to initiate chemical interaction processes, it is necessary to create "constrained" conditions to ensure the convergence of particles and the formation of strong interparticle contacts in the system.

The possibility of epitaxial growth of hydrates on mineral particles, which contributes to an increase in the number of contacts, can be described by the Verhulst–Pearl equation [60, 61]:

$$N_k = \frac{N_m \times N_o}{N_o - (N_o - N_m) \times \exp(-K_n \times \tau)}, \quad (1)$$

where N_0 is the number of contacts at the time $\tau = 0$; N_m is the limiting number of contacts in the solidifying system, corresponding to the complete depletion of contact nuclei at the crystallization centers; K_n is the rate constant of contact formation.

Analysis of the equation shows that an increase in the number of contacts can only be achieved by increasing the number of contact embryos.

Thus, bringing particles closer to distances less than 0.1 R_p (R_p is the particle radius) can promote the formation of crystallization bridges both between cement particles and between cement and microfiller particles, provided that the parameters of the crystal lattices of the hydrated phases of cement and filler are close. In this regard, finely ground calcite is of greatest interest.

The optimal dispersion index of mineral microfiller should be 3–4 times higher than the dispersion of cement. Based on the ratio of the number of microfiller particles to the number of cement particles "C", taking into account the effect of the additive on the strength of cement materials, it is possible to determine the optimal amount of microfiller in the system.

Possible variants of development of microstructure of cement materials with additives of microfiller and superplasticizer are analyzed. In recent years, various nanoparticles (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, boron nitrite, TiO_2) [62, 63, 64, 65], nanoclay [66], as well as crushed granulated slag [67], fly ash [14], finely ground calcium [48], microsilica [43], etc. have been used as fillers. A combination of nanosiliceous technologies with nanohydrosilicate technologies in concrete production is promising. Together, they determine, on the one hand, the reaction of $Ca(OH)_2$ with SiO_2, and on the other hand, the crystallization of hydrosilicates formed in the solution on the same substrates [17].

RESULTS AND DISCUSSION

When using mineral microfillers, the number of fine particles surrounding the cement particles is important, as it can have a screening effect on the hydration processes of the cement grain, therefore, at the first stage, the countable number of each particle was determined using the methods [68, 69, 70].

$$N_c = \frac{\pi d_c^3}{6} \times \rho_c m_c, \quad (2)$$

$$N_m = \frac{\pi d_m^3}{6} \times \rho_m m_m, \quad (3)$$

where N_c, N_m are the number of cement particles and microfiller, respectively; m_c and m_m are the mass of cement and microfiller, respectively, in a mixed system, in fractions of a unit; ρ_c and ρ_m are the density of cement and microfiller; d_c, d_m are the diameters of cement and microfiller particles.

The ratio C will be equal to:

$$C = \frac{N_m}{N_c} = \frac{m_m \rho_m^2 S_m^3}{m_c \rho_c^2 S_c^3}, \quad (4)$$

where S_c, S_m are the values of the specific surface area of cement and microfiller.

Calculations have shown that the number of microfiller particles at dosages of 5, 11, 20, 30, 40 and 50% located around the cement particles in cement-sand mortar

1.2 is, respectively, 3, 6, 13, 19, 26 and 32. Studies of the strength indicators of filled cement-sand mortars with additives of carbonate microfiller have shown that the best strength values of the samples were obtained at dosages in the range of 10–20% of the cement mass (Table 1). The studies were carried out using Portland cement grade PC 400 D20, the water-cement ratio in all cases was taken to be equal to 0.45.

Based on the results of the study, it can be concluded that when the content of microfiller in the mixture is over 20%, the decrease in the strength of the samples is associated with the screening of the active zones of cement particles by calcite particles, which contributes to the slowing down of hydration and hardening.

When binders harden as a result of interaction with water, crystalline and gel-like products are formed, which participate with unhydrated grains in the formation of a three-dimensional framework of cement stone.

Hydration is incomplete when many free cement grains are formed in the structure. They play a vital role. Unhydrated cement grains participate in a higher-level granular packing because their size is between that of silica, quartz powder, or microcalcite in powder-activated concrete.

Such new formations as calcium hydroalumoferrites of variable composition $C_4A_xP_{1-x}H_{13}$ and $C_3(A_xF_{1-x})H_6$, hydrosulfoaluminoferrites of mono- and trisulfate form $C_3A\,(CS)H_{12}$ and $C_3A(CS)_3H_{12}$, which have a clearly expressed crystalline nature, in the first minutes and hours after mixing the cement with water, form a primary crystalline framework, within which, still very rarefied, all other products of binder hydration crystallize [21, 29, 71].

Crystal hydrates, formed simultaneously or sequentially (depending on the activity of the original mineral), fill the free space in the cement stone and bind to the existing framework by fusion of various conglomerates with each other, and the gel-like hydration products compact it [21, 29].

Hardening structures, depending on the nature of the connection between new formations, can be divided into coagulation, crystallization-condensation, crystallization [21]. ***Coagulation structures*** arise in the initial period of interaction of cements with water as a result of adhesion through thin layers of liquid of dispersed particles forming a disordered spatial network. These structures are of low strength, thixotropic. ***Condensation structures*** are formed due to a decrease in liquid layers between particles, which is accompanied by their hardening. ***Crystallization structures*** are characterized by recrystallization, or the emergence of new phases, the fusion of microcrystals. The formation of a crystallization structure is the basis for creating the strength of the hardening system. Hardening of the structure is explained by the development of crystallization contacts, while a necessary condition is the overgrowth of contacts with a sufficiently thick layer of new formations. The overgrowth of crystals leads to an increase in strength and, at the same time, to the development of internal stresses caused by the growth of crystalline contacts. Therefore, the final strength of the structure will depend on the contribution of each of these factors.

Let us analyze the possible model development of the processes of early structure formation of cement stone with organomineral additives (using the example of superplasticizer (SP) and microfiller (calcite)).

1. Early period (2–5 hours) (Fig. 1)

On the polymineral surface of cement particles a pseudocrystalline layer of AFm-phase hydrates is

Table 1

The influence of mineral and organomineral additives on the strength of cement stone

Compound	Amount of additive, % of cement mass	Compressive strength MPa	
		60 days	1,5 years
PC400 D20 W/C = 0.45	–	36.0	41.2
With added calcite	5	38.5	55.8
With added calcite	10	39.7	49.0
With the addition of calcite and Superplasticizer C-3	10 0.5	26.9	42.8
PC400 D20 With added calcite W/C=0.45	20	33.6	40.5
With the addition of calcite and Superplasticizer C-3	20 0.5	21.5	28.7
With added calcite	30	24.5	30.5

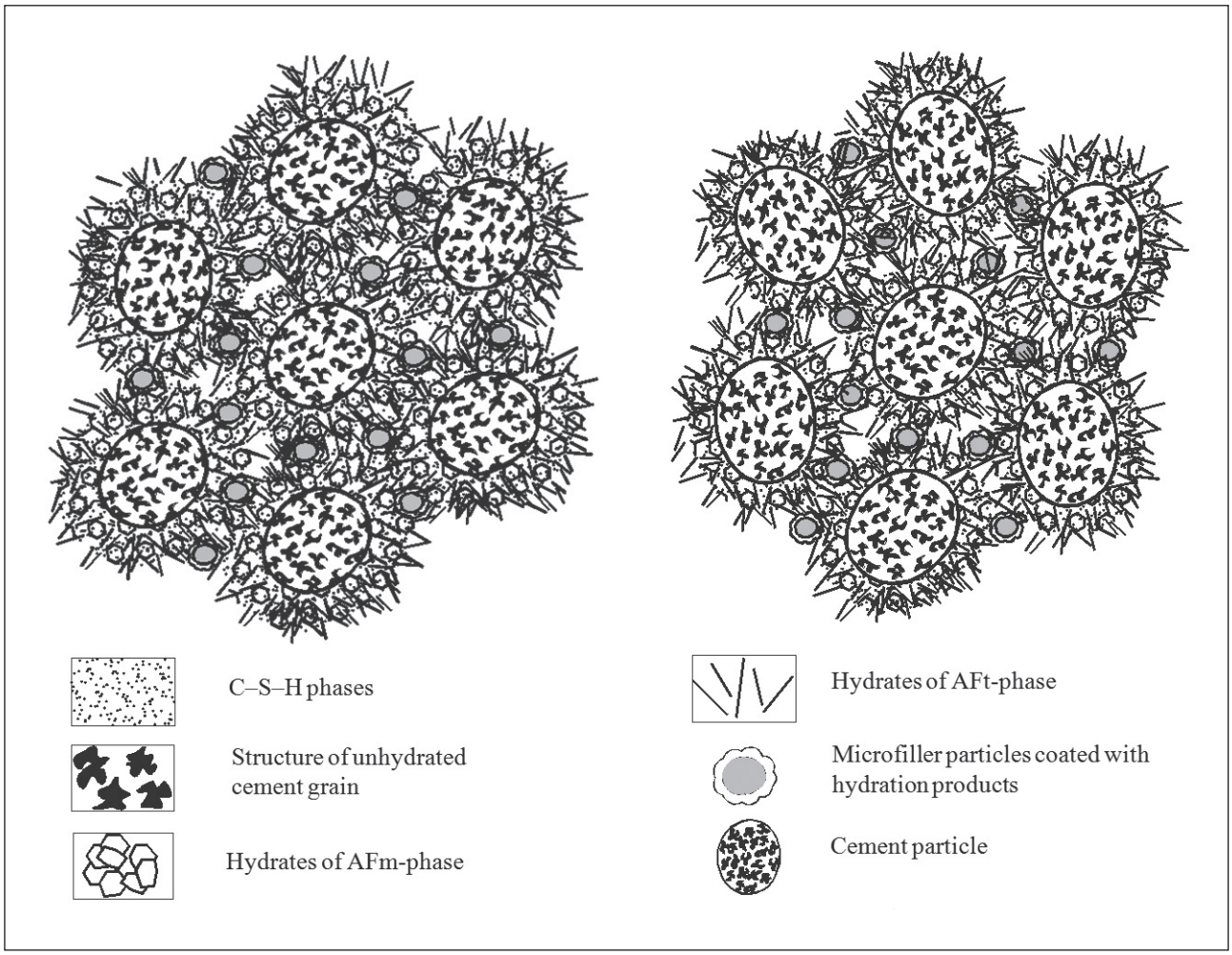


Fig. 1. **Early period of structure formation**

formed and as a result of the reaction of alluminate phases with $CaSO_4$ fibrous crystals of the AFt-phase are formed. The maximum amount of AFt-phase hydrates is formed in the period up to 24 hours (75% – 3 hours, 84% – 24 hours) [28]. Hydration of silicate phases in the presence of SP is slowed down due to a decrease in the rate of hydration and hydrolysis of silicate phases of cement.

In studies carried out earlier, conducted using several modern SPs, it was shown that, according to X-ray phase analysis, all superplasticizers slow down the hydration of silicate phases of cement [69]. It was found that in the presence of all SPs, the intensity of reflections of lime is lower than in the composition without the additive, and the intensity of reflections of anhydrous silicate phases of cement in samples with all SPs is higher than in the control composition (Figures 2–5, Tables 2, 3).

In previous studies [73, 74], X-ray diffraction patterns of 18-year-old cement stone with the addition of superplasticizer C-3 were analyzed, which showed the formation of a large number and different composition of fine-crystalline hydrosilicate phases with a similar but distorted structure, as indirectly indicated by the shapes of their peaks. The presence of a fine-crystalline multiphase structure of calcium hydrosilicates in cement systems is the reason for the increased strength of stone materials.

It is also necessary to note the process of stabilization of AFm-phase hydrates at the initial stage of formation of the microstructure of cement materials with organic additives, which is characterized by an increase in the plastic and early strength of the system (Fig. 6).

It is characteristic that the formation of crystalline hydrates of the AFm- and AFt-phases occurs in the presence of gel-like C–S–H phases, which helps to reduce internal stresses in the system that arise as a result of the formation of crystalline phases.

The stabilization of ettringite and AFm phases in the presence of SP, noted in our studies [74], can have a negative effect on the structure of cement stone due to the possibility of its recrystallization into the monosulfate form, especially in a period of 28 days or more.

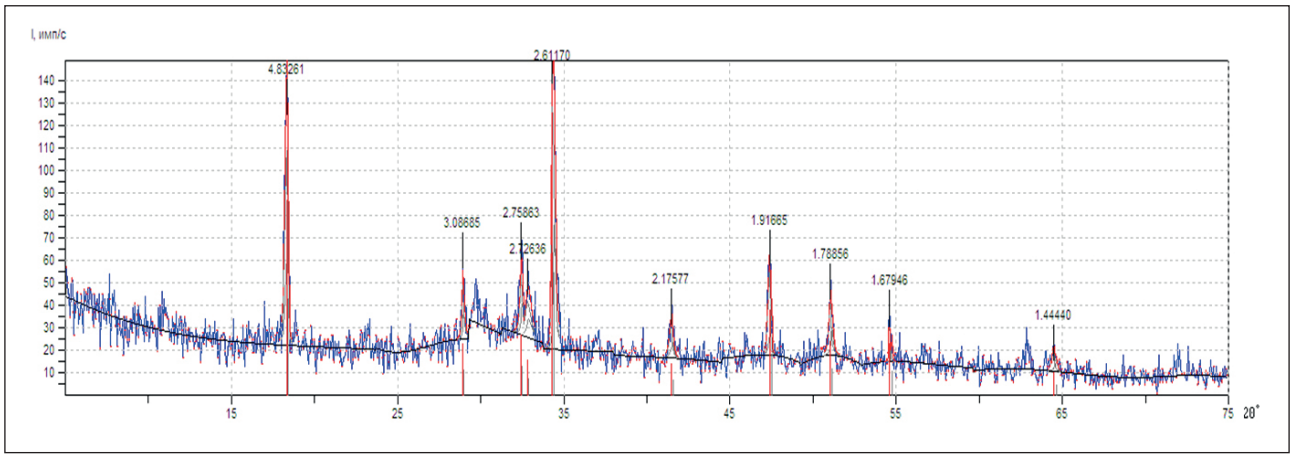


Fig. 2. **X-ray diffraction pattern of cement stone hydrated without additives for 180 days**

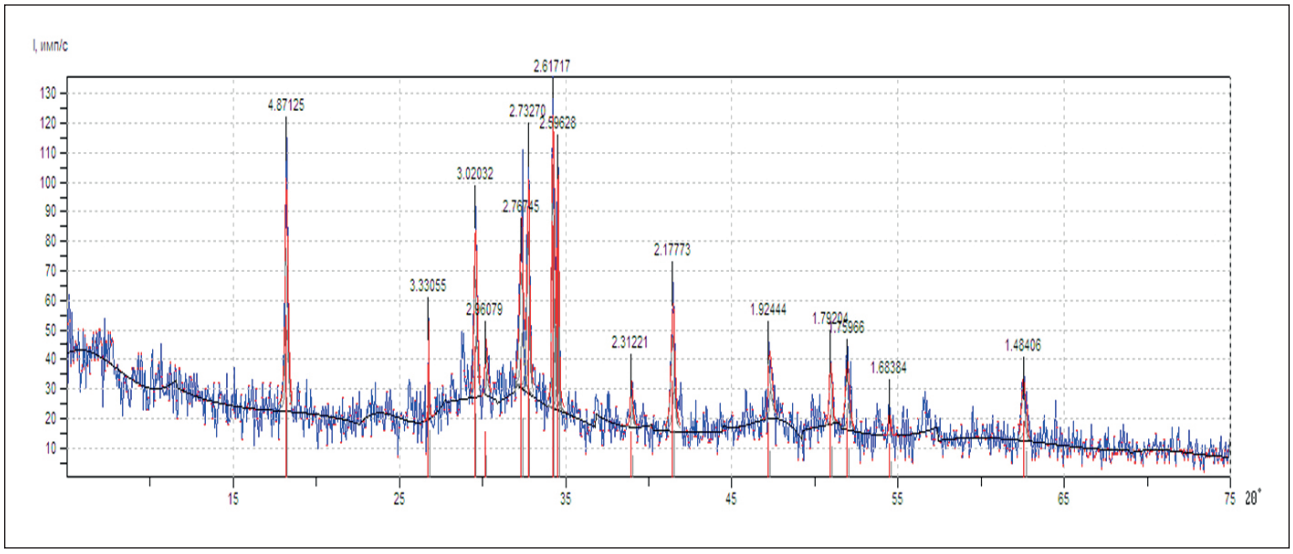


Fig. 3. **X-ray diffraction pattern of cement stone hydrated with Melflux 4930 additive for 180 days**

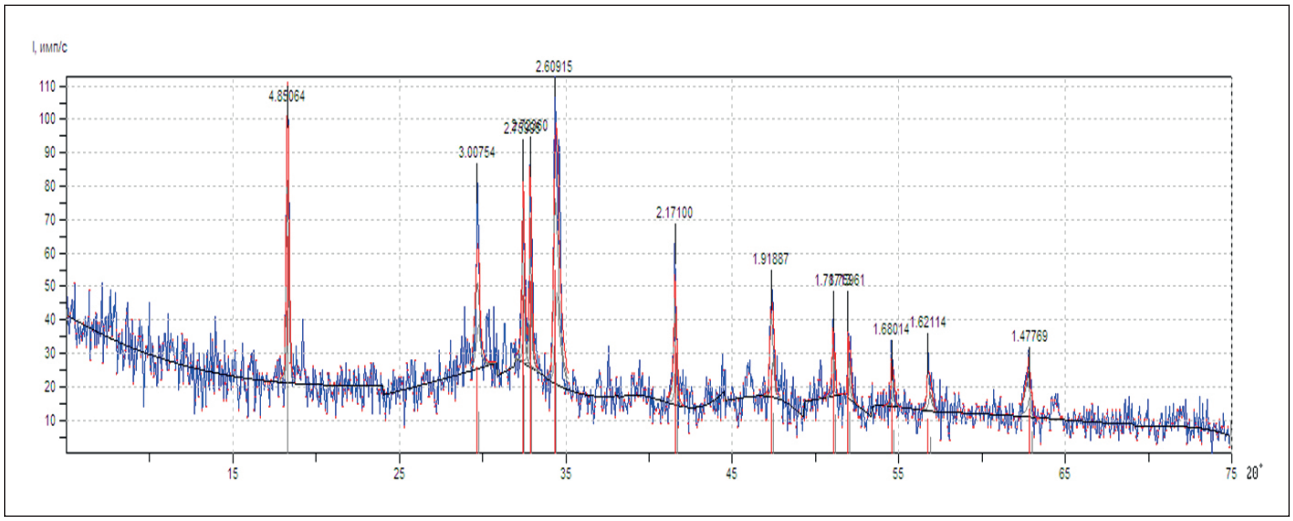


Fig. 4. **X-ray diffraction pattern of hydrated cement stone with Melflux 5581 additive for 180 days**

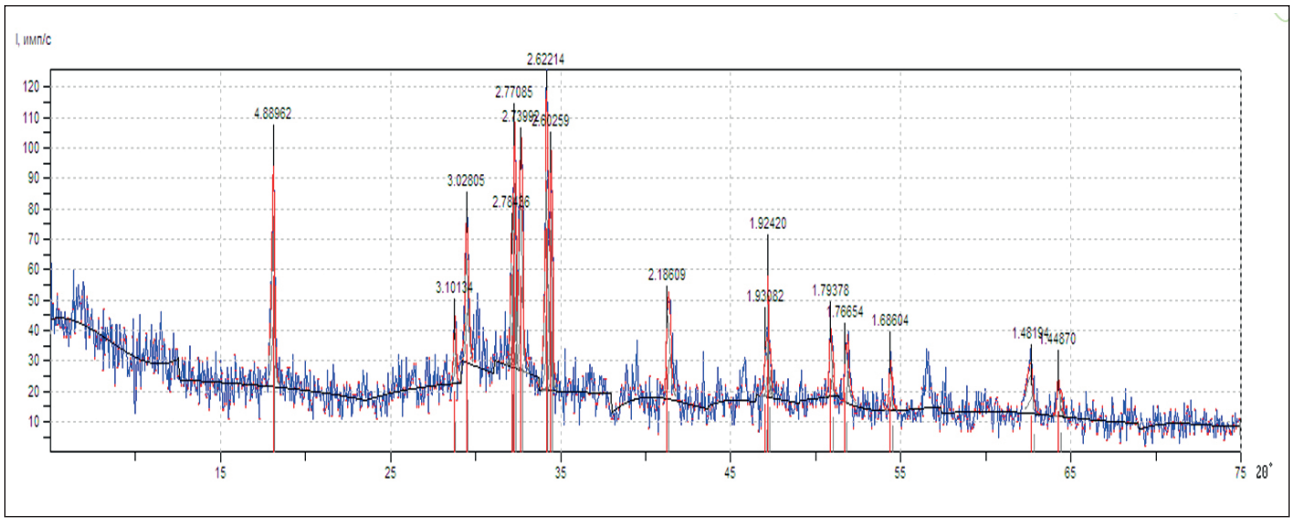


Fig. 5. **X-ray diffraction pattern of hydrated cement stone with Melflux 1641 additive for 180 days**

Table 2
Intensity of lime reflections on X-ray diffraction patterns of cement stone with superplasticizer additives

Compound	Intensity Imax at d [Å]							
	4.93	**3.11**	**2.63**	**1.93**	**1.79**	**1.69**	**1.485**	**1.45**
No. 1 (control)	87.3	23.7	110.5	38.6	24.8	23.4	нет	10.8
No. 2 (0.5% Melflux 4930F)	55.2	49.9	85.6	19.0	21.6	11.9	19.2	нет
No. 3 (0.5% Melflux 5581F)	65.4	нет	55.3	25.3	24.0	15.2	13.6	нет
No. 4 (0.5% Melflux 1641F)	58.2	20.4	73.6	15.9	24.4	18.3	12.5	13.6

Table 3
Intensity of C_3S and β-C_2S reflections in X-ray diffraction patterns of cement stone with superplasticizer additives

Compound	Intensity Imax	
	Alit (d = 2.7761Å)	**Alit (d = 2.744Å)**
No. 1 (control)	27.7	16.3
No. 2 (0.5% Melflux 4930F)	40.7	54.7
No. 3 (0.5% Melflux 5581F)	47.6	51.8
No. 4 (0.5% Melflux 1641F)	38.8	58.5

According to [28], during the recrystallization of ettringite into the monosulfate form according to scheme (1):

$$C_3A\overline{C}\overline{S}_3H_{31} \rightarrow C_3A\overline{C}\overline{S}H_{12} + 2\overline{C}\overline{S}H_2 + 15H_2O \quad (5)$$

is accompanied by a decrease in the amount of bound water from 45.2 to 24.2%, and the porosity increases to 54.5% with an increase in the total specific volume of the system by 17% compared to the initial specific volume of ettringite. As noted above, recrystallization of AFm-phase hydrates (C_2AH_8, CAH_{10}, C_4AH_{13-19}) can also lead to a decompaction of the structure associated with the formation of hydrates containing a smaller amount of chemically bound water and having a higher specific mass (C_3AH_6) compared to the mass of AFm-phase hydrates. Thermodynamic analysis of possible recrystallization schemes was performed in our early studies [26].

2. Average period (5–24 hours)

In the period of up to 24 hours, up to 30% of the cement enters into the reaction. During this period, a gel-like layer of C-S-H phases is formed on the cement grains, which absorbs the AFm-phase plates and AFt-phase fi-

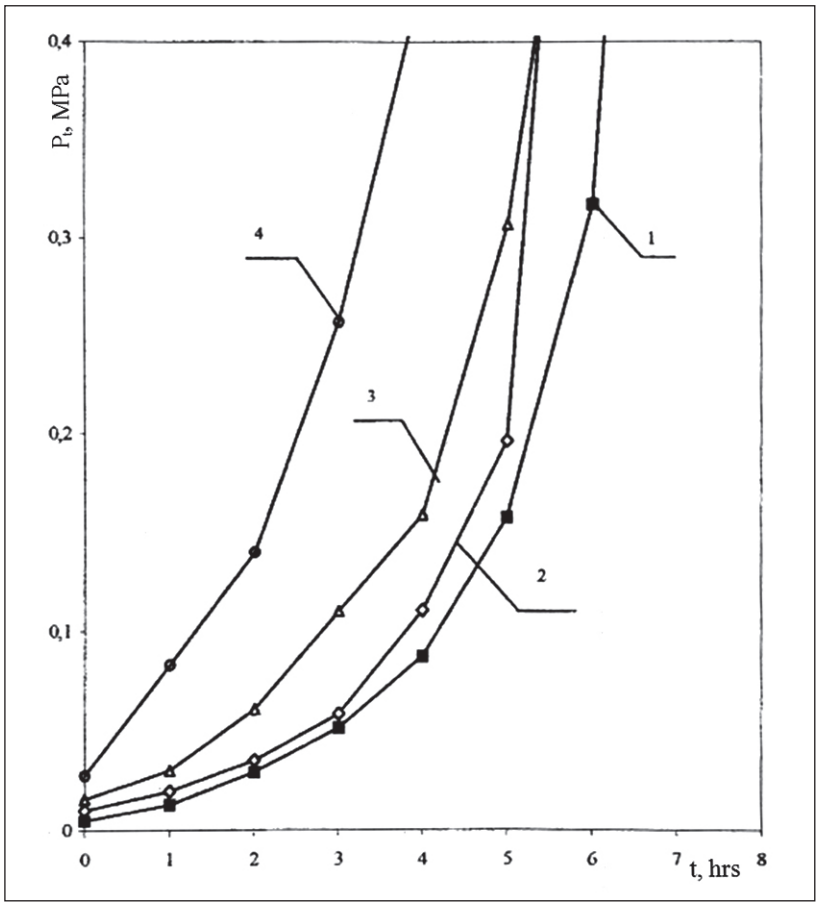


Fig. 6. **Change in plastic strength** of cement-sand **mortar with the addition of calcite [26] C/S = 1:2, W/C = 0.5. Ulyanovsk PC 400 D20:** 1 – without additive; 2 – with addition of carbonate microfiller 5%; 3 – same, 10%; 4 – same, 20%

bers, the intergranular space is gradually filled with a hydrate mass of complex composition. The formation of AFm- and AFt-phases promotes the reinforcement of the C-S-H layer and the gradual fusion of hydrate shells (Fig. 7).

For coalescence, intergranular contact is necessary, therefore in cement systems filled with hydration-active finely dispersed microfillers, the process will proceed faster. Due to the through-solution mechanism of hydration, the formation of contact bridges can occur when the particles are at a distance of up to 0.1 Rp (Rp is the radius of the particle) (Fig. 8).

As a result of the fusion of hydrate shells of particles, zones of increased density of hydrate phases are formed; the interconnected shells determine the early strength of the structure, which also depends on the distribution of particle sizes (Fig. 9).

The effect of the calcium hydrosilicate additive [17] is noticeable between 6–10 hours after the mixture preparation. After 6 hours, the strength exceeds the control value by 32 times, after 8 hours – by 10.6 times, and after 10 hours – by 4.3 times. After 24 hours of hardening and subsequently, the strength indicators gradually equalize. It is important that after 9–10 hours, it is possible to strip the forms and ensure the hardening of the products at a temperature of about 20 °C without heat-curing treatment. With a content of 3.5% C–S–H additive, the concrete strength of 15 MPa was achieved after 8 hours.

3. Late period

The hydration shells in the accretion zones are compacted and the permeability of the films formed on the cement particles is reduced. Hydration products are formed not only on the cement grains, but also on the microfiller particles. By 7–10 days, the gaps between the particles practically disappear and are filled with hydrate products. AFm-phases can be located both inside and outside the shells. Crystals of the AFt phase (up to 10 μm) are usually located on the surface of the shells or in the voids of the structure. The subsequent hydration process slows down and proceeds with the formation of dense intertwined hydrosilicate-hydroaluminate phases of complex composition (Fig. 10).

In the period of 60–90 days, large layered crystals of $Ca(OH)_2$ of irregular shape (Figure 11) and hydrated phases of C–S–H phases in the form of foil and sheet-like structures are observed in the samples with the addition of SP. A dense, well-crystallized structure is formed. According to X-ray diffraction data [26, 75], the following hydrated phases are present in the cement stone with the addition of SP and calcite at the age of 60 days of nor-

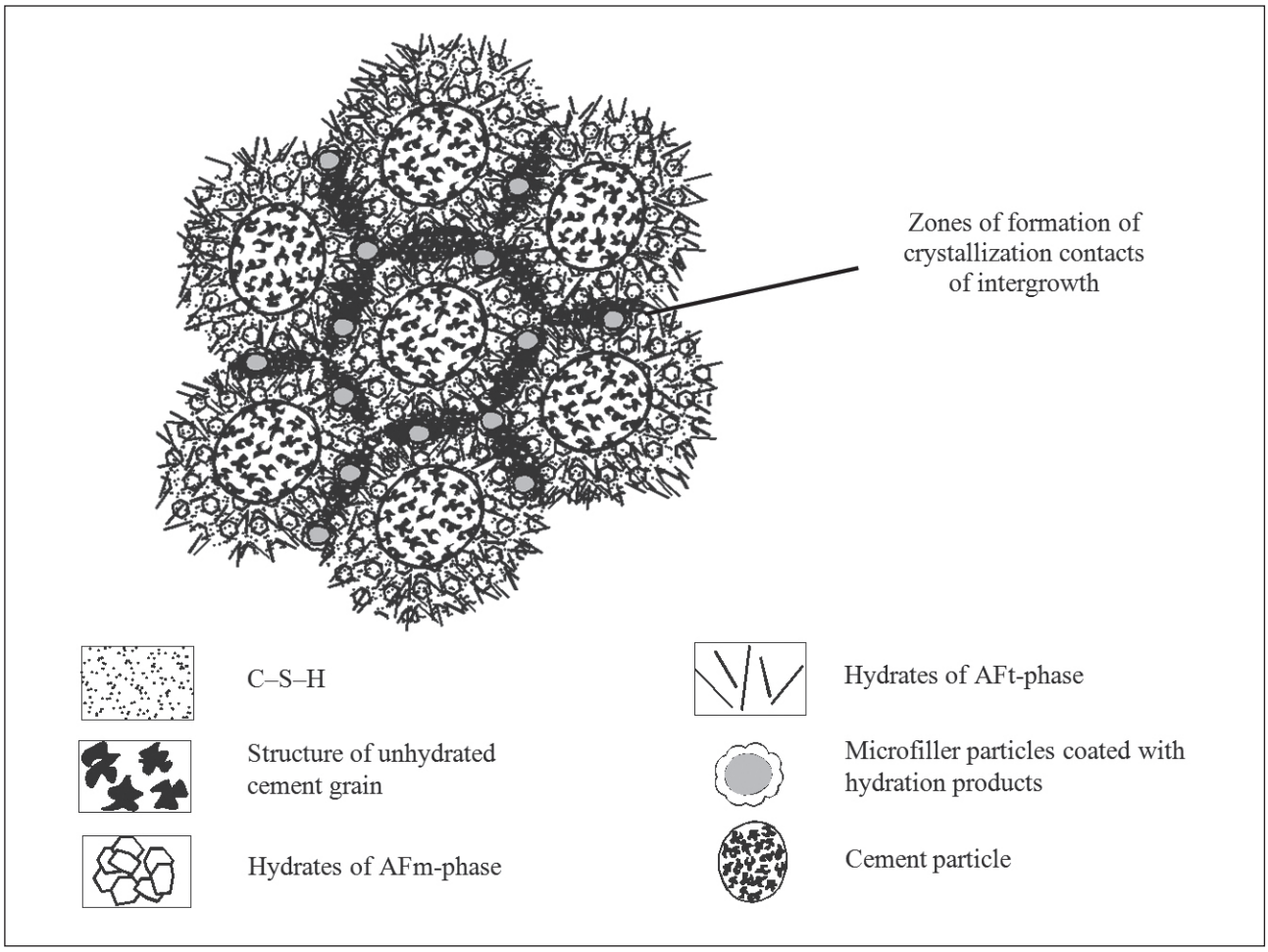


Fig. 7. **Average period of structure formation**

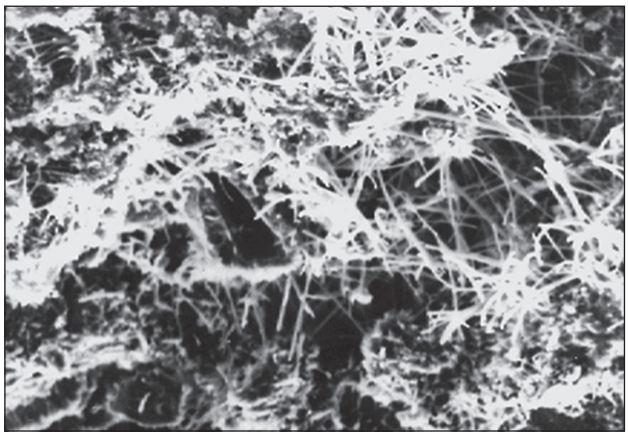


Fig. 8. **Needle-shaped ettringite crystals in the structure of cement stone (×3000). SEM**

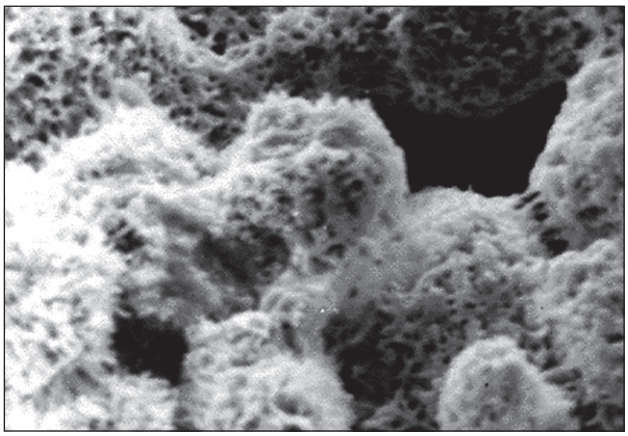


Fig. 9. **Particles of hydrated cement stone (×7000). SEM**

mal hardening: C–S–H, $Ca(OH)_2$, ettringite (and its iron-containing analogue), calcium monohydrosulfoaluminate, CAH_{10}. A limited amount of C_3AH_6 indicates stabilization of AFm-phase hydrates and a slowdown in their recrystallization into C_3AH_6.

The processes of crystallization, stabilization and subsequent recrystallization of hydroaluminate phases are quite complex and depend on many factors. In our studies [74], it was found that stable reflections of the ettringite phase were detected on X-ray diffraction

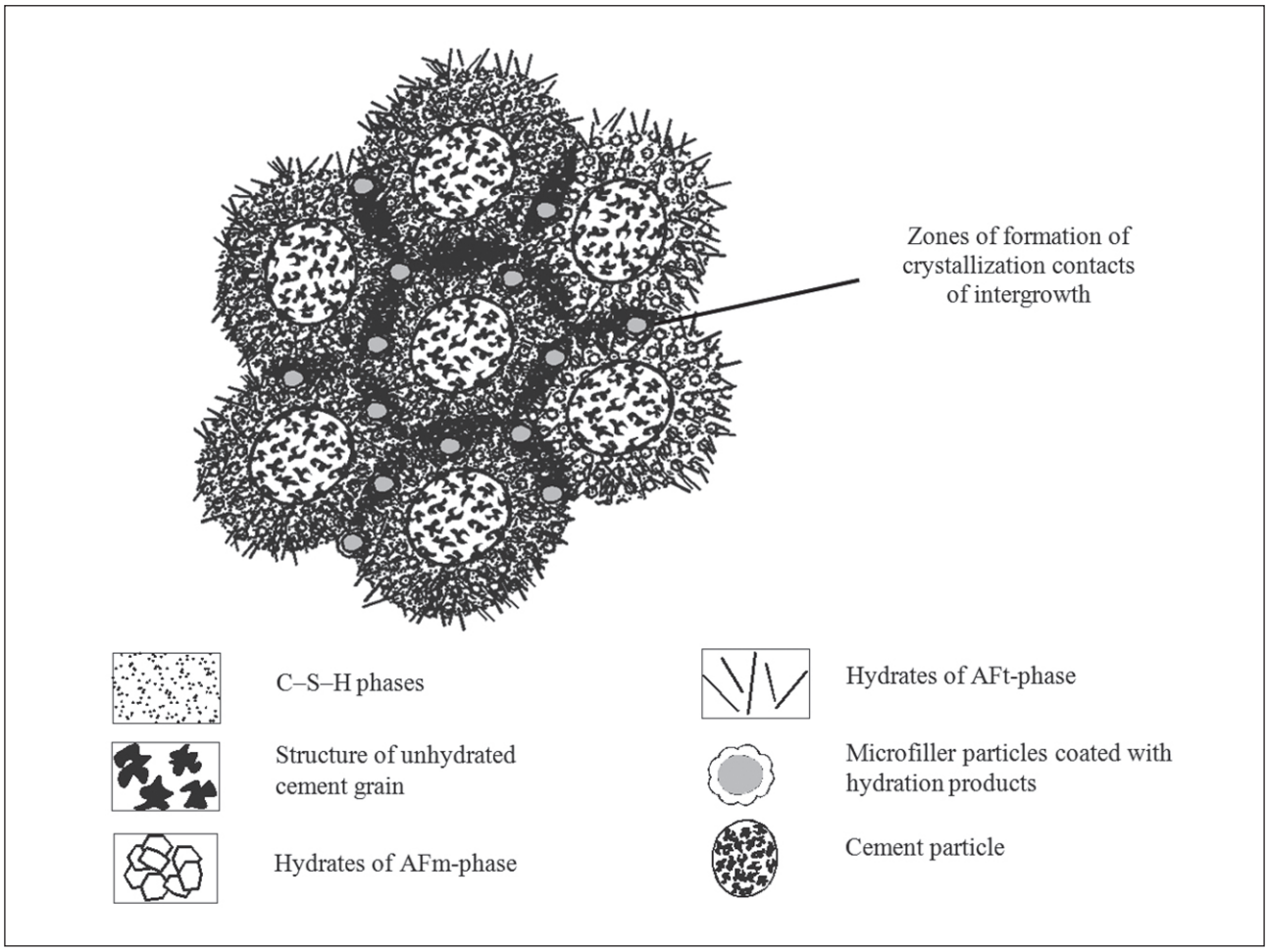


Fig. 10. **Late period of structure formation**

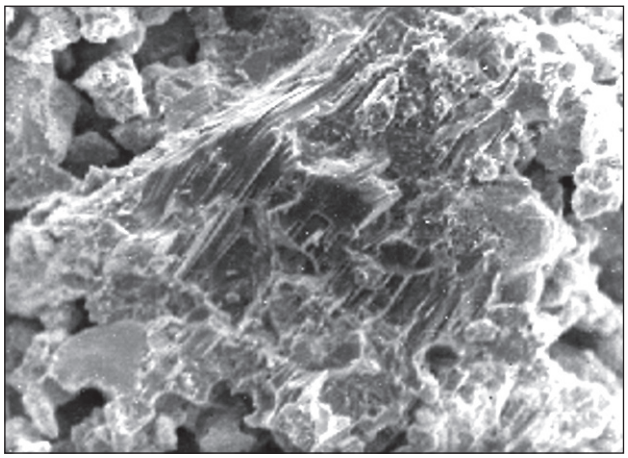


Fig. 11. **$Ca(OH)_2$ crystals in the structure of hydrated cement stone (×1500). SEM**

patterns of cement stone hydrated with the addition of superplasticizer C-3 and hardened under normal conditions for 18 years. With regard to hydrosilicate phases, it is noted that the intensities of reflections in samples with the addition of C-3 are somewhat lower than in samples without the additive. The peak shapes of these reflections, which have a stepped, asymmetrical shape, indirectly indicate the possibility of forming a wide range of fine-crystalline hydrosilicate phases in the presence of C-3, which have a similar but distorted structure.

Our studies, carried out using individual carbonate-containing rocks (ground dolomite and limestone flour) and their mixture, showed that the use of a binary mixture in high-strength concrete, compared to individual ones, allows for a significant increase in the strength of concrete. For example, the strength of a composition with the addition of ground dolomite at the age of 1 day is 40.8 MPa, and that of a composition made from a mixture of dolomite and limestone flour is 74.4 MPa, i.e. almost 2 times. In subsequent periods, the increase in strength is 15–20%. The studies carried out in work [76] also showed that the use of a binary mixture of microfillers was significantly more effective compared to individual ones. At the age of 28 days, the strength of concrete on a mixture of microfillers was 115 MPa.

CONCLUSION

A promising direction of research is the analysis of the possibility of using binary and more complex and multicomponent mixtures of microfillers in cement systems, differing in chemical and mineralogical composition and the state of the surface of the particles. In this case, it is possible to level the different nature of the influence of SP and GP on the liquefaction of mineral powders and the possibility of crystallization of hydrated phases on the substrate of microfiller particles.

REFERENCES

1. Alharbi, Y.R., Abadel, A.A., Mayhoub, O.A., & Kohail, M. Effect of using available metakaoline and nanomaterials on the behavior of reactive powder concrete. Construction and Building Materials, 121344. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121344

2. Wang, J., Dong, S., Wang, D., Yu, X., Han, B., & Ou, J. Enhanced Impact Properties of Concrete Modified with Nanofiller Inclusions. Journal of Materials in Civil Engineering. 31(5); 04019030. http://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002659

3. Wang J., Dong S., Zhou C., Ashour A., Han B. Investigating pore structure of nano-engineered concrete with low-field nuclear magnetic resonance. Journal of Materials Science. 2021; 56(1):243–59.

4. Maroliya M.K. Micro structure analysis of reactive powder concrete. International Journal of. Engineering research and Development. 2012; 4(2):68-77.

5. Edward G. Fundaments of High Performance Concrete / G. Edward, P. Nawy; 2001.

6. Meng W., Khayat K.H. Effect of graphite nanoplatelets and carbon nanofibers on rheology, hydration, shrinkage, mechanical properties, and microstructure of UHPC. Cement and concrete research. 2018; 105:64–71.

7. Wu B., Jin H. Compressive fatigue behavior of compound concrete containing demoulded concrete lumps. Construction and Building Materials 2019; 210:140–56.

8. Wang X., Dong S., Ashour A., Zhang W., Han B. Effect and mechanisms of nanomaterials on the interface between aggregates and cement mortars. Construction and Buildinging Materials 2020; 240:117942.

9. Cassagnabère F., Escadeillas G., Mouret M. Study of the reactivity of cement / metakaolin binders at early age for specifc use in steam cured precast concrete. Construction and Building Materials. 23(2):775-784. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.022

10. Maksimova I.N. Structure and structural strength of cement composites / I.N. Maksimova, N.I. Makridin, V.T. Erofeev, Yu.P. Skachkov. M .: ASV Publishing House; 2017.

11. Mironov S.A. Theory and methods of winter concreting. Moscow: Stroyizdat; 1975.

12. Makridin N.I., Maksimova I.N., Ovsyukova Yu.V. Long-term strength of the modified structure of cement stone. Part 1. Construction materials. 2010; 10: 74-77.

13. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. Fundamentals of Concrete Science. St. Petersburg: Stroy Beton; 2006.

14. Yalçınkaya Ç., Yazıcı H. Effects of ambient temperature and relative humidity on ear-ly-age shrinkage of UHPC with high-volume mineral admixtures. Construction and Building Materials. 2017. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.198

15. Yazici H., Deniz E., Baradan B. The effect of autoclave pressure, temperature and du-ration time on mechanical properties of reactive powder concrete. Construction and Building Materials. 2013; 42:53–63. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.003

16. Shen P., Lu L., Chen W., Wang F., Hu S. Efficiency of metakaolin in steam cured high strength concrete. Construction and Building Materials. 2017; 152:357–66. http://doi.org/10.1016/j. conbuildmat.2017.07.006

17. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Moroz M.N., Troyanov I.Yu., Volodin V.M., Suzdaltsev O.V. Nanohydrosilicate technologies in concrete production. Construction materials. 2014; 5: 88–91.

18. Hiremath P.N., Yaragal S.C. Effect of different curing regimes and durations on early strength development of reactive powder concrete. Construction and Building Materials. 2017; 154:72–87. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.181

19. Helmi M., Hall M.R., Stevens L.A., Rigby S.P. Effects of high-pressure/temperature curing on reactive powder concrete microstructure formation. Construction and Building Materials. 2016; 105:554–62. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.147

20. Arabi N. Formation of C-S-H in calcium hydroxideblast furnace slag-Quartz-water system in autoclaving conditions / N. Arabi, R. Jauberthie, N. Chelghoum, L. Molez. Advances in Cement Research. 2015; 27(3):153–162.
21. Taylor H. Cement Chemistry. Moscow: Mir; 1996.
22. Ratinov V.B., Rosenberg T.I. Additives in concrete. Moscow: Stroyizdat;1989.
23. Ramachadran V.S., Feldman R.F., Collepardi M. et al. Additives to concrete: reference book. allowance. M.: Stroyizdat; 1988.
24. Korenkova S.F., Sheina T.V. Fundamentals and concept of utilization of chemical sludge from industrial wastewater in the construction industry. Samara: Sam. state. architecture-civil. University; 2004.
25. Tarakanov O.V. Cement materials with carbohydrate additives. Penza: Penza State Architectural-Civil Academy; 2003.
26. Tarakanov O.V., Pronina T.V. Hydration and hardening of cement materials with additives of mineral sludge. Penza: Penza State University of Architecture and Civil Engineering; 2006.
27. Zanni H., Cheyrezy M., Maret V., Philippot S., Nieto P. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using 29Si NMR. Cement and Concrete Research. 1996. http://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00197-2
28. Kuznetsova T.V. Aluminate and sulfoaluminate cements. Moscow: Stroyizdat; 1986.
29. Sychev M.M. Hardening of binders. L.: Stroyizdat; 1974.
30. Kurdowski W. The Properties of Cement Paste. Cement and concrete chemistry. 2014. http://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7
31. Taylor H. Cement chemistry. Acad. Press; 1990. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00023-7.
32. Golewski G.L., Szostak B. Application of the C-S-H phase nucleating agents to im-prove the performance of sustainable concrete composites containing fly ash for use in the precast concrete industry. Materials. 2021; 14(21):6514.
33. Bobrishev A.A., Shafigullin L.N., Erofeev V.T., Treshchev A.A., Sotnikov M.I., Kozin V.A. Study of Effects of Redispersable Latex Powders On Hardening Kinetics of Cement-Sand Composites. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2016, 7(4):795–802.
34. Erofeev V., Bobryshev A., Lakhno A., Shafigullin L., Khalilov I., Sibgatullin K., Igtisamov R. Theoretical evaluation of rheological state of sand cement composite systems with polyoxyethylene additive using topological dynamics concept. Solid State Phenomena, 2016, 871:96–103.
35. Thomas J.J., Jennings H.M., Chen J.J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. The Journal of Physical Chemistry. 2009; 113(11): 4327-4334. http://doi.org/10.1021/jp809811w
36. Vernigorova V.N. Physicochemical bases of formation of modified calcium hydrosilicates in composite materials based on the Cao-SiO2-H2O system. Penza: CNTI; 2001.
37. Feldman R.F. The effect of sand cement ration and silica fume on the microstructure of mortars / R.F. Feldman. Cement and Concrete Research. 1986;16(3):31–39.
38. Golewski G.L. The beneficial effect of the addition of fly ash on reduction of the size of microcracks in the ITZ of concrete composites under dynamic loading. Energies 2021; 14(3):668.
39. Fedortsov A., Fedortsov V., Ashchepkov M.V., Rusakov K.V., Gladkin S., Erofeev V. Improving the strength and resistance of cement composites to the external environment by utilizing complex additives. E3S Web of Conferences. 2021; 281: 03014. https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0- 85144858704&doi=10.1051%2fe3sconf% 2f202128103014&partnerID=40&md5=4503030c26aa434ed0fdb620f11caf62
40. Ji T., Chen C.Y., Zhuang Y.Z. Evaluation method for cracking resistant behavior of reactive powder concrete. Constr Build Mater 2012; 28:45–9. http://doi.org/10.1016/j. conbuildmat.2011.08.060.
41. Aïtcin P.C. Cements of yesterday and today – concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research. 2000. http://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00365-3
42. Richard P. Composition of Reactive Powder Concrete. Scientific Division Bougies / P. Richard, M. Cheurezy. Cement and Concrete Research. 1995; 25(7):1501–1511.
43. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – a review. Construction and Building Materials. 2010. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014
44. Melián G., Barluenga G., Hernández-Olivares F. Toughness increase of self compacting concrete reinforced with polypropylene short fibers. Materials de Construcción. 2010; 60(300). http://doi.org/10.3989/mc.2010.52309
45. Dong S., Wang Y., Ashour A., Han B., Ou J. Uniaxial compressive fatigue behavior of ultra-high performance stainless concrete reinforced with super-fine wires. International Journal of Fatigue. 2021; 142:105959.
46. Richard P., Cheyrezy M. Composition of reactive powder concretes. Cement and Concrete Research. 1995; 25:1501–11. http://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00144-2

47. Shi C, Wu Z, Xiao J, Wang D, Huang Z, Fang Z. A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design. Construction and Building Materials. 2015; 101:741–51. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.088

48. Khozin V.G., Khokhryakov O.V., Sibgatullin I.R. Low water demand carbonate cements. Moscow: ASV Publishing House; 2021.

49. Belov V.V., Smirnov M.A. Formation of the optimal structure of the building mixture. Construction materials. 2009; 9:88-90.

50. Andreasen A.H.M. Ueber die Beziehungen zwischen Kornabstufungen und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten), Kolloid-Zeitschrift 50: 1930; 217–228 (in Ger. Zeitschrif).

51. Funk J.E., Dinger D.R. Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions, Applied to Ceramic Manufacturing. Bost: Kluwer Acad. Press; 1994.

52. Zheng J., Johnson P.F., Reed J.S. Improved equation of the continuous particle size dis-tribution for dense packing. Journal of the American Ceramic Society. 73(5):1392-1398. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05210.x

53. De Larrard F. Concrete mixture proportioning: a scientific approach. London; New York. 1999. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

54. Goltermann P., Johansen V., Palbøl L. Packing of aggregates: an alternative tool to determine the optimal aggregate mix. ACI Mater J 1997. http://doi.org/10.14359/328

55. De Larrard F. Ultrafine particles for the making of very high strength concretes. Cement and Concrete Research. 1989. http://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90079-3

56. Kwan AKH, Chan KW, Wong V. A 3-parameter particle packing model incorporating the wedging effect. Powder Technology. 2013. http://doi.org/10.1016/j.powtec. 2013.01.043

57. Wong V., Kwan A.K.H. A 3-parameter model for packing density prediction of ternary mixes of spherical particles. Powder Technology. 2014. http://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.036.

58. Roussel N., Geiker M.R., Dufour F., Thrane L.N., Szabo P. Computational modeling of concrete flow: general overview. Cement and Concrete Research. 2007. http://doi.org/10.1016/j.cemconres. 2007.06.007

59. Tarakanov O.V., Akchurin T.K., Belyakova E.A., Moskvin R.N. Expansion of the base of complex organomineral additives in concrete technology. Bulletin of VolGTU. Series: Construction and architecture. 2022; 3 (88):97-107.

60. Garkavi M.S., Fetisova L.A., Shumova L.V. et al. Activation of structure formation during hardening of binders. Achievements, problems and directions of development of the theory and practice of construction materials science. Proceedings of the X Academic Readings of RAASN; 2006.

61. Ebeling V. Formation of structures in irreversible processes. Moscow: Mir; 1979.

62. Zhang W., Han B., Yu X., Ruan Y., Ou J. Nano boron nitride modified reactive powder concrete. Construction and Building Materials. 2018. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.244.

63. Li Z., Di S. The microstructure and wear resistance of microarc oxidation composite coatings containing nanohexagonal boron nitride (HBN) particles. Journal of Materials Engineering and Performance. 2017. 26:1551–1561. http://doi.org/10.1007/s11665-017-2582-1

64. Wang T., Wang M., Fu L., Duan Z., Chen Y., Hou X., et al. Enhanced thermal conductivity of polyimide composites with boron nitride nanosheets. Scientific Reports 8(1). 2018. http://doi.org/10.1038/s41598-018-19945-3

65. Han B.B, Li Z., Zhang L., Zeng S., Yu X., Han B.B, et al. Reactive powder concrete reinforced with nano SiO_2-coated TiO2. Construction and Building Materials. 2017; 148:104–12. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.065.

66. Irshidat M.R., Al-Saleh M.H. Thermal performance and resistance of nanoclay modified cementitious materials. Construction and Building Materials. 2018. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.127

67. Yazici H., Yiğiter H., Karabulut ASß, Baradan B. Utilization of ash and ground granulated blast furnace slag as an alternative silica source in reactive powder concrete. Fuel. 2008; 87:2401–7. http://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.005

68. Bazhenov Yu.M. Concrete technology. Moscow: ASV; 2002.

69. Tarakanov O.V., Belyakova E.A., Kalashnikov V.I., Grintsova O.V. Makridin N.I. The Influence of Plasticizers on the Composition of Cement Stone Hydration Products. International Symposium on Mechanical Engineering and Material Science (ISMEMS 2016). Advances in Engineering Research. 2016; 93:186-191. http://doi.org/10.2991/ISMEMS-16.2016.33

70. Kalashnikov V.I., Nesterov V.Yu., Khvastunov V.L., Komokhov P.G., Solomatov V.I. et al. Clay-slag building materials. Penza; 2000.

71. Samchenko S.V. Formation and genesis of the structure of cement stone [Electronic resource]: Monograph / S.V. Samchenko: Ministry of Education and Science of the Russian Federation. Nat. research. Moscow state construction University. – Electronic data and programs (14 MB). M.: NRU MGSU; 2016.

72. Kalashnikov V.I., Khvastunov L.V., Viktorova O.L., Zhuravlev V.M., Stepanov V.I. Theoretical prerequisites for high surface reactivity of carbonates in the formation of strength of carbonate-cement and carbonate-slag binders. Modern problems of building materials science. V academic readings of RAASN. 1999; Voronezh.

73. Makridin N.I., Tarakanov O.V., Maksimova I.N., Surov I.A. Time factor in the formation of the phase composition of the structure of cement stone. Regional architecture and construction. 2013; 2 (16):26-31.

74. Makridin N.I., Tarakanov O.V., Maksimova I.N., Surov I.A. Phase composition and mechanical properties of the modified structure of long-term hardening cement stone. Bulletin of VolgGASU. Series. Construction and architecture. 2013; 31 (50): 136-144.

75. Stark J., Boltzmann K., Seifarth K. Is ettringite a cause of concrete destruction? Cement and its application. 1998; 2:13-22.

76. Tarakanov O.V., Akchurin T.K., Belyakova E.A., Dushko O.V. Prospects for the use of complex organomineral additives in new generation concretes. Bulletin of the Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Construction and Architecture. 2023; 2(91):88-98.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Oleg V. Tarakanov – Dr. Sci. (Tech.), Dean of the Faculty of Territorial Management, Professor of the Department of Real Estate Cadastre and Law, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, tarov60@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1773-6095

Irina V. Erofeeva – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Fundamentals of Architecture and Artistic Communications, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, ira.erofeeva.90@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1506-8502

Elena A. Belyakova – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Real Estate Cadastre and Law, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, var_lena@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0816-6040

Roman N. Moskvin – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Operation of Automobile Transport, Penza State University of Architecture and Civil Engineering, Penza, Russia, moskva_in@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3161-3988

Yana A. Sanyagina – executive director of 3D-Concrete, Moscow, Russia, sanyagina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0969-5297

Irina A. Khristoforova – Dr. Sci. (Tech.), Professor, Department of Chemical Technologies, Vladimir State University, Vladimir, Russia, khristoforova-i@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4768-4425

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Oleg V. Tarakanov – scientific guidance; development of the concept and methodology of research; drawing up final conclusions.

Irina V. Erofeeva – processing and analysis of experimental data; graphical and tabular presentation of research results; writing the original text of the article; drawing up intermediate conclusions.

Elena A. Belyakova – processing and analysis of experimental data; graphical and tabular presentation of research results; writing the original text of the article; drawing up intermediate conclusions.

Roman N. Moskvin – collection and systematization of experimental data; graphical and tabular presentation of research results; writing the original text of the article; drawing up intermediate conclusions

Yana A. Sanyagina – collection and systematization of experimental data, graphical and tabular presentation of research results; drawing up intermediate conclusions

Irina A. Khristoforova – literature review; processing and analysis of experimental data; drawing up final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 02.11.2024; approved after reviewing 04.12.2024; accepted for publication 09.12.2024.

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Научная статья
УДК 678.072
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-510-524

CC BY 4.0

Моделирование процессов раннего структурообразования и твердения цементных материалов с органоминеральными добавками

Олег Вячеславович Тараканов[1]*, Ирина Владимировна Ерофеева[2], Елена Александровна Белякова[1], Роман Николаевич Москвин[1], Яна Андреевна Санягина[3], Ирина Александровна Христофорова[4]

[1] Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия
[2] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия
[3] 3Д-Бетон, Москва, Россия
[4] Владимирский государственный университет, Владимир, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: tarov60@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. В настоящее время в технологии бетонов широко применяются химические модификаторы, большинство из которых являются комплексными. Развитие теории и практики высокопрочных бетонов нового поколения повлекло за собой разработку и внедрение комплексных органоминеральных добавок, в состав которых входят современные суперпластификаторы (СП) и тонкомолотые минеральные наполнители. Высокопрочные бетоны – это многофункциональные бетоны, сочетающие в себе, наряду с высокой прочностью, другие важнейшие свойства – высокие показатели морозостойкости, водонепроницаемости, упруго-пластических свойств и др. **Материалы и методы исследования.** Достижение высоких показателей бетонов возможно за счет применения СП совместно с тонкомолотыми микронаполнителями – каменной мукой, в том числе с наночастицами и дисперсной арматурой. В данной работе основной задачей является моделирование развития микроструктуры цементного камня с органоминеральными добавками. С этой целью была разработана модель развития микроструктуры во времени с учетом возможных механизмов влияния компонентов на состав продуктов гидратации и характер раннего структурообразования. **Результаты и обсуждение.** Показано, что анализ структурной топологии и моделирование процессов формирования микроструктуры наполненных цементных композиций, выполняемых совместно с анализом продуктов гидратации и кинетики твердения, позволяют прогнозировать возможные механизмы действия комплексных добавок и, в определенном смысле, прогнозировать возможные сценарии развития микроструктуры цементного камня, во многом определяющей основные физико-химические свойства бетона и его долговечность. **Заключение.** Экспериментальные исследования показали, что применение смеси микронаполнителей позволило достичь прочности бетона при сжатии более 115 МПа на 28 сутки нормального твердения, а введение в бетонную смесь гидросиликата кальция повысило раннюю прочность твердеющего композита.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: структурообразование, органоминеральные добавки, микронаполнители, наногидросиликатные технологии, центры кристаллизации, высокопрочные бетоны.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:
Тараканов О.В., Ерофеева И.В., Белякова Е.А., Москвин Р.Н., Санягина Я.А., Христофорова И.А. Моделирование процессов раннего структурообразования и твердения цементных материалов с органоминеральными добавками // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 6. С. 510–524. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-510-524. – EDN: QQDQLS.

ВВЕДЕНИЕ

Бетон является одним из самых долговечных искусственных строительных материалов. Его высокие эксплуатационные свойства в значительной степени определяются его структурой [1–5]. Известно [6–8], что в результате возникновения внутренних напряжений, образования микро- и макротрещин и формирования коррозионных очагов бетонные и железобетонные изделия и конструкции теряли

© Тараканов О.В., Ерофеева И.В., Белякова Е.А., Москвин Р.Н., Санягина Я.А., Христофорова И.А., 2024

свою несущую способность и разрушались. Поэтому для моделирования поведения бетонных и железобетонных конструкций на протяжении всего заданного периода эксплуатации необходимо уметь прогнозировать физико-технические свойства материала, которые во многом определяются его микро- и макроструктурой. Известно, что характер изменения соотношения прочностей со временем указывает на различный темп нарастания первой: интенсивно в ранний период твердения бетона (до 28 суток и более) плавно и медленно после набора проектной прочности [6–9]. Однако многократно изменяющиеся в течение календарного года температурные и влажностные условия вызывают возникновение внутренних напряжений в пористой структуре бетонных конструкций, что является причиной колебания прочности, т.е. возникновение так называемого «волнообразного» характера изменения прочности бетона [11–14]. Этот эффект характеризуется протеканием процессов перекристаллизации и вторичной гидратации компонентов матрицы затвердевшего бетонного камня. При этом возможно изменение сплошности и, как следствие, плотности структуры композита. Для предотвращения возникновения этих негативных процессов в технологической линии изготовления бетонных изделий для конструкций, эксплуатируемых в сложных климатических условиях, предусматривают термическую и термовлажностную обработку, автоклавирование, введение наногидросиликатных компонентов, что позволяет ускорить твердение бетонной смеси [15–20].

Наряду с применением вышеуказанных способов влияния на скорость набора прочности бетонной смеси в настоящее время в рецептуру бетона активно вводятся различные многокомпонентные модификаторы, что требует проведения исследований процессов формирования микроструктуры цементного камня и бетона [21–26].

В исследованиях [27] отмечено, что образуемые продукты гидратации в присутствии тех или иных модифицирующих добавок напрямую зависят от природы этих компонентов и их количества, что обусловлено различными процессами, протекающими в индивидуальных и сложных системах с образованием гидратных фаз различной основности и кристаллохимического строения.

Исследования механизмов действия химических добавок на процессы гидратации и структурообразования цементных систем, проводимые авторами [21–23, 28–31], показали, что при формировании структуры цементных материалов с различной скоростью и интенсивностью в смеси протекают адсорбционные, электростатические, химические и другие процессы, которые неодинаковы в различные этапы твердения системы. В начальный период упрочнение цементного камня связано с образованием центров кристаллизации, разрастанием кристаллических гидратов и образованием контактов срастания; в дальнейшем происходит образование кристаллических сростков и формирование жесткого пространственного каркаса [28, 32].

В присутствии химических добавок и модификаторов указанные выше взаимодействия еще в большей степени осложняются вследствие влияния катионов и анионов добавок, особенно сложных (с точки зрения конформационного строения молекул суперпластификаторов и т.д.) Достаточно сложно говорить о воспроизводимости процессов и явлений, протекающих в цементной системе, гидратация которой протекает даже в абсолютно одинаковых условиях. В этом случае возможно говорить лишь о некоторых тенденциях гидратационного развития цементных систем и формировании определенных видов структур [25, 33, 34, 35].

Процесс формирования структуры цементного камня в первом приближении можно разделить на два этапа. На первом этапе, когда система находится в пластичном состоянии, образуются коагуляционные контакты и вокруг цементных частиц и наполнителя формируются адсорбционно-сольватные слои, толщина которых зависит от дисперсности и зарядового состояния частиц. На втором этапе система приобретает структурную прочность, и между частицами образуются псевдокристаллизационные и кристаллизационные контакты за счет образования и роста кристаллов в диффузном потоке.

На ранних стадиях гидратации цемента в системе образуются твердые растворы внедрения гидросиликатных и гидроалюминатных фаз [36]. Большое значение в этом случае имеет близость параметров кристаллических решеток и размеры атомов компонентов, параметры которых не должны различаться более, чем на 15%. При последующей гидратации может происходить распад твердых растворов вследствие достаточно большой разницы в размерах атомов кремния, кальция, кислорода и водорода, а также при наличии в твердых растворах неоднородностей концентраций и примесных атомов.

На раннем этапе твердения контакты между частицами вяжущего и микронаполнителя формируются за счет образования на поверхности частиц вяжущего, а также в пустотах и полостях гидратов AFm- и AFt-фаз. На более позднем этапе между частицами и волокнами гидроалюминатов формируется гелеобразный продукт C–S–H и пластинчатые кристаллы извести. Примесные ионы, присутствующие в жидкой фазе цементных систем, искажают структуру гидратных фаз и нарушают нормальный порядок их формирования. Например, большинство электролитов и пластифицирующих добавок стаби-

лизируют метастабильные гидроалюминаты кальция за счет поляризации межслоевой воды. В дальнейшем в сформировавшейся структуре композита может происходить перекристаллизация гидратов AFm- и AFt-фаз с высвобождением межслоевой воды, которая может способствовать возникновению внутренних напряжений и протеканию процессов вторичной гидратации, что приводит к разуплотнению структуры, состоящей из продуктов C–S–H, армированных гидратами AFm- и AFt-фаз.

Так, плотность наиболее термодинамически устойчивой фазы C3AH6 равна 2530 кг/м^3, а плотности метастабильных фаз C2AH8 – 1950 кг/м^3 и CAH10 – 1730 кг/м^3. Перекристаллизация гидроалюминатных фаз, происходящая в формирующихся гидросиликатных структурах, может приводить к снижению прочности цементных материалов в процессе твердения. Подобные явления были отмечены в наших исследованиях прочности бетона в период до 18 лет [12]. Все это свидетельствует о том, что цементные системы в процессе гидратации и твердения переходят из одного диссипативного состояния в другое.

Неравновесные динамические системы, которыми являются гетерогенные цементные системы, существуют за счет процессов, связанных с рассеянием энергии: процессами растворения и кристаллизации гидратов из пересыщенных растворов, реакциями диссоциации воды на поверхности твердых частиц и др. При протекании необратимого процесса структурообразования дисперсная цементная система, представляющая собой большое количество взаимодействующих фаз, извлекает и использует энергию из внешней среды, образуя диссипативную структуру, т.е. структуру, которая образуется и сохраняется благодаря обмену энергией и веществом с внешней средой в неравновесных условиях. В этом их отличие от равновесных структур, в которых обратимые превращения происходят при незначительных отклонениях от состояния равновесия.

Схватывание и твердение не характеризуется состоянием термодинамического равновесия, т.к. большинство первоначально формирующихся твердых растворов гидросиликатов и гидроалюминатов кальция неустойчивы и распадаются с образованием новых метастабильных фаз, в результате чего происходит формирование структуры твердения, протекающее медленно с диффузионным контролем. Замкнутая система химически активна и любое воздействие на нее может изменить свойство диссипативной структуры [36].

В данной работе основной целью является моделирование развития микроструктуры цементного камня с органоминеральными добавками. С этой целью необходимо разработать модель развития микроструктуры во времени с учетом возможных механизмов влияния компонентов на состав продуктов гидратации и характер раннего структурообразования.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В настоящее время в технологии бетонов широко применяются химические модификаторы, большинство из которых являются комплексными. Развитие теории и практики высокопрочных бетонов нового поколения повлекло за собой разработку и внедрение комплексных органоминеральных добавок, в состав которых входят современные суперпластификаторы и тонкомолотые минеральные наполнители [37, 38, 39]. Высокопрочные бетоны – это многофункциональные бетоны, сочетающие в себе, наряду с высокой прочностью (100–150 МПа), другие важнейшие свойства – высокие показатели морозостойкости, водонепроницаемости, упруго-пластических свойств и др. [40, 41, 42]. Достижение таких показателей возможно за счет применения СП и ГП совместно с тонкомолотыми микронаполнителями – каменной мукой (КМ), в том числе с наночастицами и дисперсной арматурой [1, 43, 44, 45].

Одной из наиболее важных особенностей высокопрочных бетонов также является исключение крупного заполнителя и замена его кварцевым песком, что способствует уменьшению эффекта микроднородностей в структуре [46, 47].

Считается, что в матрице (цементирующей системе) наиболее предпочтительным материалом является цемент с высоким содержанием силикатных фаз, которые выполняют основную структурообразующую роль [46].

Дозировка цемента в высокопрочных бетонах составляет около 600–800 кг/м^3 при очень низком содержании воды. Такая дозировка цемента важна для формирования матрицы с улучшенными реологическими свойствами, увеличения процесса гидратации. Однако повышенное количество цемента приводит ко многим недостаткам, таким как повышенная теплота гидратации, большая усадка и т.д. Приемлемой альтернативой для замены цемента служат минеральные добавки, такие как кальцит, диоксид кремния, зола-унос, доменный шлак и т.д. [48].

Каменная мука используется в бетоне не вместо цемента, а как добавка к цементу в количестве до 100% от его массы. Являясь гидратационно инертной по отношению к воде, каменная мука, полученная на основе прочных и плотных горных пород, в большей степени, чем цементы, подвержена разжижающему влиянию СП и в цементно-минеральных смесях, способствует созданию реологически активной матрицы, что повышает эффективность

действия СП и позволяет в большей степени понижать водопотребность смесей, в отличии от чисто цементных смесей.

Задачей исследований являлось изучение и моделирование возможных механизмов формирования структуры цементных материалов, наполненных тонкодисперсным карбонатом кальция в присутствии пластификаторов, в качестве которых рассматривались суперпластификаторы нового поколения на основе нафталинсульфокислоты (марки С-3) и поликарбоксилатные (марок Melflux).

В данной работе в качестве микронаполнителя использовали тонкомолотый кальцит $S_{уд}$ = 13 000 см^2/г. Суперпластификатор С-3 вводился с водой затворения в количестве 0,5% от массы цемента. Минеральная добавка использовалась в количестве от 5 до 50 % от массы цемента.

Основными целями при использовании органоминеральных добавок в строительных растворах и бетонах являлись следующие: повышение плотности упаковки системы за счет заполнения межзернового пространства частицами более мелкой фракции; формирование реологически активной тонкодисперсной матрицы, обеспечивающей свободное перемещение частиц более крупного размера на соответствующих уровнях, обеспечивая тем самым возможность понижения водопотребности смесей и повышения эффективности действия суперпластификаторов; повышение гидратационной активности наполненных цементных систем за счет использования тонкомолотых горных пород, частицы которых могут обеспечивать возможность связывания свободной извести в гидросиликатные структуры или являться центрами кристаллизации гидратных фаз цементного камня за счет эпитаксиального наращивания (например, кремнийсодержащие породы или кальцит).

При использовании тонкодисперсных микронаполнителей с точки зрения уплотнения структуры, очевидно, следует учитывать определенное количество добавок, которое может обеспечить не только уплотнение системы, но и сближение частиц с целью формирования контактов срастания. Авторы [49] показали, что существует оптимальный размер и количество минеральных частиц, при котором создается возможность максимального уплотнения структуры. Природу упаковки частиц можно рассматривать, используя следующие три метода: оптимизационные кривые упаковки частиц [48, 50, 51, 52]; аналитические модели упаковки частиц [52, 53, 54, 55, 56, 57]; численное моделирование [58].

Моделирование процессов формирования структуры материала следует рассматривать с позиций создания оптимальной топологии и прогнозирования возможных сценариев изменения микроструктуры с учетом влияния компонентов добавок на состав и свойства продуктов гидратации.

Моделирование в гетерогенной цементной системе достаточно сложно, вследствие ее многокомпонентного состава, полидисперсности и нестабильности, особенно на ранних стадиях гидратации, поскольку постоянно развивающийся и изменяющийся процесс кристаллизации гидратных фаз способствует постоянному переходу системы из одного состояния в другое. В настоящее время окончательно не сформированы законы структурообразования неупорядоченных систем, поэтому структурная топология с определенными допущениями, касающимися характера распределения частиц по размерам и их однородности, с учетом влияния компонентов добавок на состав продуктов гидратации позволяет анализировать характер изменения свойств структуры, возможность образования и перекристаллизации гидратов, влияющих, в целом, как на раннее структурообразование, так и на изменения свойств материала во времени.

В исследованиях, выполненных ранее [59], отмечается повышение прочности цементных материалов, наполненных тонкодисперсными карбонатсодержащими добавками, и проанализированы возможные механизмы действия кальцита. Однако для инициирования процессов химического взаимодействия необходимо создать «стесненные» условия для обеспечения сближения частиц и формирования прочных межчастичных контактов в системе.

Возможность эпитаксиального наращивания гидратов на минеральных частицах, способствующую увеличению количества контактов, можно описать уравнением Ферхюльста–Перла [60, 61]:

$$N_k = \frac{N_m \times N_o}{N_o - (N_o - N_m) \times \exp(-K_n \times \tau)}, \quad (1)$$

где N_0 – число контактов в момент времени $\tau = 0$; N_m – предельное число контактов в твердеющей системе, соответствующее полному истощению контактных зародышей на центрах кристаллизации; K_n – константа скорости образования контактов.

Анализ уравнения свидетельствует о том, что увеличение числа контактов может быть достигнуто только увеличением численности контактных зародышей.

Таким образом, сближение частиц до расстояний менее 0,1 $R_ч$ ($R_ч$ – радиус частицы) может способствовать возникновению кристаллизационных мостов как между частицами цемента, так и между частицами цемента и микронаполнителя при условии близких параметров кристаллических решеток гидратных фаз цемента и наполнителя. В этом отношении наибольший интерес представляет тонкомолотый кальцит.

Оптимальный показатель дисперсности минерального микронаполнителя должен быть в 3–4 раза выше дисперсности цемента. По показателю соотношения количества частиц микронаполнителя к количеству частиц цемента «С», с учетом влияния добавки на прочность цементных материалов, можно определить оптимальное количество микронаполнителя в системе.

Проанализированы возможные варианты развития микроструктуры цементных материалов с добавками микронаполнителя и суперпластификатора. В последние годы в качестве наполнителей используются различные наночастицы (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, нитрит бора, TiO_2) [62, 63, 64, 65], наноглина [66], а также измельченный гранулированный шлак [67], летучая зола [14] тонкомолотый кальций [48], микрокремнезем [43] и др. Перспективным является комбинирование нанокремнеземистых технологий с наногидросиликатными технологиями в производстве бетонов. Они в комплексе определяют, с одной стороны, реакцию $Ca(OH)_2$ с SiO_2, а с другой – кристаллизацию образующихся в растворе гидросиликатов на одноименных подложках [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании минеральных микронаполнителей важным является количество тонкодисперсных частиц, окружающих цементные частицы, которое может оказать экранирующее влияние на процессы гидратации цементного зерна, поэтому на первом этапе было определено счетное количество каждых частиц по методикам [68, 69, 70].

$$N_{ц} = \frac{\pi d_{ц}^3}{6} \times \rho_{ц} m_{ц}, \quad (2)$$

$$N_{м} = \frac{\pi d_{м}^3}{6} \times \rho_{м} m_{м}, \quad (3)$$

где $N_ц$, $N_м$ – количество частиц цемента и микронаполнителя соответственно; $m_ц$ и $m_м$ – масса цемента и микронаполнителя соответственно в смешанной системе, в долях единицы; $\rho_ц$ и $\rho_м$ – плотность цемента и микронаполнителя; $d_ц$, $d_м$ – диаметры частиц цемента и микронаполнителя.

Соотношение C будет равно:

$$C = \frac{N_{м}}{N_{ц}} = \frac{m_{м}\rho_{м}^2 S_{м}^3}{m_{ц}\rho_{ц}^2 S_{ц}^3}, \quad (4)$$

где $S_ц$, $S_м$ – значения удельной поверхности цемента и микронаполнителя.

Расчетами установлено, что количество частиц микронаполнителя при дозировках 5, 11, 20, 30, 40 и 50%, находящихся вокруг цементных частиц в цементно-песчаном растворе 1.2, составляет, соответственно, 3, 6, 13, 19, 26 и 32. Исследования показателей прочности наполненных цементно-песчаных растворов с добавками карбонатного микронаполнителя показали, что наилучшие значения прочности образцов были получены при дозировках в интервале 10–20% от массы цемента (табл. 1). Исследования проведены с применением портландцемента марки ПЦ 400 Д20, водоцементное отношение во всех случаях принималось равным 0,45.

По результатам исследования можно сделать вывод, что при содержании микронаполнителя в смеси свыше 20% снижение прочности образцов связано

Таблица 1

Влияние минеральных и органоминеральных добавок на прочность цементного камня

Состав	Кол-во добавки, % от массы цемента	Прочность при сжатии МПа	
		60 суток	1,5 года
ПЦ 400 Д20 В/Ц = 0,45	–	36,0	41,2
С добавкой кальцита	5	38,5	55,8
С добавкой кальцита	10	39,7	49,0
С добавкой кальцита и Суперпластификатора С-3	10 0,5	26,9	42,8
ПЦ 400 Д20 С добавкой кальцита В/Ц = 0,45	20	33,6	40,5
С добавкой кальцита и Суперпластификатора С-3	20 0,5	21,5	28,7
С добавкой кальцита	30	24,5	30,5

с экранированием активных зон цементных частиц частицами кальцита, что способствует замедлению гидратации и твердения.

При твердении вяжущих веществ в результате взаимодействия с водой образуются кристаллические и гелеобразные продукты, участвующие с негидратированными зернами в формировании трехмерного каркаса цементного камня.

Гидратация является неполной, когда в структуре образуется много свободных цементных зерен. Они играют жизненно важную роль. Негидратированные зерна цемента участвуют в гранулированной упаковке более высокого уровня, поскольку их размер находится между размером диоксида кремния, кварцевого порошка или микрокальцита в порошково-активированном бетоне.

Такие новообразования, как гидроалюмоферриты кальция переменного состава $C_4A_xP_{1-x}H_{13}$ и $C_3(A_xF_{1-x})H_6$, гидросульфоалюмоферриты моно- и трехсульфатной формы $C_3A(CS)H_{12}$ и $C_3A(CS)_3H_{12}$, имеющие четко выраженную кристаллическую природу, в первые же минуты и часы, прошедшие после затворения цемента водой, образуют первичный кристаллический каркас, в пределах которого, еще сильно разреженного, кристаллизуются все остальные продукты гидратации вяжущего [21, 29, 71].

Кристаллогидраты, образующиеся одновременно или последовательно (в зависимости от активности исходного минерала), заполняют свободное пространство в цементном камне и связываются с уже имеющимся каркасом путем срастания различных конгломератов друг с другом, а гелеобразные продукты гидратации уплотняют его [21, 29].

Структуры твердения, в зависимости от характера связи между новообразованиями, можно разделить на коагуляционные, кристаллизационно-конденсационные, кристаллизационные [21]. ***Коагуляционные структуры*** возникают в начальный период взаимодействия цементов с водой в результате сцепления через тонкие прослойки жидкости дисперсных частиц, образующих беспорядочную пространственную сетку. Эти структуры малопрочны, тиксотропны. ***Конденсационные структуры*** образуются за счет уменьшения жидких прослоек между частицами, что сопровождается их упрочнением. ***Кристаллизационные структуры*** характеризуются перекристаллизацией, или возникновением новых фаз, срастанием микрокристаллов. Формирование кристаллизационной структуры является основой создания прочности твердеющей системы. Упрочнение структуры объясняется развитием кристаллизационных контактов, при этом необходимым условием является обрастание контактов достаточно толстым слоем новообразований. Обрастание кристаллов приводит к увеличению прочности и в то же время к развитию внутренних напряжений, обусловливаемых ростом кристаллических контактов. Поэтому конечная прочность структуры будет зависеть от вклада каждого из этих факторов.

Проанализируем возможное модельное развитие процессов раннего структурообразования цементного камня с органоминеральными добавками (на примере суперпластификатора (СП) и микронаполнителя (кальцит)).

1. Ранний период (2–5 часов) (рис. 1)

На полиминеральной поверхности цементных частиц формируется псевдокристаллический слой гидратов AFm-фазы и в результате реакции аллюминатных фаз с $CaSO_4$ образуются волокнистые кристаллы AFt-фазы. Максимальное количество гидратов AFt-фазы формируется в период до 24 часов (75% – 3 часа, 84% – 24 часа) [28]. Гидратация силикатных фаз в присутствии СП замедлена вследствие снижения скорости гидратации и гидролиза силикатных фаз цемента.

В исследованиях, выполненных ранее, проведенных с использованием нескольких современных СП, показано, что, по данным рентгенофазового анализа, все суперпластификаторы замедляют гидратацию силикатных фаз цемента [69]. Установлено, что в присутствии всех СП интенсивность отражений извести ниже, чем в составе без добавки, а интенсивность отражений безводных силикатных фаз цемента в образцах со всеми СП выше, чем в контрольном составе (рис. 2–5, табл. 2, 3).

В ранее проведенных исследованиях [73, 74] анализировались рентгенограммы цементного камня в возрасте 18 лет с добавкой суперпластификатора С-3, на которых отмечается образование большого количества и различного состава мелкокристаллических гидросиликатных фаз, имеющих близкую, но искаженную структуру, о чем косвенно свидетельствуют формы их пиков. Присутствие в цементных системах мелкокристаллической многофазовой структуры гидросиликатов кальция является причиной повышения прочности каменных материалов.

Необходимо также отметить протекание процесса стабилизация гидратов AFm-фаз на начальном этапе формирования микроструктуры цементных материалов с органическими добавками, что характеризуется повышением пластической и ранней прочности системы (рис. 6).

Характерно, что формирование кристаллических гидратов AFm- и AFt-фаз происходит в присутствии гелеобразных C–S–H фаз, что способствует снижению внутренних напряжений в системе, возникающих вследствие формирования кристаллических фаз.

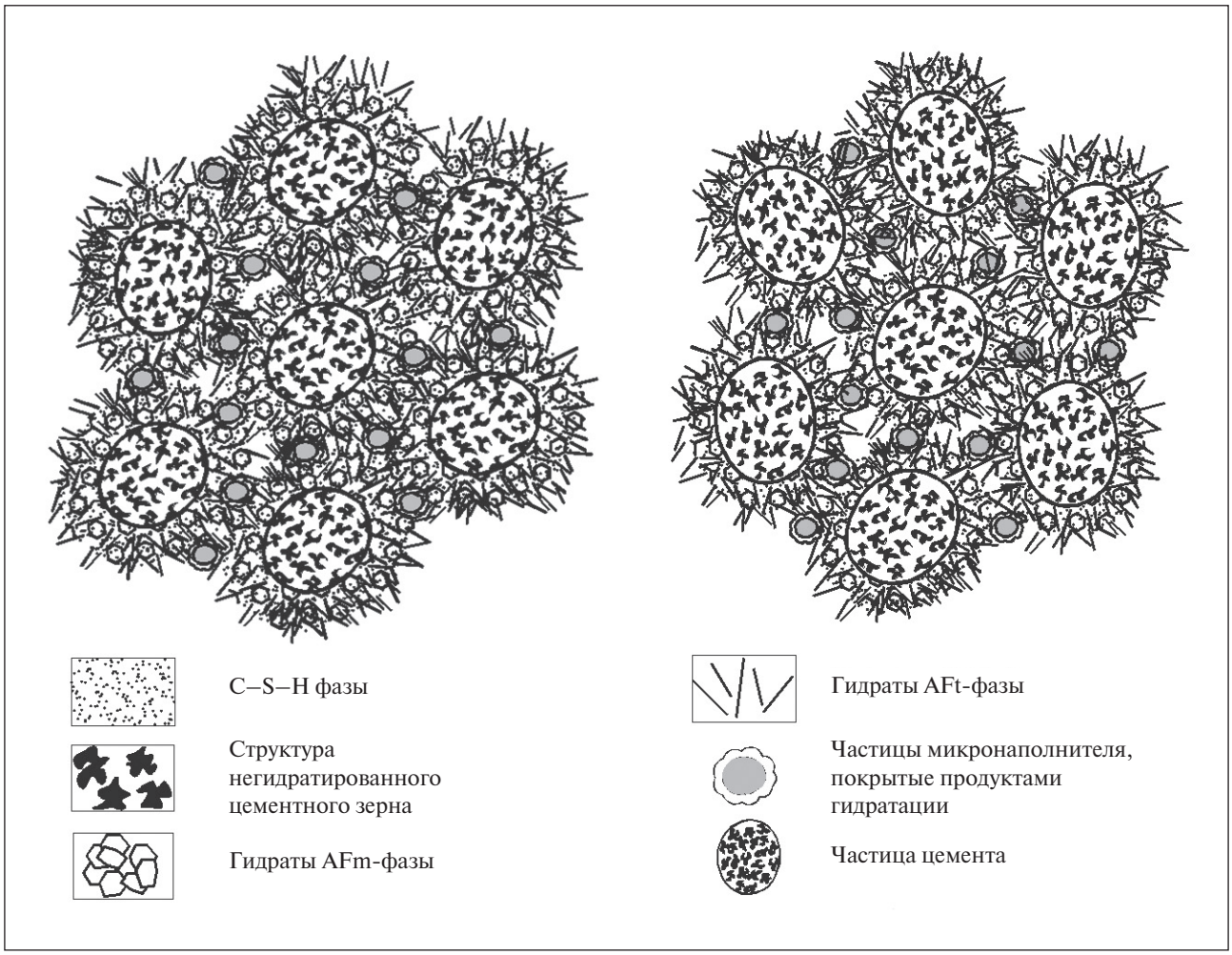


Рис. 1. **Ранний период структурообразования**

Стабилизация эттрингита и AFm-фаз в присутствие СП, отмеченная в наших исследованиях [74], может оказать отрицательное влияние на структуру цементного камня вследствие возможности его перекристаллизации в моносульфатную форму, особенно в период 28 суток и более.

По данным [28], при перекристаллизации эттрингита в моносульфатную форму по схеме (1):

$$C_3AC\bar{S}_3H_{31} \rightarrow C_3AC\bar{S}H_{12} + 2C\bar{S}H_2 + 15H_2O \qquad (5)$$

сопровождается уменьшением количества связанной воды с 45,2 до 24,2 %, а пористость увеличивается до 54,5% с повышением общего удельного объема системы на 17% по сравнению с первоначальным удельным объемом эттрингита. Как отмечалось выше, перекристаллизация гидратов AFm-фаз (C_2AH_8, CAH_{10}, $C_4AH_{13–19}$) также может привести к разуплотнению структуры, связанной с образованием гидратов, содержащих меньшее количество химически связанной воды и имеющих большую удельную массу (C_3AH_6) по сравнению с массой гидратов AFm-фаз. Термодинамический анализ возможных схем перекристаллизации выполнен в наших ранних исследованиях [26].

2. Средний период (5–24 часа)

В период до 24 часов в реакцию вступает до 30% цемента. В этот период на зернах цемента формируется гелеобразный слой C–S–H фаз, который поглощает пластинки AFm-фазы и волокна AFt-фазы, межзерновое пространство постепенно заполняется гидратной массой сложного состава. Образование AFm- и AFt-фаз способствует армированию C–S–H слоя и постепенному срастанию гидратных оболочек (рис. 7).

Для срастания необходим межзерновой контакт, поэтому в цементных системах, наполненных гидратационно-активным тонкодисперсным микронаполнителями, процесс будет проходить быстрее. Вследствие сквозьрастворного механизма гидрата-

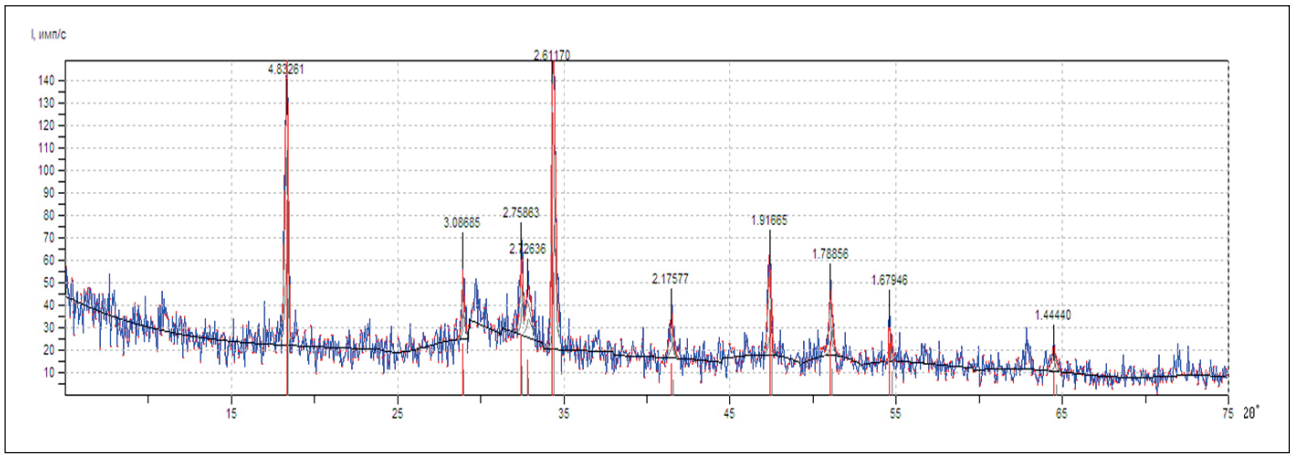


Рис. 2. **Рентгенограмма цементного камня, гидратированного без добавок в течение 180 сут.**

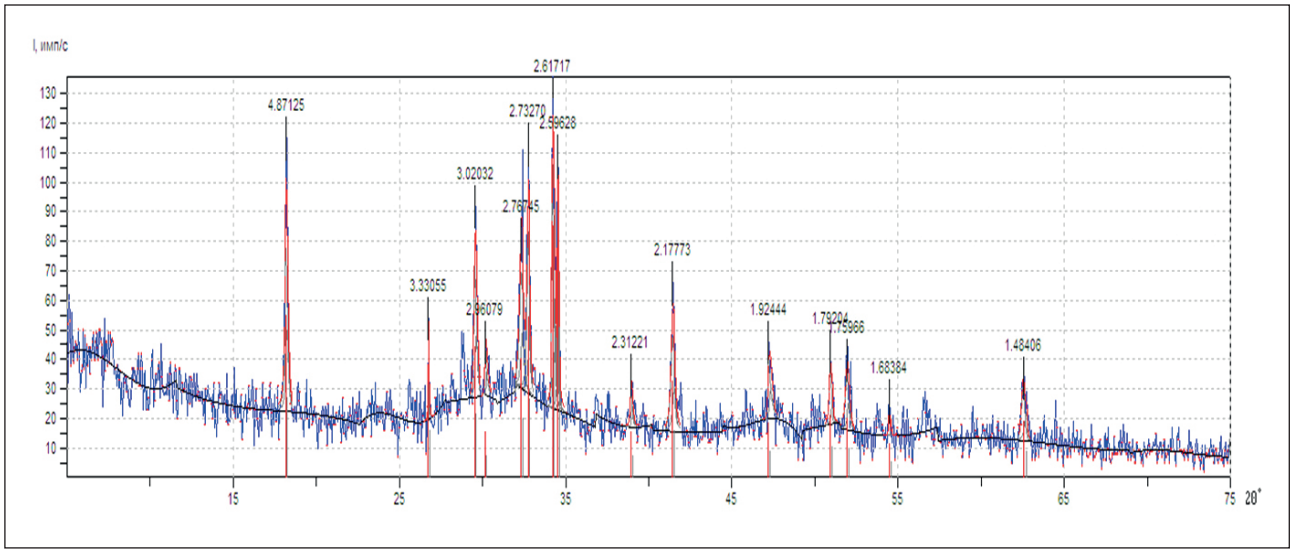


Рис. 3. **Рентгенограмма цементного камня, гидратированного с добавкой Melflux 4930 в течение 180 сут.**

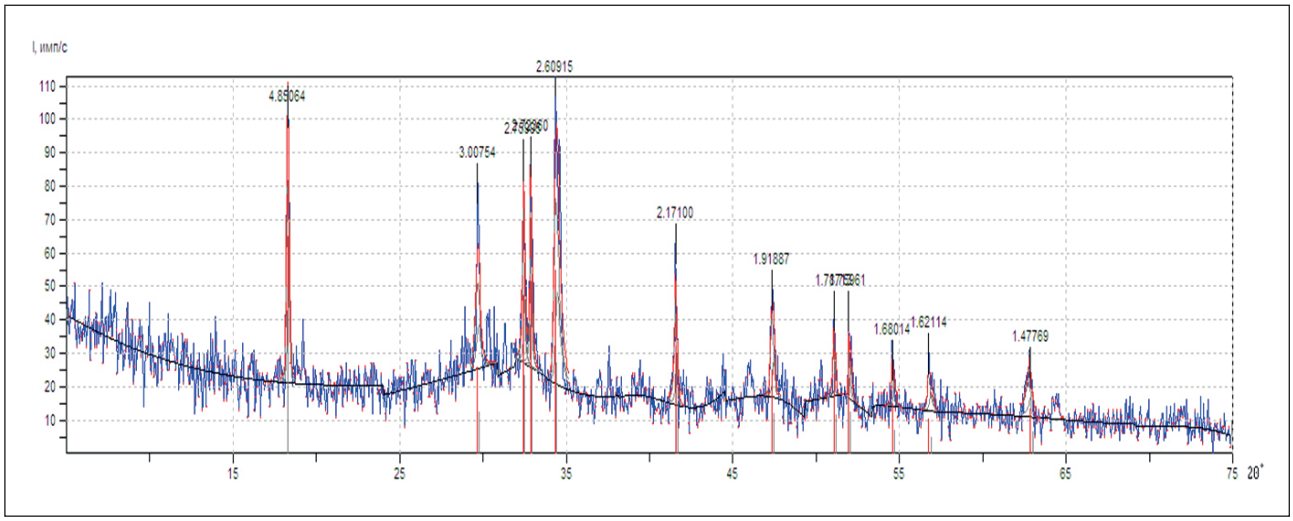


Рис. 4. **Рентгенограмма цементного камня, гидратированного с добавкой Melflux 5581 в течение 180 сут.**

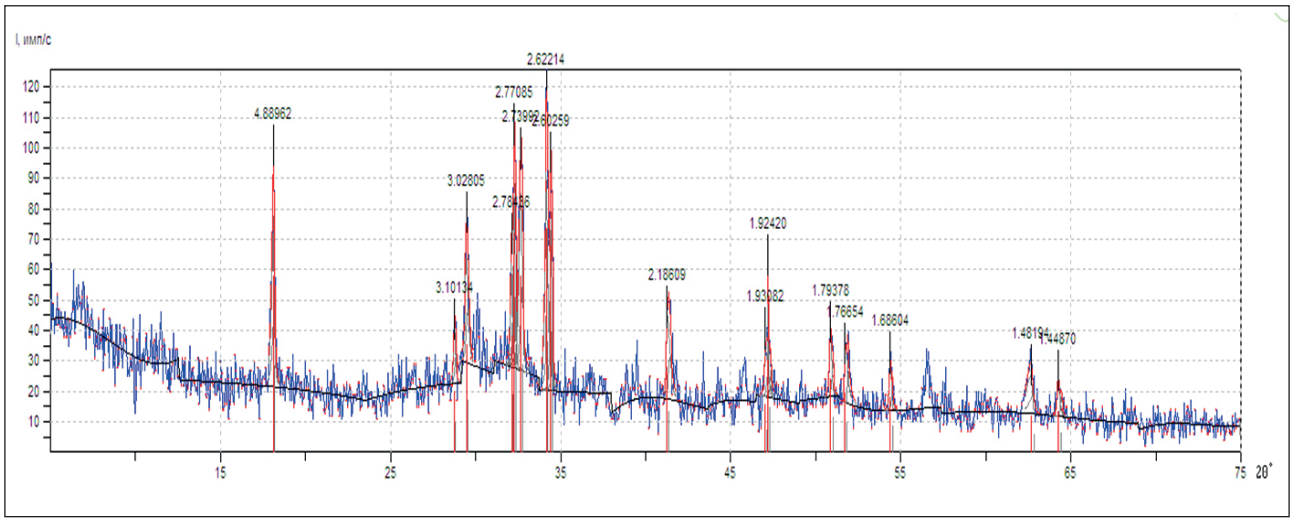


Рис. 5. **Рентгенограмма цементного камня, гидратированного с добавкой Melflux 1641 в течение 180 сут.**

Таблица 2

Интенсивность отражений извести на рентгенограммах цементного камня с добавками суперпластификаторов

Состав	Интенсивность Imax при d [Å]							
	4,93	3,11	2,63	1,93	1,79	1,69	1,485	1,45
№ 1 (контрольный)	87,3	23,7	110,5	38,6	24,8	23,4	нет	10,8
№ 2 (0,5%Melflux 4930F)	55,2	49,9	85,6	19,0	21,6	11,9	19,2	нет
№ 3 (0,5%Melflux 5581F)	65,4	нет	55,3	25,3	24,0	15,2	13,6	нет
№ 4 (0,5%Melflux 1641F)	58,2	20,4	73,6	15,9	24,4	18,3	12,5	13,6

Таблица 3

Интенсивность отражений C_3S и β-C_2S на рентгенограммах цементного камня с добавками суперпластификаторов

Состав	Интенсивность Imax	
	Alit (d = 2,7761Å)	Alit (d = 2,744Å)
№ 1 (контрольныйl)	27,7	16,3
№ 2 (0,5%Melflux 4930F)	40,7	54,7
№ 3 (0,5%Melflux 5581F)	47,6	51,8
№ 4 (0,5%Melflux 1641F)	38,8	58,5

ции образование контактных мостиков может происходить, когда частицы находятся на расстоянии до 0,1 Rч (Rч – радиус частицы) (рис. 8).

В результате срастания гидратных оболочек частиц образуются зоны повышенной плотности гидратных фаз, связанные между собой оболочки определяют раннюю прочность структуры, которая также зависит от распределения частиц по размерам (рис. 9).

Действие добавки гидросиликата кальция [17] заметно проявляется между 6–10 ч. после приготовления смеси. Через 6 ч. прочность превышает контрольную в 32 раза, через 8 ч. – в 10,6 раз и через 10 ч. – в 4,3 раза. Через сутки твердения и в дальнейшем прочностные показатели постепенно выравниваются. Важно, что через 9–10 ч. возможно распалубливание форм и обеспечение твердения изделий при температуре около 20 °С без проведения тепловлажностной обработки. При содержании 3,5% добавки С–S–H прочность бетона, равная 15 МПа, была достигнута через 8 ч.

3. Поздний период

Происходит уплотнение гидратных оболочек в зонах срастания и уменьшается проницаемость пленок,

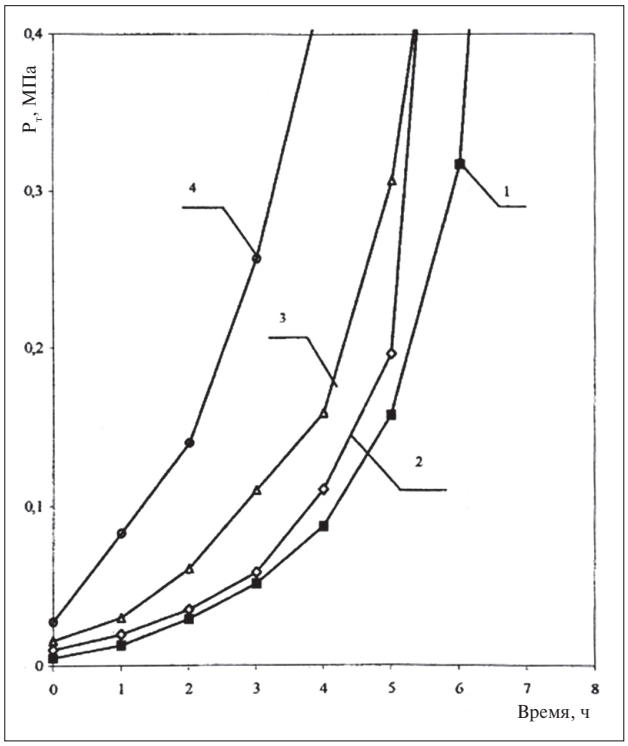


Рис. 6. **Изменение пластичной прочности цементно-песчаного раствора с добавкой кальцита [26] Ц/П = 1:2, В/Ц = 0,5. Ульяновский ПЦ 400 Д20:** 1 – без добавки; 2 – с добавкой карбонатного микронаполнителя 5%; 3 – то же, 10%; 4 – то же, 20%

формирующихся на частицах цемента. Продукты гидратации образуются не только на зернах цемента, но и на частицах микронаполнителя. К 7–10 суткам зазоры между частицами практически исчезают и заполняются гидратными продуктами. AFm-фазы могут находиться как внутри, так и снаружи оболочек. Кристаллы AFt-фазы (до 10 мкм) находятся, как правило, на поверхности оболочек или в пустотах структуры. Дальнейший процесс гидратации замедляется и протекает с образованием плотных, переплетающихся между собой гидросиликатно-гидроалюминатных фаз сложного состава (рис. 10).

В период 60-90 суток в образцах с добавкой СП отмечаются большие слоистые кристаллы $Ca(OH)_2$ неправильной формы (рис. 11) и гидратные фазы C–S–H фаз в форме фольги и листоподобных структур. Образуется плотная, хорошо закристаллизован-

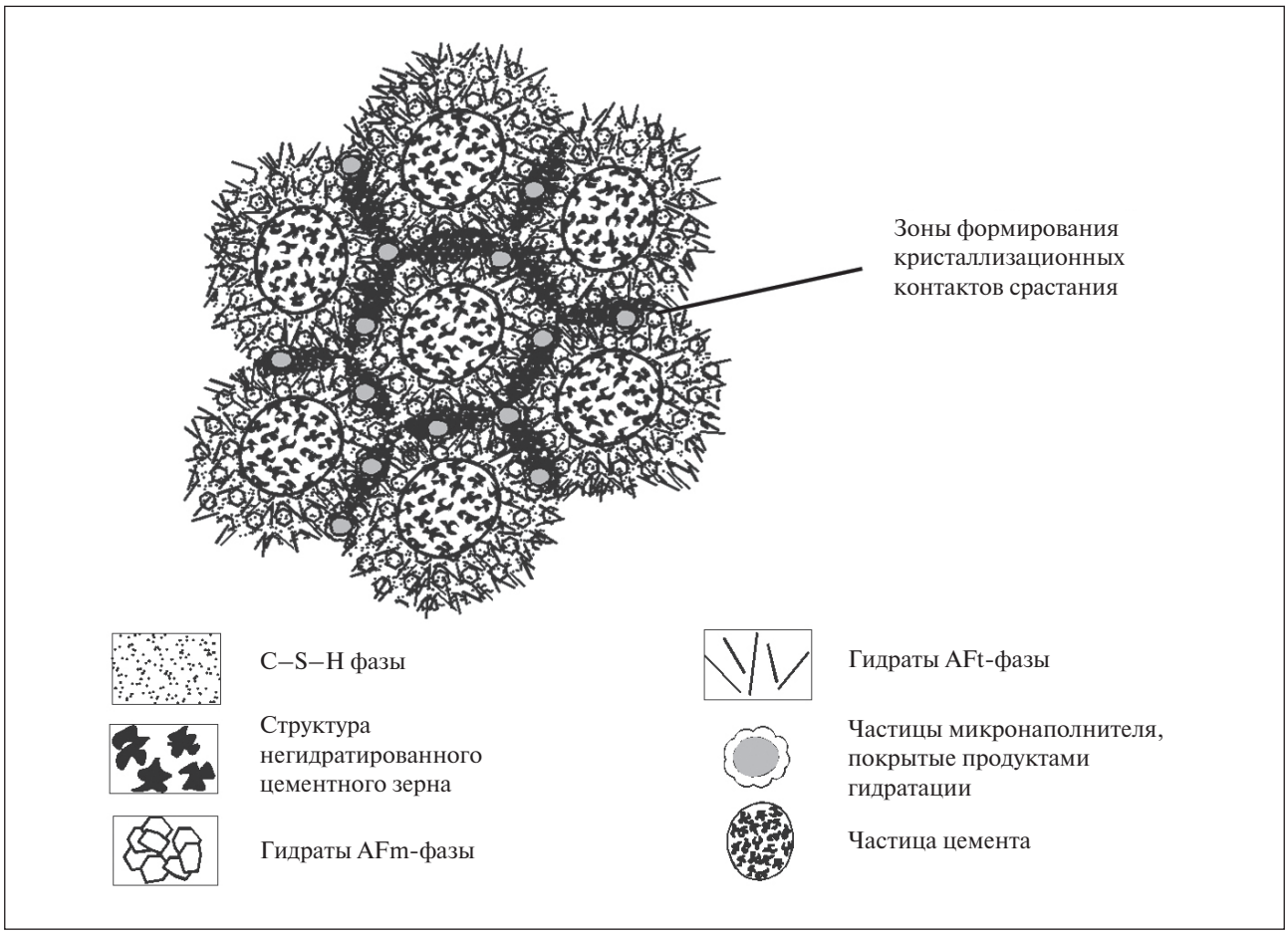


Рис. 7. **Средний период структурообразования**

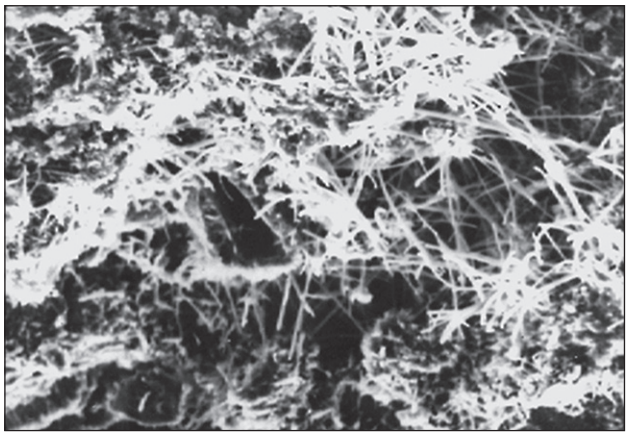


Рис. 8. **Игольчатые кристаллы эттрингита в структуре цементного камня (×3000). СЭМ**

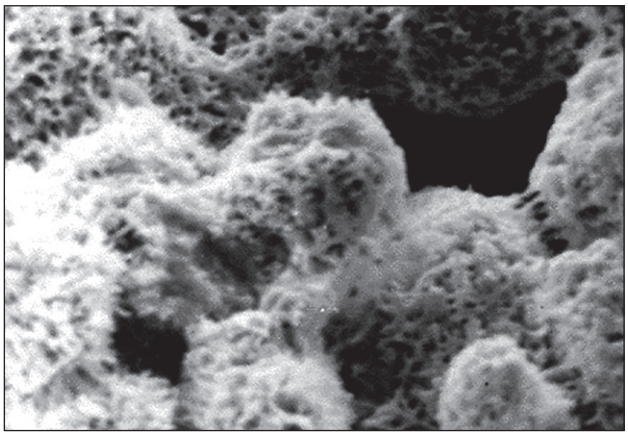


Рис. 9. **Частицы гидратированного цементного камня (×7000). СЭМ**

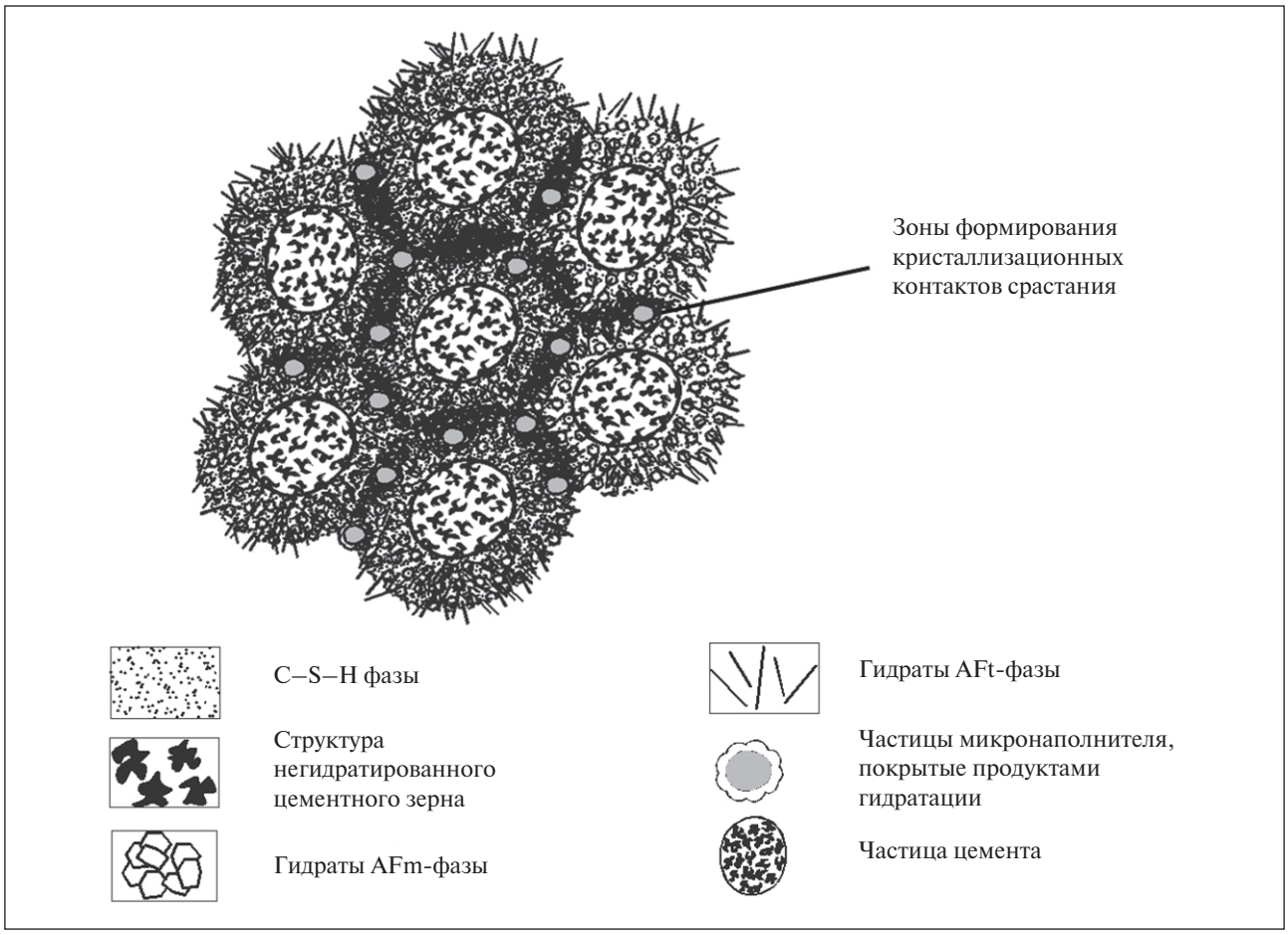


Рис. 10. **Поздний период структурообразования**

ная структура. По данным РФА [26, 75] в цементном камне с добавкой СП и кальцита в возрасте 60 суток нормального твердения присутствуют гидратные фазы: C–S–H, $Ca(OH)_2$, эттрингит (и его железосодержащий аналог), моногидросульфоалюминат кальция, CAH_{10}. Ограниченное количество C_3AH_6 свидетельствует о стабилизации гидратов AFm-фаз и замедлении их перекристаллизации в C_3AH_6.

Процессы кристаллизации, стабилизации и последующей перекристаллизации гидроалюминатных фаз остаточно сложны и зависят от многих факторов. В наших исследованиях [74] установлено, что в це-

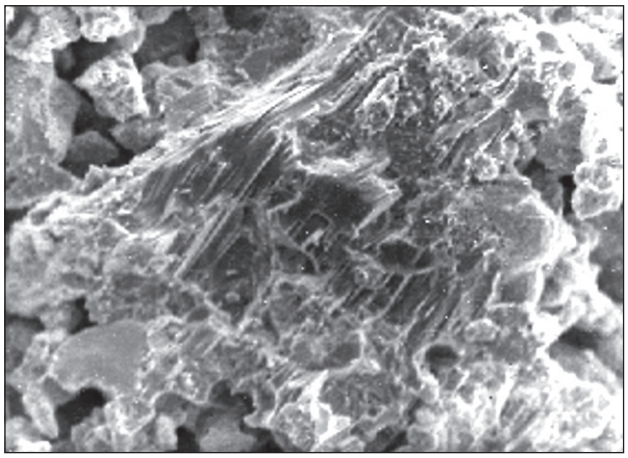


Рис. 11. **Кристаллы $Ca(OH)_2$ в структуре гидратированного цементного камня (×1500). СЭМ**

ментном камне, гидратированном с добавкой суперпластификатора С-3 и твердевшем в нормальных условиях в течение 18 лет, на рентгенограммах обнаружены стабильные отражения фазы эттрингита. В отношении гидросиликатных фаз отмечается, что интенсивности отражений в образцах с добавкой С-3 несколько ниже, чем в образцах без добавки. Формы пиков этих отражений, имеющие ступенчатую, несимметричную форму, косвенно свидетельствуют о возможности образования в присутствии С-3 широкого спектра мелкокристаллических гидросиликатных фаз, имеющих близкую, но искаженную структуру.

Перспективным направлением исследований является анализ возможности применения в цементных системах бинарных и более сложных и многокомпонентных смесей микронаполнителей, различающихся по химико-минералогическому составу и состоянию поверхности частиц. В этом случае создается возможность нивелирования различного характера влияния СП и ГП на разжижение минеральных порошков и возможности кристаллизации гидратных фаз на подложке частиц микронаполнителя.

В наших исследованиях, выполненных с использованием индивидуальных карбонатсодержащих пород (молотый доломит и известняковая мука) и их смеси, показано, что использование бинарной смеси в высокопрочных бетонах, по сравнению с индивидуальными, позволяет значительно повышать прочность бетона. Так, например, прочность состава с добавкой молотого доломита в возрасте 1 сут. составляет 40,8 МПа, а состава, изготовленного из смеси доломита и известняковой муки, – 74,4 МПа, т.е. почти в 2 раза. В последующие сроки прирост прочности составляет 15–20%. Исследования, выполненные в работе [76], также показали, что применение бинарной смеси микронаполнителей оказалось значительно более эффективным по сравнению с индивидуальными. В возрасте 28 сут. прочность бетона на смеси микронаполнителей составила 115 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ структурной топологии и моделирование процессов формирования микроструктуры наполненных цементных композиций, выполняемых совместно с анализом продуктов гидратации и кинетики твердения, позволяют прогнозировать возможные механизмы действия комплексных добавок и, в определенном смысле, прогнозировать возможные сценарии развития микроструктуры цементного камня, во многом определяющей основные физико-химические свойства бетона и его долговечность. Применение в бетоне микронаполнителей на основе карбонатных пород позволяет, с одной стороны, использовать частицы кальцита в качестве подложки для наращивания гидратных фаз цементного камня, близких по кристаллическим параметрам решетки к кальциту, с целью активации процессов гидратации, с другой стороны, частицы кальцита могут являться демпфирующими элементами микроструктуры, что является положительным фактором с точки зрения снижения уровня внутренних напряжений, возникающих при возможности перекристаллизации метастабильных гидроалюминатных фаз цементного камня, стабилизации которых способствуют практически все пластифицирующие добавки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Alharbi, Y. R., Abadel, A. A., Mayhoub, O. A., & Kohail, M. Effect of using available metakaoline and nanomaterials on the behavior of reactive powder concrete. Construction and Building Materials, 121344. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121344

2. Wang, J., Dong, S., Wang, D., Yu, X., Han, B., & Ou, J. Enhanced Impact Properties of Concrete Modified with Nanofiller Inclusions. Journal of Materials in Civil Engineering. 31(5); 04019030. http://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002659

3. Wang J., Dong S., Zhou C., Ashour A., Han B. Investigating pore structure of nano-engineered concrete with low-field nuclear magnetic resonance. Journal of Materials Science. 2021; 56(1):243–59.

4. Maroliya M.K. Micro structure analysis of reactive powder concrete. International Journal of. Engineering research and Development. 2012; 4(2):68-77.

5. Edward G. Fundaments of High Performance Concrete / G. Edward, P. Nawy; 2001.

6. Meng W., Khayat K.H. Effect of graphite nanoplatelets and carbon nanofibers on rheology, hydration, shrinkage, mechanical properties, and microstructure of UHPC. Cement and concrete research. 2018; 105:64–71.

7. Wu B., Jin H. Compressive fatigue behavior of compound concrete containing demoulded concrete lumps. Construction and Building Materials 2019; 210:140–56.

8. Wang X., Dong S., Ashour A., Zhang W., Han B. Effect and mechanisms of nanomaterials on the interface between aggregates and cement mortars. Construction and Buildinging Materials 2020; 240:117942.

9. Cassagnabère F., Escadeillas G., Mouret M. Study of the reactivity of cement / metakaolin binders at early age for specifc use in steam cured precast concrete. Construction and Building Materials. 23(2):775-784. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.022

10. Максимова И.Н. Структура и конструкционная прочность цементных композитов / И.Н. Максимова, Н.И. Макридин, В.Т. Ерофеев, Ю.П. Скачков. М.: Издательство АСВ, 2017. 400 с.

11. Миронов С.А. Теория и методы зимнего бетонирования. М.: Стройиздат, 1975. 700 с.

12. Макридин Н.И., Максимова И.Н., Овсюкова Ю.В. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Часть 1 // Строительные материалы. 2010. № 10. С. 74–77.

13. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Основы бетоноведения. Санкт-Петербург: Строй Бетон, 2006. 691 с.

14. Yalçınkaya Ç., Yazıcı H. Effects of ambient temperature and relative humidity on ear-ly-age shrinkage of UHPC with high-volume mineral admixtures. Construction and Building Materials. 2017. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.198

15. Yazici H., Deniz E., Baradan B. The effect of autoclave pressure, temperature and du-ration time on mechanical properties of reactive powder concrete. Construction and Building Materials. 2013; 42:53–63. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.003

16. Shen P., Lu L., Chen W., Wang F., Hu S. Efficiency of metakaolin in steam cured high strength concrete. Construction and Building Materials. 2017; 152:357–66. http://doi.org/10.1016/j. conbuildmat.2017.07.006

17. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Мороз М.Н., Троянов И.Ю., Володин В.М., Суздальцев О.В. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов // Строительные материалы. 2014. № 5. С. 88–91.

18. Hiremath P.N., Yaragal S.C. Effect of different curing regimes and durations on early strength development of reactive powder concrete. Construction and Building Materials. 2017; 154:72–87. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.181

19. Helmi M., Hall M.R., Stevens L.A., Rigby S.P. Effects of high-pressure/temperature curing on reactive powder concrete microstructure formation. Construction and Building Materials. 2016; 105:554–62. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.147

20. Arabi N. Formation of C-S-H in calcium hydroxideblast furnace slag-Quartz-water system in autoclaving conditions / N. Arabi, R. Jauberthie, N. Chelghoum, L. Molez. Advances in Cement Research. 2015; 27(3):153–162.

21. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.

22. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 187 с.

23. Рамачадран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др. Добавки в бетон: справ. пособие. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.

24. Коренькова С.Ф., Шеина Т.В. Основы и концепция утилизации химических осадков промстоков в стройиндустрии. Самара: Сам. гос. архитектур.-строит. ун-т, 2004. 208 с.

25. Тараканов О.В. Цементные материалы с добавками углеводов. Пенза: Пенз. гос. архитектур.-строит. акад., 2003. 165 с.

26. Тараканов О.В., Пронина Т.В. Гидратация и твердение цементных материалов с добавками минеральных шламов. Пенза: Пенз. гос. ун-т архитектуры и стр-ва, 2006. 150 с.

27. Zanni H., Cheyrezy M., Maret V., Philippot S., Nieto P. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using 29Si NMR. Cement and Concrete Research. 1996. http://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00197-2

28. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986. 208 с.

29. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. Л.: Стройиздат, 1974. 80 с.

30. Kurdowski W. The Properties of Cement Paste. Cement and concrete chemistry. 2014. http://doi.org/10. 1007/978-94-007-7945-7

31. Taylor H. Cement chemistry. Acad. Press; 1990. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00023-7

32. Golewski G.L., Szostak B. Application of the C-S-H phase nucleating agents to im-prove the performance of sustainable concrete composites containing fly ash for use in the precast concrete industry. Materials. 2021; 14(21):6514.

33. Bobrishev A.A., Shafigullin L.N., Erofeev V.T., Treshchev A.A., Sotnikov M.I., Kozin V.A. Study of Effects of Redispersable Latex Powders On Hardening Kinetics of Cement-Sand Composites. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2016, 7(4):795–802.

34. Erofeev V., Bobryshev A., Lakhno A., Shafigullin L., Khalilov I., Sibgatullin K., Igtisamov R. Theoretical evaluation of rheological state of sand cement composite systems with polyoxyethylene additive using topological dynamics concept. Solid State Phenomena, 2016, 871:96–103.

35. Thomas J.J., Jennings H.M., Chen J.J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. The Journal of Physical Chemistry. 2009; 113(11): 4327-4334. http://doi.org/10.1021/jp809811w

36. Вернигорова В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы Cao-SiO2-H2O. Пенза: ЦНТИ, 2001. 393 с.

37. Feldman R.F. The effect of sand cement ration and silica fume on the microstructure of mortars / R.F. Feldman. Cement and Concrete Research. 1986;16(3):31–39.

38. Golewski G.L. The beneficial effect of the addition of fly ash on reduction of the size of microcracks in the ITZ of concrete composites under dynamic loading. Energies 2021; 14(3):668.
39. Fedortsov A., Fedortsov V., Ashchepkov M.V., Rusakov K.V., Gladkin S., Erofeev V. Improving the strength and resistance of cement composites to the external environment by utilizing complex additives. E3S Web of Conferences. 2021; 281: 03014. https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0- 85144858704&doi=10.1051%2fe3sconf% 2f202128103014&partnerID=40&md5=4503030c26aa434ed0fdb620f11caf62
40. Ji T., Chen C.Y., Zhuang Y.Z. Evaluation method for cracking resistant behavior of reactive powder concrete. Constr Build Mater 2012; 28:45–9. http://doi.org/10.1016/j. conbuildmat.2011.08.060
41. Aïtcin P.C. Cements of yesterday and today – concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research. 2000. http://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00365-3
42. Richard P. Composition of Reactive Powder Concrete. Scientific Division Bougies / P. Richard, M. Cheurezy. Cement and Concrete Research. 1995; 25(7):1501–1511.
43. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – a review. Construction and Building Materials. 2010. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014
44. Melián G., Barluenga G., Hernández-Olivares F. Toughness increase of self compacting concrete reinforced with polypropylene short fibers. Materials de Construcción. 2010; 60(300). http://doi.org/10.3989/mc.2010.52309
45. Dong S., Wang Y., Ashour A., Han B., Ou J. Uniaxial compressive fatigue behavior of ultra-high performance stainless concrete reinforced with super-fine wires. International Journal of Fatigue. 2021; 142:105959.
46. Richard P., Cheyrezy M. Composition of reactive powder concretes. Cement and Concrete Research. 1995; 25:1501–11. http://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00144-2
47. Shi C, Wu Z, Xiao J, Wang D, Huang Z, Fang Z. A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design. Construction and Building Materials. 2015; 101:741–51. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.088
48. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Сибгатуллин И.Р. Карбонатные цементы низкой водопотребности. М.: Изд-во АСВ, 2021. 364 с.
49. Белов В.В., Смирнов М.А. Формирование оптимальной структуры строительной смеси // Строительные материалы. 2009. № 9. С. 88–90.
50. Andreasen A.H.M. Ueber die Beziehungen zwischen Kornabstufungen und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten), Kolloid-Zeitschrift 50: 1930; 217–228 (in Ger. Zeitschrif).
51. Funk J.E., Dinger D.R. Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions, Applied to Ceramic Manufacturing. Bost: Kluwer Acad. Press; 1994.
52. Zheng J., Johnson P.F., Reed J.S. Improved equation of the continuous particle size dis-tribution for dense packing. Journal of the American Ceramic Society. 73(5):1392-1398. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05210.x
53. De Larrard F. Concrete mixture proportioning: a scientific approach. London; New York. 1999. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004
54. Goltermann P., Johansen V., Palbøl L. Packing of aggregates: an alternative tool to determine the optimal aggregate mix. ACI Mater J 1997. http://doi.org/10.14359/328
55. De Larrard F. Ultrafine particles for the making of very high strength concretes. Cement and Concrete Research. 1989. http://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90079-3
56. Kwan AKH, Chan KW, Wong V. A 3-parameter particle packing model incorporating the wedging effect. Powder Technology. 2013. http://doi.org/10.1016/j.powtec. 2013.01.043
57. Wong V., Kwan A. K. H. A 3-parameter model for packing density prediction of ternary mixes of spherical particles. Powder Technology. 2014. http://doi.org/10.1016/j.powtec. 2014.08.036.
58. Roussel N., Geiker M.R., Dufour F., Thrane L.N., Szabo P. Computational modeling of concrete flow: general overview. Cement and Concrete Research. 2007. http://doi.org/10.1016/j.cemconres. 2007.06.007
59. Тараканов О.В., Акчурин Т.К., Белякова Е.А., Москвин Р.Н. Расширение базы комплексных органоминеральных добавок в технологии бетонов // Вестник ВолгГТУ. Серия: Строительство и архитектура. 2022. № 3 (88). С. 97–107.
60. Гаркави М.С., Фетисова Л.А., Шумова Л.В. и др. Активация структурообразования при твердении вяжущих веществ // Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения. Материалы X Академических чтений РААСН. 2006. С. 89–94.
61. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 279 с.
62. Zhang W., Han B., Yu X., Ruan Y., Ou J. Nano boron nitride modified reactive powder concrete. Construction and Building Materials. 2018. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.244
63. Li Z., Di S. The microstructure and wear resistance of microarc oxidation composite coatings containing nano-hexagonal boron nitride (HBN) particles. Journal of Materials Engineering and Performance. 2017. 26:1551–1561. http://doi.org/10.1007/s11665-017-2582-1
64. Wang T., Wang M., Fu L., Duan Z., Chen Y., Hou X., et al. Enhanced thermal conductivity of polyimide composites with boron nitride nanosheets. Scientific Reports 8(1). 2018. http://doi.org/10.1038/s41598-018-19945-3
65. Han B.B, Li Z., Zhang L., Zeng S., Yu X., Han B.B, et al. Reactive powder concrete reinforced with nano SiO_2-coated TiO2. Construction and Building Materials. 2017; 148:104–12. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.065
66. Irshidat M.R., Al-Saleh M.H. Thermal performance and resistance of nanoclay modified cementitious materials. Construction and Building Materials. 2018. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat. 2017.10.127

67. Yazici H., Yiğiter H., Karabulut ASß, Baradan B. Utilization of ash and ground granulated blast furnace slag as an alternative silica source in reactive powder concrete. Fuel. 2008; 87:2401–7. http://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.005

68. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.

69. Tarakanov O.V., Belyakova E.A., Kalashnikov V.I., Grintsova O.V. Makridin N.I. The Influence of Plasticizers on the Composition of Cement Stone Hydration Products. International Symposium on Mechanical Engineering and Material Science (ISMEMS 2016). Advances in Engineering Research. 2016; 93:186-191. http://doi.org/10.2991/ISMEMS-16.2016.33

70. Калашников В.И., Нестеров В.Ю., Хвастунов В.Л., Комохов П.Г., Соломатов В.И. и др. Глиношлаковые строительные материалы. Пенза. 2000. С. 206.

71. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня [Электронный ресурс] : Монография / С.В. Самченко : М-во образования и науки Рос. Федерации. Нац. исследоват. Моск. гос. строит. ун-т. Электрон. дан. и прогр. (14 Мб). М.: НИУ МГСУ, 2016.

72. Калашников В.И., Хвастунов Л.В., Викторова О.Л., Журавлев В.М., Степанов В.И. Теоретические предпосылки высокой поверхностной реакционной активности карбонатов в формировании прочности карбонатно-цементных и карбонатно-шлаковых вяжущих // Современные проблемы строительного материаловедения. V акад. чтения РААСН. 1999. Воронеж. С. 181–187.

73. Макридин Н.И., Тараканов О.В., Максимова И.Н., Суров И.А. Фактор времени в формировании фазового состава структуры цементного камня // Региональная архитектура и строительство. 2013. № 2 (16). С. 26–31.

74. Макридин Н.И., Тараканов О.В., Максимова И.Н., Суров И.А. Фазовый состав и механические свойства модифицированной структуры цементного камня многолетнего твердения // Вестник ВолгГАСУ. Серия. Строительство и архитектура. 2013. № 31 (50). С. 136–144.

75. Штарк Й., Больцман К., Зайфарт К. Является ли эттрингит причиной разрушения бетона // Цемент и его применение. 1998. № 2. С. 13–22.

76. Тараканов О.В., Акчурин Т.К., Белякова Е.А., Душко О.В. Перспективы применения комплексных органоминеральных добавок в бетонах нового поколения // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2023. Вып. 2(91). С. 88–98.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тараканов Олег Вячеславович – доктор технических наук, декан факультета «Управление территориями», профессор кафедры «Кадастр недвижимости и право», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, tarov60@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1773-6095

Ерофеева Ирина Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры основ архитектуры и художественных коммуникаций, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, ira.erofeeva.90@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1506-8502

Белякова Елена Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Кадастр недвижимости и право», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, var_lena@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0816-6040

Москвин Роман Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, moskva_in@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3161-3988

Санягина Яна Андреевна – исполнительный директор 3Д-Бетон, Москва, Россия, sanyagina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0969-5297

Христофорова Ирина Александровна – доктор технических наук, профессор, кафедра химических технологий, Владимирский государственный университет, Владимир, Россия, khristoforova-i@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4768-4425

ВКЛАД АВТОРОВ

Тараканов О.В. – научное руководство; разработка концепции и развитие методологии исследования; составление заключительных выводов.

Ерофеева И.В. – обработка и анализ экспериментальных данных; графическое и табличное представление результатов исследования; написание оригинального текста статьи; составление промежуточных выводов.

Белякова Е.А. – обработка и анализ экспериментальных данных; графическое и табличное представление результатов исследования; написание оригинального текста статьи; составление промежуточных выводов.

Москвин Р.Н. – сбор и систематизация экспериментальных данных; графическое и табличное представление результатов исследования; написание оригинального текста статьи; составление промежуточных выводов.

Санягина Я.А. – сбор и систематизация экспериментальных данных, графическое и табличное представление результатов исследования; составление промежуточных выводов

Христофорова И.А. – литературный обзор; обработка и анализ экспериментальных данных; составление итоговых выводов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 02.11.2024; одобрена после рецензирования 04.12.2024; принята к публикации 09.12.2024.

CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-525-532

CC BY 4.0

Dry building mixes with a silica-based modifying additive

Larisa A. Urkhanova[1]*, Solbon A. Lkhasaranov[2], Aleksandr V. Bituev[2], Erzhena V. Badmaeva[2]

[1] National Research Moscow State University of Civil Engineering; Moscow, Russia
[2] East Siberia state university of technology and management; Ulan-Ude, Russia

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

ABSTRACT

Introduction. The use of dry building mixes has broad potential for use in construction due to their stability of properties, the ability to provide a specific set of quality characteristics to the material, and reduced production waste. When developing compositions of floor dry building mixes, it is necessary to ensure high mechanical properties, reduce shrinkage deformations, crack formation, and provide high adhesion to the concrete base. Expanding the range of dry building mixes, using local raw materials and modifying additives for various functional purposes for their production is an urgent task for the construction industry. **Materials and methods.** To ensure the rheological and technological properties of the dry building mixes, low water demand binders were produced based on Portland cement, volcanic slag, fly ash and dry superplasticizer on a polycarboxylate basis. To regulate the technological properties and increase mechanical properties of dry building mixes, a reinforcing additive in the form of basalt fiber and nanosilica was used. **Results and discussion.** The compositions of self-leveling dry building mixes were optimized according to the criteria for achieving the highest mechanical properties. The water-holding capacity of the mixes, compressive and flexural strength, water absorption, crack width, abrasion, and adhesion strength to the concrete base were determined. The microstructure of the mortar was studied using scanning electron microscopy. An assessment was made of the influence of modifying additives on changes in the properties of flooring dry building mixes. **Conclusion.** The resulting compositions of dry building mixes comply with the requirements of state standard for self-leveling flooring building mixes. With the use of a complex of mineral, plasticizing, micro-reinforcing, nano-sized additives, high performance indicators of flooring building mixes have been achieved.

KEYWORDS: flooring dry building mixes, Portland cement, low water demand binder, fly ash, volcanic slag, nanosilica, superplasticizer, strength, shrinkage deformation, adhesion, material structure

ACKNOWLEDGMENTS: The article was prepared with the support of the grant "Young Scientists of ESSUTM-2024".

FOR CITATION:
Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Bituev A.V., Badmaeva E.V. Dry building mixtures with a silica-based modifying additive. *Nanotechnologies in Construction.* 2024; 16(6): 525–532. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-525-532. – EDN: RTDYDR.

INTRODUCTION

Currently, in construction, the practice of using dry mixtures for various purposes is gaining great importance. A wide range of types of dry building mixtures allows them to be used at different stages of the construction of buildings and structures. Dry building mixtures are used when performing concrete, plastering, masonry, tiling, painting, decorative works, and when installing floor coverings [1]. An analysis of the market for dry building mixes (DBM) in Russia for 2019–2023 showed that among dry mixes for construction, mixes for floor coverings have great prospects: lightweight floor mixes, levelers, self-leveling floor mixes. At the same time, the latter began to be used not only for flooring building mixes, but also for seamless finishing floor coverings for industrial, agricultural and public buildings [2].

Dry building floor mixes must meet stringent requirements for both technological and performance properties. Among the requirements for these mixes are increased resistance to impact loads, low abrasion, and good adhesion to the concrete base [1, 3]. In self-leveling floor mixes, in addition to improving adhesion to the substrate, wear resistance, cohesion and durability are also significantly improved [1, 4, 5]. According to the requirements of Russian national standard 31358-2019, the main in-

© Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Bituev A.V., Badmaeva E.V., 2024

dicators of the quality of hardened floor mortars are the flexural strength, the values of which, depending on the application of load, must be at least 2.5 MPa; compressive strength – respectively, not less than 10 MPa; shrinkage deformation – no more than 1.5 mm/m.

In the production of dry building mixes, various types of binders are used. The most widely used mineral binders are cement, gypsum, slaked lime, and it is possible to use mixed and composite binders. The choice of the type of binder is made depending on the purpose, hardening conditions, and the required operational properties of the DBM. Composite binders usually contain fine fillers based on silica- and carbonate-containing rocks. One of the methods for producing composite binders is the joint grinding of Portland cement and active mineral additives. Fine filler grains fill voids in the volume of mortar, which helps to increase the strength of contacts between cement and filler particles. The high dispersion and large specific surface area of such fillers lead to an improvement in rheological properties and an increase in the water-holding capacity of mortars [6]. The author of the work has developed compositions of binders with low water demand with an activity of 40–50 MPa based on a silica-containing component of metamorphogenic and intrusive-magmatic origin using polycarboxylate and melamine-formaldehyde plasticizer and dry self-leveling floor mixes [2].

Considering that when grinding composite binders, part of the internal energy of the substance is released, which is implemented in subsequent physical and chemical processes, then a targeted search for thermodynamically unstable initial components of natural and technogenic origin of binder compositions will not only reduce energy costs in their production, but also to improve the properties of composites based on them.

To reduce shrinkage deformations and increase the crack resistance of DBM, dispersed reinforcing components are used, the main function of which is to inhibit the development of microcracks. When improving mechanical properties, it is important to select the correct type of fibers, and the effectiveness of dispersed reinforcement depends on the compatibility of fibers with the mineral matrix, the percentage of reinforcement, the uniform distribution of fibers in the volume of the material and the operating conditions of the material [7].

To produce flooring dry building mixes, the use of basalt fiber is interesting. Basalt fiber is superior in strength to steel, and due to the small diameter of the fibers (9–12 μm), it has a much larger specific adhesion surface to cement stone. Effective counteraction to the formation of microcracks in the material when using basalt fiber occurs due to the low relative elongation at break compared to steel fiber [8]. To ensure a given set of properties of DBM, chemical additives for various functional purposes are used. This mainly concerns the use of polymer additives, the use of which improves the hydrophysical and mechanical properties of mixes [5–7], for example, self-leveling floor mixes. An alternative to the use of traditional polymer additives are domestically produced mineral additives, the use of which requires studying the properties of the cement-mineral matrix, as well as the structure of the cement stone.

In the last decade, knowledge has been developing about the influence of nano-sized additives in the form of nanosilica, fullerenes, and carbon nanotubes on the properties of concrete [9–13] and other materials. The authors of the works studied the effect of modifying the structure and properties of concrete using nanosilica obtained by evaporating the substance under the action of an electron beam created by an electron accelerator [14], called Tarkosil "Ts" [15, 16].

The purpose of this study is to identify patterns between the standardized quality indicators of hardened mortars for the construction of self-leveling floors from the recipe factors of the composition of mixes using composite binders, modifying additives, such as nanodispersed silica, mineral basalt fiber and surfactants.

MATERIALS AND METHODS

In the research, the following materials were used to obtain low-water-demand binders and dry building mixes for floor coverings: Portland cement (PC) CEM I 42.5 N «TimlyuyCement» LLC; fly ash (FA) from the Gusinoozersk thermal power plant, volcanic slag (VS) from the Khurai-Tsakir deposit in the Republic of Buryatia, nanosilica (NS) Tarkosil T50 obtained at an electron accelerator; superplasticizer (SP) Sika®ViscoCrete® 225 P in powder form based on polycarboxylate esters; quartz-feldspathic sand. PC and low water demand binders (LWB) were used as binders to produce DBM. LWB was obtained by joint grinding to a specific surface area of 400–450 m^2/kg of Portland cement, fly ash or volcanic slag at different ratios of components and dry superplasticizer in a rod vibrating grinder.

Fly ash from the Gusinoozersk thermal power plant is a low-calcium ash, which consists mainly of aluminosilicate glass (66-81%). According to X-ray phase analysis, the main crystalline minerals in low-calcium fly ash are SiO_2 in the form of quartz (d/n = 3.356; 1.821; 1.544; 1.376), alumina in the form of mullite (d/n = 1.682), iron oxide in the form of hematite (d/n = 2.702; 2.211; 1.699).

Volcanic slags of the Khurai-Tsakir deposit are loose and clastic rocks of a porous spongy structure made of volcanic glass of basic or intermediate composition with an admixture of other products of volcanic eruptions. In terms of composition, volcanic slag belongs to alkaline aluminosilicate formations. X-ray diffraction patterns of volcanic slag contain lines of quartz (d/n = 3.356),

Table 1
Fractional composition of sand, providing maximum density of the mortars

Sand fractions, mm	1.25–2.5	0.315–1.25	0.16–0.315
Sand fraction content, wt. %	25	50	25

pseudowollastonite (d/n = 3.22), diopside (d/n = 3.00), and hematite (d/n = 2.53).

Determination of the degree of pozzolanic activity of fly ash and volcanic slag was determined by the amount of absorbed CaO from a saturated solution of calcium hydroxide according to national standard. The rate of absorbed CaO from fly ash, according to the study results, was 35.3 mg/g, which corresponds to active mineral additives with average pozzolanic properties, while volcanic slag was classified as an additive with low pozzolanic properties with an indicator of 15.6 mg/g.

The use of optimal sand granulometry makes it possible to obtain denser mortar mixtures with a reduced consumption of mineral binder (Table 1). In terms of the content of dust, clay and organic impurities, sand meets the requirements of national standard and can be used to produce dry building mixes.

NS Tarkosil was used in the studies as an additive modifying the structure of cement stone. Tarkosil T50 nanosilica was obtained using a facility developed at the Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the SB RAS and the Institute of Nuclear Physics of the SB RAS (Novosibirsk). In terms of chemical composition, Tarkosil T50 consists of 99% amorphous silica, conditionally hydrophobic, the concentration of OH group is 0.4-0.5 OH group per square nanometer of surface. The average particle size of NS, according to the Sorbi-M device, is 53 nm.

Basalt fiber (BF), obtained using an electromagnetic technological reactor from basalt rocks of the deposits of the Republic of Buryatia, was used as a reinforcing additive. Basalt fibers have an average fiber diameter of 10 μm, tensile strength – 1350 MPa, temperature resistance – 600 °C.

Testing of binding materials and self-leveling floor mixtures was carried out in accordance with the methods of Russian national standards.

RESULTS AND DISCUSSION

The research results showed that the initial activity of pozzolanic additives, their quantity and degree of dispersion, introduction, and amount of nanosilica determine the mechanical properties of LWB. Using volcanic slag at its optimal content (20–30 wt %), the strength of the compositions reaches 55–59 MPa after 28 days of hardening, while the strength of LWB using fly ash as an additive at the same content is 58–62 MPa, which is 5–7% higher than the strength of binders with volcanic slag. With the introduction of NS at a dosage of 0.05% by weight of the binder, the compressive strength of the cement stone at the age of 7 days increased by 35%, and at the age of 28 days – by 25% compared with control samples. The use of polycarboxylate esters in an optimal amount of 0.5% by weight of the binder reduces water consumption by 25%, thereby compensating for the loss of strength of the cement stone associated with a decrease in the amount of cement in the LWB composition. In addition to reducing cement consumption, active finely dispersed additives help bind free portlandite, which ensures the preservation and improvement of the strength of binders. The high mobility and cohesion of binders with low water demand makes them most suitable for use as components of self-leveling flooring dry building mixes [17, 18]. To improve the properties of composite binders and, accordingly, a mortars based on them, it is necessary not only to compact them through the use of finely ground mineral additives and the plasticizing effect of polycarboxylate additives, but also to additionally compact the structure due to the formation of new hydrate phases that have a certain structure, strength and durability. The NS Tarkosil, having increased reactivity compared to volcanic slag and fly ash, reacts with lime, binding it to form additional amounts of calcium hydrosilicates, compacting and strengthening the structure of binders and mortar.

Taking into account the wide range of influencing factors on floor coverings, it was necessary to develop compositions of flooring dry building mixes characterized by high compressive and flexural strength, low shrinkage, abrasion, increased crack resistance and high adhesion to the base. To study the properties of hardened floor mortars, the compositions were selected to ensure a self-leveling effect with a ring flow mobility of at least 230 mm. The ratio between sand and binder in all studied compositions was 3:1.

To ensure a high rate of strength gain and achieve the design strength indicators of flooring dry building mixes, it is necessary to reduce the water-cement ratio as much as possible while maintaining mobility indicators. The introduction of mineral micro-, nano-sized and reinforcing additives led to a change in the water-cement ratio of mortar mixes (Table 2).

The simultaneous introduction of a micro-sized additive (fly ash, volcanic slag), nanosilica and a superplasticizer helps reduce the water-cement ratio of mortar mixes compared to control non-additive compositions by 10–12% while maintaining mobility along the ring spread of 240 mm. The introduction of basalt fiber has

Table 2
Technological indicators of flooring dry building mixes

Binder composition of flooring building mixes	Water-cement ratio	Water holding capacity, %
PC	0.65	95.5
LWB-70 (FA)	0.58	97.9
LWB-70 (FA)+NS	0.60	99.5
LWB-70 (FA)+BF+NS	0.61	99.6
LWB-70 (VS)	0.60	97.7
LWB-70 (VS)+NS	0.62	99.3
LWB-70 (VS)+BF+NS	0.63	99.5

little effect on increasing the water-cement ratio. The use of not only a superplasticizer, but also NS Tarkosil T50 makes it possible to obtain mixes with the required rheological characteristics with minimal water consumption. It is known that to improve the water-holding capacity, a complex of additives of inorganic and organic origin is introduced into the composition of flooring dry building mixes. Lime, diatomite, and ash are used as inorganic components. Highly effective additives of a new generation are used as organic components – hydrated cellulose esters, introduced in an amount of 0.3–0.5% by weight of the dry mix [1]. In ongoing studies, the introduction of NS into the composition of DBM in an amount of 0.015% by weight increases the water-holding capacity by 2–4% compared to non-additive compositions. The improvement in the water-holding capacity of compositions with nanosilica is associated with its high specific surface area. Nanosilica particles form water shells around themselves, reducing the amount of unbound water.

The process of forming the structure and properties of dry building mixes is somewhat different from the structure formation of mineral concrete with coarse aggregate. The structural features of mortars obtained from dry building mixes with additives are largely determined by the degree of their impact [1, 19, 20]. As shown by the results of a study of various compositions of dry building mixes with targeted mineral additives, the introduction of a small amount of nanosilica increases the compressive strength of the mortar (Table 3) – by 30–35% compared to a mortar based on PC. An increase in the strength of a mortar based on LWB using the NS additive occurs due to the compaction of the structure caused by the interaction of silica of slag or ash and NS with the products of cement hydration and the formation of an additional volume of low-basic calcium hydrosilicates. A study of the kinetics of hardening of the mortar showed that strength gain occurs intensively within 7–14 days, after which the process of strength growth levels off. Optimization of the composition made it possible to reduce the cracking of the hardened mortar due to the introduction of a nanoadditive and a micro-reinforcing component.

The introduction of basalt fiber, in addition to increasing the compressive strength of the material, increases the flexural strength by 1.5–1.8 times. The introduction of a reinforcing component reduces the development of microcracks in the flooring dry building mixes under loading and increases the adhesion strength of the fiber to Portland cement due to their chemical affinity, and the introduction of NS increases the corrosion resistance of basalt fiber. The pozzolanic reaction occurring between nanosilica and portlandite leads to additional formation of calcium hydrosilicates and a change in the alkalinity of the environment, preventing corrosion of the basalt fiber. The content of fiber in an optimal amount (4 wt. %) ensures maximum crack resistance of the mortar and abrasion resistance of the flooring dry building mixes.

Considering the fact that the properties of a hardened mortar largely depend on its porous structure, which in turn can be assessed by the amount of water absorption, comprehensive studies were carried out to determine water absorption and the influence of formulation factors on these indicators. Figure 1 shows the dependence curves of water absorption on the composition of a mortar made

Table 3
Mechanical parameters of floor mixtures after 28 days of hardening

Binder composition of flooring building mixes	Compressive strength, MPa	Flexural strength, MPa	Crack opening width, mm	Abrasion, g/cm^2	Strength of adhesion to concrete base, MPa
PC	24.1	5.1	0.6	0.9	0.7
LWB-70 (FA)	27.2	5.8	0.5	0.75	0.8
LWB-70 (FA)+NS	32.8	7.5	0.2	0.55	1.0
LWB-70 (FA)+BF+NS	36.5	9.1	–	0.3	1.1
LWB-70 (VS)	26.5	5.4	0.45	0.8	0.75
LWB-70 (VS)+NS	28.8	7.1	0.25	0.65	0.9
LWB-70 (VS)+BF+NS	33.6	8.2	–	0.34	1.0

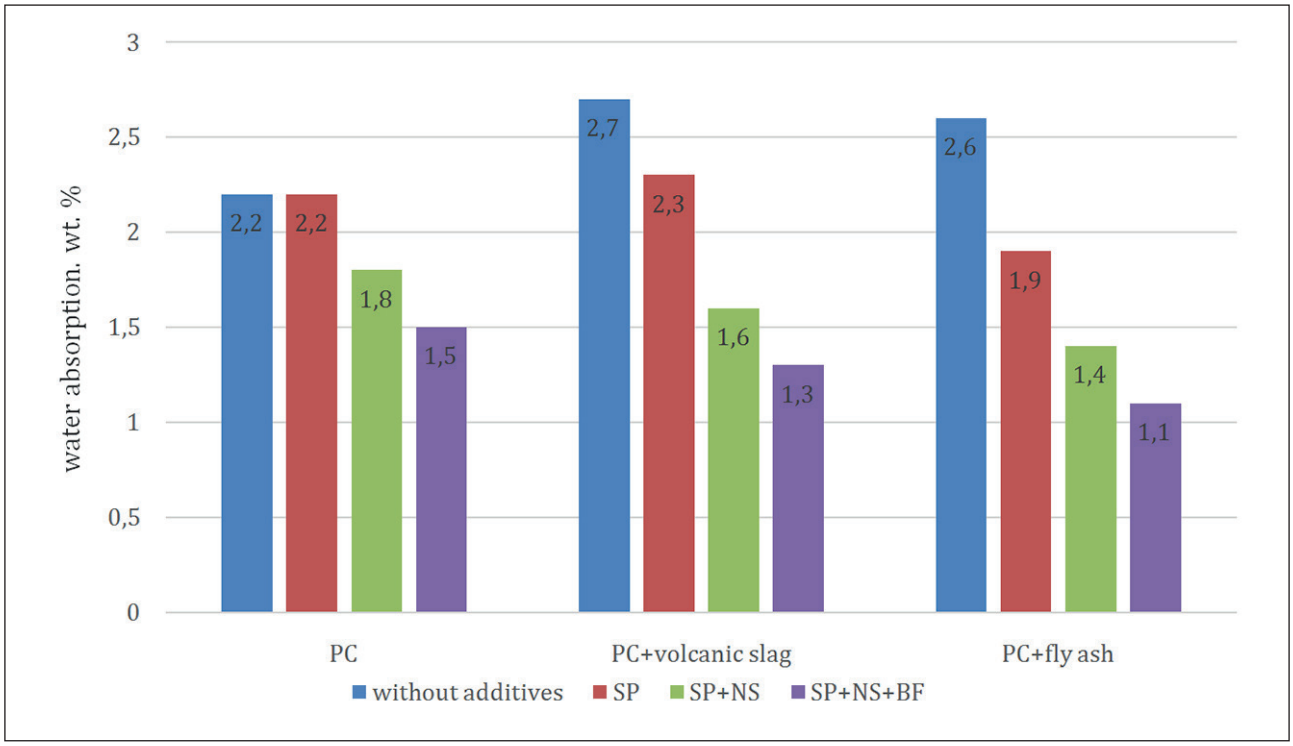


Fig. 1. **Effect of mortar composition on water absorption**

from a dry mix with various mineral and nanodispersed additives. It has been shown that compositions with LWB with the simultaneous introduction of reinforcing and nanodispersed additives have minimal water absorption.

Microstructural studies of mortar samples (JEOL-JSM-6510LV, ESSUTM) with additives, presented in Figure 2, show a change in the microstructure associated with the effect of the additives – basalt fiber and NS. The addition of NS not only increases the corrosion resistance of mineral fiber, but also promotes the uniform distribution of the composite binder on the surface of the mineral filler, and this, in turn, indicates the reinforcing role of additives and the ordering of the microstructure of mortar from a dry mix. In addition, dispersed reinforcement together with the NS additive helps strengthen the conglomerate, which ensures high performance characteristics of the material and long-term operation in buildings and structures.

In addition, the introduction of micro-reinforcing additives, reinforcing the structure of the hardening material, leads to a decrease in shrinkage deformations of the mortar in all directions (Fig. 3).

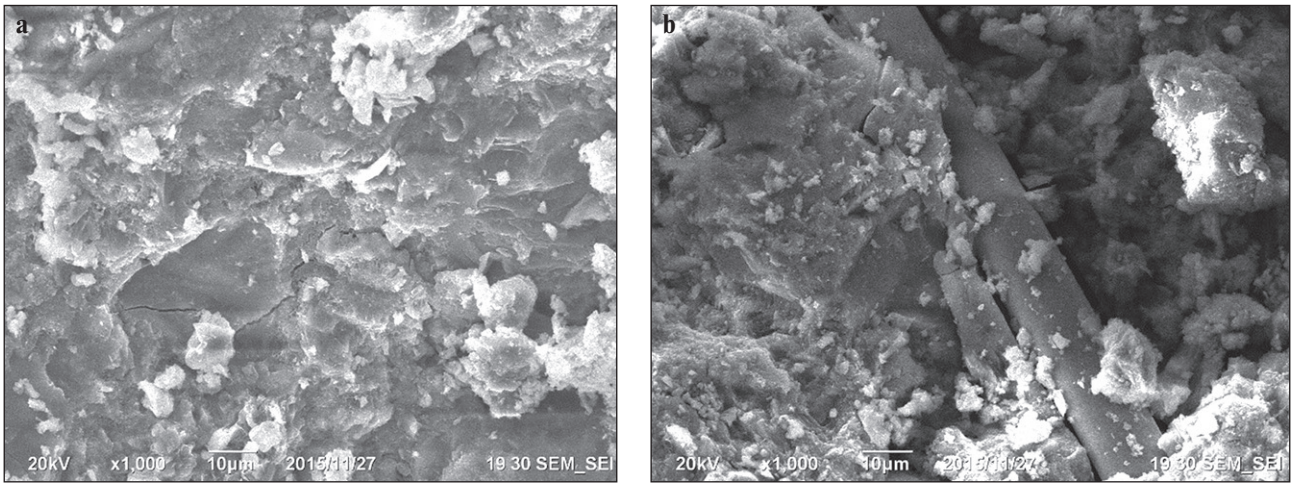


Fig. 2. **Microstructure of mortar (×1000):** a – without additives; b – with basalt fiber and NS

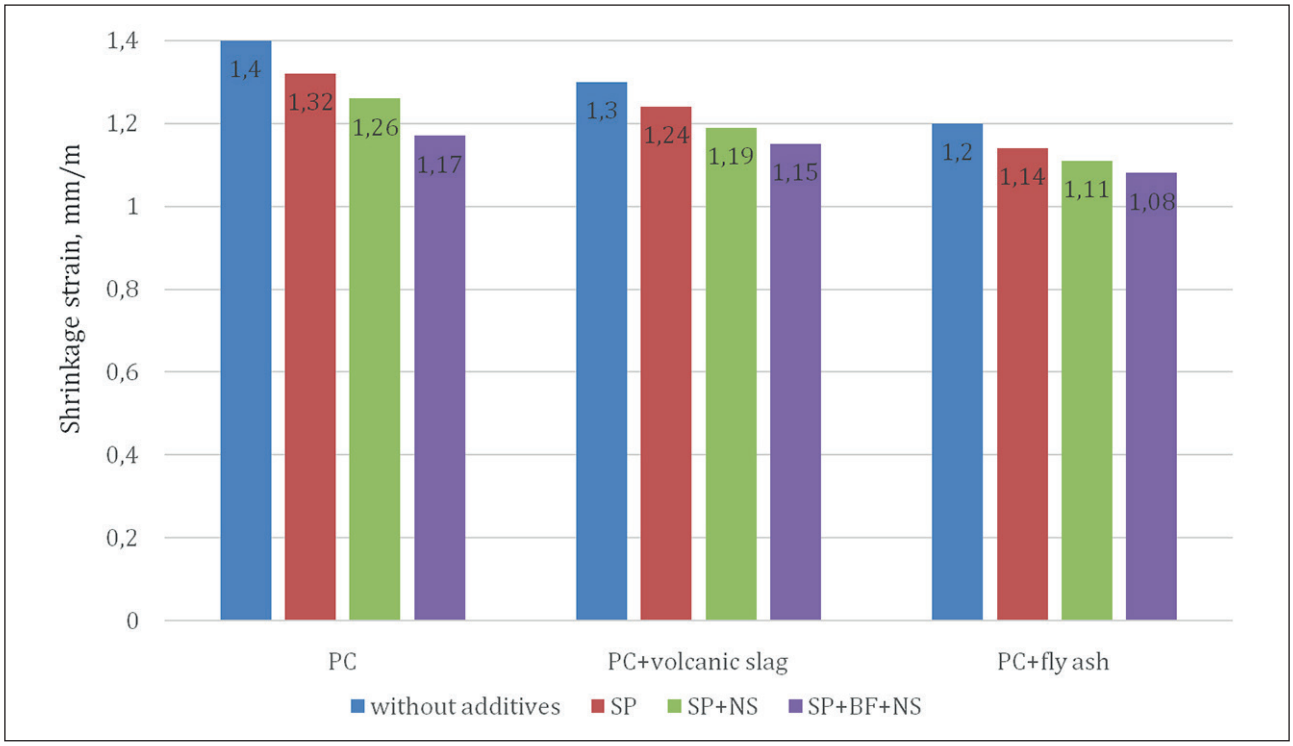


Fig. 3. **Shrinkage deformations of flooring building mixes**

The amount of reduction in shrinkage deformations depends on the amount of the fibrous component, mineral filler, and type of binder. A mineral filler in the form of volcanic slag or fly ash, and the addition of NS reduce porosity and shrinkage deformations, and also increase the abrasion of the mortar. The effect of increasing crack resistance is significantly enhanced, by 20–30%, with the introduction of basalt fiber. Optimization of DBM compositions made it possible to reduce the cracking of hardened mortar due to the introduction of targeted mineral additives with minimal consumption of cement binder. In order to ensure long-term joint work, as a rule, of a concrete base and mortar from a dry mix, it is necessary to introduce dispersed powders into the compositions, usually redispersible polymer powders [5, 21, 22] or additives with good penetrating action [1], which improve adhesion strength and adhesive bond with the base. It should be especially noted that adhesive strength depends on the strength of not only the mortar itself, prepared from a dry mix, but also the cement concrete base, the quality of the surface, its cleanliness and humidity [1]. When developing the composition of a dry mix, in our opinion, the use of nanodispersed silica not only modifies the structure of the composite and creates a denser packing of the hardened solution, but also enhances the adhesion of the solution to the concrete base. Due to the reaction between it and $Ca(OH)_2$ formed during the hydration of cement, the adhesion strength in the "dry mix mortar – concrete base" system increases. In the case of the presence of $CaCO_3$ on the surface of concrete, formed during the interaction of portlandite with carbon dioxide of the surrounding air, the phase composition of lamellar crystalline formations, based on the results of additional microscopic studies, corresponds to mixed type hydrosilicates.

CONCLUSION

Thus, the compositions of dry building mixes have been optimized for their intended use and ways to increase the technological, mechanical and operational performance of the flooring dry building mixes using a complex of additives for various functional purposes have been shown.

Based on the conducted research, we can conclude that the performance indicators of mortars made from dry mixes for self-leveling flooring building mixes based on composite binders with directional additives are quite high compared to compositions without additives. The noted high indicators of water-holding capacity, strength, crack resistance, adhesive ability and other indicators are achieved due to pozzolanic activity, the hydrophobizing, plasticizing effect of the addition of nanosilica and the micro-reinforcing effect of basalt fiber.

REFERENCES

1. Pichugin A.P., Khritankov V.F., Belan V.I. Dry building mixes with increased performance characteristics. Novosibirsk: IC "Zolotoy Kolos"; 2014.
2. Bondarenko A.V. Dry building mixes for self-leveling floors based on composite binder: dissertation for competition. ... candidate of technical sciences. Sciences. Belgorod; 2012.
3. Bezborodov V.A., Parikova E.V., Pichugin A.P. Dry building mixes and technology of their application. Novosibirsk; 2010.
4. Meshkov P.I., Mokin V.A. Ways to optimize the composition of dry building mixes. Building materials. 2000; 5: 26–27.
5. Nesvetaev G.V., Osipov V.V. On the effect of redispersible polymer powders on the modulus of elasticity and adhesion strength of building mortars. Engineering Bulletin of the Don. 2022; 7: 493-505.
6. Gorshkova A.V. Dry building mixes with a modifying additive based on peat: dissertation for the competition... Candidate of Technical Sciences. Tomsk; 2015.
7. Batalin B.S. Studies of the effectiveness of additives used for the production of dry building mixes. Successes of modern natural science. 2007; 7: 60-62.
8. Borovskikh I.V. High-strength fine-grained basalt fiber concrete: abstract of the dissertation for the competition... candidate of technical sciences. Sciences. Kazan; 2009.
9. Lesovik V.S., Strokova V.V. On the issue of the development of the scientific direction "Nanosystems in building materials science". Building materials. 2006; 9: 18-20.
10. Lukuttsova N.P., Matveeva E.G., Fokin D.E. Investigation of fine-grained concrete modified with a nanodisperse additive. Bulletin of the V.G.Shukhov BSTU. D.E. 2010;4: 6-11.
11. Pukharenko Yu.V., Ryzhov D.I., Staroverov V.D. Features of the structure formation of cement composites in the presence of carbon nanoparticles of the fulleroid type. Vestnik MGSU. 2017;7:718-723.
12. Korolev E.V., Bazhenov Yu.M., Beregovoy V.A. Modification of building materials with nanocarbon tubes and fullerenes. Building materials. 2006; 8: 2-4.
13. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A.[et al.] Modification of cement concretes with multilayer carbon nanotubes. Building Materials. 2011; 2: 47-51.
14. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K. [et al.] Production of nanopowders by evaporation of starting materials on an electron accelerator at atmospheric pressure. Reports of the Academy of Sciences. 2006; 409(3): 320-323.
15. Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A. Fine-grained cement concrete with a nanodisperse modifier. Scientific Online Journal "Nanotechnology in construction". 2010; 4: 42-52.
16. Demyanenko O.V., Kopanitsa N.O., Sarkisov Yu.S. The influence of nanoscale silicon on the properties of cement stone. 2nd Intern. sciences. The conference "Youth, Science, technology: new ideas and prospects". Tomsk: TGUAB Publishing House; 2015.
17. Khokhryakov O.V. Composite cements of low water demand. Possibilities and prospects of application in building materials. Building materials. 2022; 1-2: 123-133. http://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-123-133
18. Khokhryakov O.V., Khozin V.G., Valieva A.I. Dry organomineral additive for the device of non-shrinkable industrial floors. Izvestiya Kazan State University of Architecture and Civil Engineering. 2017; 4(42): 328-334.
19. Shatalova N.P. Modified cement mortars for sealing filter concrete of industrial structures: abstract. ... candidate of Technical Sciences. Saratov; 1991.
20. Bazhenov Yu.M. Betonopolymers. M.: Stroyizdat; 1983.
21. Ilyina L.V., Tulyaganov A.K. The use of mineral fibers in plaster cement mixtures to improve the performance characteristics of the solution. Regional architecture and construction. 2020; 3(44): 5-11.
22. Nesvetaev GV., Osipov V.V. Influence of redispersible polymer powders and retention conditions on the shrinkage of building mortars. Engineering Bulletin of the Don. 2023;11(107): 581-597

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Larisa A. Urkhanova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department «Urban planning», National research Moscow state university of civil engineering, Moscow, Russia, urkhanova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2716-2144

Solbon A. Lkhasaranov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant professor, Department «Construction materials, roads and woodworking», East Siberia state university of technology and management, Ulan-Ude, Russia, solbon230187@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1399-2833

Aleksandr V. Bituev – Dr. Sci. (Eng.), Assistant professor, Department «Construction materials, roads and woodworking», East Siberia state university of technology and management, Ulan-Ude, Russia, 620344@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-6492-4441

Erzhena V. Badmaeva – Lecturer, Department «Construction materials, roads and woodworking», East Siberia state university of technology and management, Ulan-Ude, Russia, e.v.badmaeva330@gmail.com, https://orcid.org/0009-0001-5627-4196

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Larisa A. Urkhanova– supervision, methodology, data analysis, conclusions.

Solbon A. Lkhasaranov – experiments; data analysis**.**

Aleksandr V. Bituev – literature review, data analysis.

Erzhena V. Badmaeva – experiments; collecting and processing experimental data.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 07.11.2024; approved after reviewing 05.12.2024; accepted for publication 09.12.2024.

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Научная статья
УДК 691.535
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-525-532

CC BY 4.0

Сухие строительные смеси с модифицирующей добавкой на основе кремнезема

Лариса Алексеевна Урханова[1]*, Солбон Александрович Лхасаранов[2], Александр Васильевич Битуев[2], Эржена Владимировна Бадмаева[2]

[1] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет; Москва, Россия
[2] Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления; Улан-Удэ, Россия

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

АННОТАЦИЯ

Введение. Применение сухих строительных смесей имеет широкие перспективы применения в строительстве благодаря стабильности свойств, возможности придания материалу заданного набора качественных характеристик, меньшим производственным отходам. При разработке составов сухих строительных напольных смесей необходимо обеспечение высоких физико-механических показателей, снижение усадочных деформаций, трещинообразования, обеспечение высокой адгезии к бетонному основанию. Расширение номенклатуры сухих строительных смесей, применение местных сырьевых материалов и модифицирующих добавок различного функционального назначения для их производства является актуальной задачей строительной отрасли. **Материалы и методы.** Для обеспечения реологических и технологических свойств растворной смеси были получены вяжущие низкой водопотребности на основе портландцемента, вулканического шлака, золы уноса и сухого суперпластификатора на поликарбоксилатной основе. Для регулирования технологических свойств и повышения физико-механических свойств сухих строительных напольных смесей были использованы армирующая добавка в виде базальтового волокна и нанокремнезем. **Результаты и обсуждение.** Проведена оптимизация составов самовыравнивающихся сухих строительных напольных смесей по критериям достижения наиболее высоких физико-механических свойств. Определены водоудерживающая способность смесей, прочность при сжатии и изгибе, водопоглощение, ширина раскрытия трещин, истираемость, прочность сцепления с бетонным основанием. Исследована микроструктура строительного раствора с применением растровой электронной микроскопии. Проведена оценка влияния модифицирующих добавок на изменение свойств сухих строительных напольных смесей. **Заключение.** Полученные составы сухих строительных смесей соответствуют требованиям нормативной документации для самовыравнивающихся напольных смесей. С применением комплекса минеральных, пластифицирующей, микроармирующей, наноразмерной добавок достигнуты высокие эксплуатационные показатели растворов из сухих строительных напольных смесей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сухие строительные смеси напольные, портландцемент, вяжущее низкой водопотребности, зола уноса, вулканический шлак, нанокремнезем, суперпластификатор, прочность, усадочные деформации, адгезия, структура материала

БЛАГОДАРНОСТИ: Статья подготовлена в рамках гранта «Молодые ученые ВСГУТУ-2024».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:
Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Битуев А.В., Бадмаева Э.В. Сухие строительные смеси с модифицирующей добавкой на основе кремнезема // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 6. С. 525–532. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-525-532. – EDN: RTDYDR.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в строительстве большое значение приобретает практика применения сухих смесей различного назначения. Широкая номенклатура видов сухих строительных смесей позволяет использовать их на разных этапах строительства зданий и сооружений. Сухие строительные смеси используются при выполнении бетонных, штукатурных, кладочных, плиточных, малярных, декоративных и облицовочных работ, при устройстве покрытий полов [1]. Анализ рынка сухих строительных смесей (ССС) в России за 2019–2023 гг. показал, что среди сухих смесей для строительства большие

© Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Битуев А.В., Бадмаева Э.В., 2024

перспективы имеют смеси для устройства напольных покрытий: легкие напольные смеси, ровнители, самовыравнивающиеся напольные смеси. При этом последние стали применяться не только для стяжек, но и для бесшовных финишных напольных покрытий для промышленных, сельскохозяйственных и общественных зданий [2].

Сухие строительные напольные смеси должны соответствовать жестким требованиям как по технологическим, так и по эксплуатационным свойствам. Среди требований к данным смесям можно отнести повышенную стойкость к ударным нагрузкам, низкую истираемость, хорошую адгезию к бетонному основанию [1, 3]. В самовыравнивающихся напольных смесях, помимо улучшения адгезии к основе, в значительной степени улучшаются также износостойкость, связность и долговечность [1, 4, 5]. Согласно требованиям ГОСТ 31358-2019, основными показателями качества затвердевших напольных растворов являются предел прочности на растяжение при изгибе, значения которых в зависимости от приложения нагрузки должны быть не менее 2,5 МПа; предел прочности при сжатии – соответственно не менее 10 МПа; деформация усадки – не более 1,5 мм/м.

В производстве напольных сухих смесей используются различные виды вяжущих материалов. Наиболее широко среди минеральных вяжущих применяются цемент, гипс, гашеная известь, возможно использование смешанных и композиционных вяжущих. Выбор вида вяжущего производится в зависимости от назначения, условий твердения, требуемых эксплуатационных свойств ССС.

В составе композиционных вяжущих, как правило, присутствуют тонкодисперсные наполнители на основе кремнеземсодержащих и карбонатсодержащих пород. Одним из способов получения композиционных вяжущих является совместный помол портландцемента и активных минеральных добавок. Зерна тонкодисперсного наполнителя заполняют пустоты в объеме строительного раствора, что способствует увеличению прочности контактов между частицами цемента и заполнителя. Высокая дисперсность и большая удельная поверхность таких наполнителей обуславливают улучшение реологических свойств, увеличение водоудерживающей способности строительных растворов [6]. Автором работы разработаны составы вяжущих низкой водопотребности – ВНВ-50 с активностью 40–50 МПа на основе кремнеземсодержащего компонента метаморфогенного и интрузивно-магматогенного происхождения с использованием поликарбоксилатного и меламинформальдегидного пластификатора и сухих самовыравнивающихся напольных смесей [2].

Учитывая, что при измельчении композиционных вяжущих происходит высвобождение части внутренней энергии вещества, которая реализуется в последующих физических и химических процессах, то целенаправленный поиск термодинамически нестабильных исходных компонентов природного и техногенного происхождения вяжущих композиций позволит не только снизить энергетические затраты при их получении, но и улучшить свойства композитов на их основе.

Для снижения деформаций усадки и повышения трещиностойкости ССС используются дисперсные армирующие компоненты, основной функцией которых является сдерживание развития микротрещин. Важным при улучшении деформативных свойств является правильный выбор вида волокон, а эффективность дисперсного армирования зависит от совместимости волокон с минеральной матрицей, процента армирования, равномерности распределения волокон в объеме материала и условий эксплуатации материала [7].

Для получения напольных смесей интересным является применение базальтового волокна. Базальтовое волокно превосходит по прочности сталь и за счет малого диаметра волокон (9-12 мкм) обладает гораздо большей удельной поверхностью сцепления с цементным камнем. Эффективное противодействие образованию микротрещин в материале при использовании базальтового волокна происходит благодаря низкому относительному удлинению при разрыве по сравнению со стальной фиброй [8].

Для обеспечения заданного набора свойств ССС используются химические добавки различного функционального назначения. В основном, это касается использования полимерных добавок, применение которых улучшает гидрофизические и механические свойства смесей [5–7], например, самовыравнивающихся напольных смесей. Альтернативой использования традиционным полимерным добавкам являются минеральные добавки отечественного производства, при применении которых необходимо изучение свойств цементно-минеральной матрицы, а также структуры цементного камня.

В последнее десятилетие развиваются знания о влиянии добавок наноразмера в виде нанодисперсного кремнезема, фуллеренов, углеродных нанотрубок на свойства бетонов [9–13] и других материалов. Авторами работ исследовался эффект модифицирования структуры и свойств бетона с использованием нанокремнезема, полученного способом испарения вещества под действием электронного пучка, создаваемого электронным ускорителем [14] с названием Таркосил «Ts» [15, 16].

Цель настоящего исследования – выявление закономерностей между нормируемыми показателями качества затвердевших строительных растворов для устройства самовыравнивающихся полов от рецеп-

турных факторов состава смесей с использованием композиционных вяжущих, модифицирующих добавок, таких как нанодисперсный кремнезем, минеральное базальтовое волокно и ПАВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В проводимых исследованиях для получения вяжущих низкой водопотребности и сухих строительных смесей для напольных покрытий были использованы следующие материалы: портландцемент (ПЦ) ЦЕМ I 42,5 Н ООО «ТимлюйЦемент»; зола-уноса (ЗУ) Гусиноозерской ГРЭС Республики Бурятия, вулканический шлак (ВШ) Хурай-Цакирского месторождения Республики Бурятия, нанокремнезем (НК) Таркосил Т50, полученный на ускорителе электронов; суперпластификатор (СП) Sika®ViscoCrete® 225 Р в виде порошка на основе эфиров поликарбоксилатов; кварц-полевошпатовый песок для строительных работ ОАО «Речной порт» (г. Улан-Удэ).

В качестве вяжущих для получения ССС использовали ПЦ и вяжущие низкой водопотребности (ВНВ). ВНВ получали совместным помолом до удельной поверхности 400–450 м^2/кг портландцемента, золы уноса или вулканического шлака при различном соотношении компонентов и сухого суперпластификатора в стержневом виброистирателе.

Зола уноса Гусиноозерской ГРЭС относится к низкокальциевым золам, которые состоят, в основном, из алюмосиликатного стекла (66–81%). Согласно рентгенофазовому анализу, основными кристаллическими минералами в низкокальциевой золе-уносе являются SiO_2 в форме кварца (d/n = 3,356; 1,821; 1,544; 1,376), глинозем в виде муллита (d/n = 1,682), оксид железа в виде гематита (d/n = 2,702; 2,211; 1,699).

Вулканические шлаки Хурай-Цакирского месторождения – сыпучие и обломочные породы пористой ноздреватой структуры из вулканического стекла основного либо среднего состава с примесью других продуктов вулканических извержений. По составу вулканические шлаки относятся к щелочным алюмосиликатным образованиям. На рентгенограммах вулканического шлака присутствуют линии кварца (d/n = 3,356), псевдоволластонита (d/n = 3,22), диопсида (d/n = 3,00), гематита (d/n = 2,53).

Определение степени пуццоланической активности золы уноса и вулканического шлака определяли по количеству поглощенного CaO из насыщенного раствора гидроксида кальция по ГОСТ 25592-2019. Показатель поглощенного CaO у золы уноса, по результатам исследования, составила 35,3 мг/г, что соответствует активным минеральным добавкам со средними пуццоланическими свойствами, в то время как вулканический шлак был отнесен к добавкам с низкими пуццоланическими свойствами с показателем 15,6 мг/г.

Таблица 1

Фракционный состав песка, обеспечивающий максимальную плотность раствора

Фракции песка, мм	1,25–2,5	0,315–1,25	0,16–0,315
Содержание фракции песка, масс. %	25	50	25

Использование оптимальной гранулометрии песка позволяет получать более плотные растворные смеси при пониженном расходе минерального вяжущего вещества (табл. 1). По содержанию пылеватых, глинистых и органических примесей песок соответствует требованиям ГОСТ 8736 и может быть использован для получения сухих строительных смесей.

В качестве модифицирующей структуру цементного камня добавки в исследованиях использовался НК Таркосил. Нанокремнезем Таркосил Т50 получен на установке, разработанной в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН и Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). По химическому составу Таркосил Т50 на 99% состоит из аморфного кремнезема, условно гидрофобного, концентрация ОН-группы – 0,4–0,5 ОН-группы на квадратный нанометр поверхности. Средний размер частиц НК, по данным прибора Сорби-М, – 53 нм.

В качестве армирующей добавки было использовано базальтовое волокно (БВ), полученное с использованием электромагнитного технологического реактора из базальтовых пород месторождений Республики Бурятия. Базальтовые волокна имеют средний диаметр волокон 10 мкм, прочность на разрыв – 1350 МПа, температуростойкость – 600 °С.

Испытание вяжущих материалов и самовыравнивающихся напольных смесей проводились в соответствии с методиками ГОСТ 31358-2019, ГОСТ 31356-2007, ГОСТ 24544-2020.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований показали, что исходная активность пуццолановых добавок, их количество и степень дисперсности, введение, количество нанокремнезема определяет физико-механические свойства ВНВ. С использованием вулканического шлака при оптимальном его содержании (20–30 мас. %) прочность композиций достигает 55–59 МПа после 28 суток твердения, в то время как прочность ВНВ с использованием золы уноса в качестве добавки при одинаковом его содержа-

нии – 58–62 МПа, что на 5–7% выше прочности вяжущих с вулканическим шлаком. При введении НК при дозировке 0,05% от массы вяжущего прочность при сжатии гидратного камня в возрасте 7 суток увеличилась на 35%, а в возрасте 28 суток – на 25% по сравнению с контрольными образцами. Использование поликарбоксилата в оптимальном количестве 0,5% от массы вяжущего снижает расход воды на 25%, тем самым компенсируя потерю прочности гидратного камня, связанную с уменьшением количества цемента в составе ВНВ. Помимо уменьшения расхода цемента активные тонкодисперсные добавки способствуют связыванию свободной извести, что обеспечивает сохранение и улучшение прочности вяжущих. Высокая подвижность и связность вяжущих низкой водопотребности делает их наиболее подходящими для использования в качестве компонентов самовыравнивающихся сухих напольных смесей [17, 18].

Для улучшения свойств композиционных вяжущих и, соответственно, раствора на их основе требуется не только их уплотнение за счет использования тонкомолотых минеральных добавок и пластифицирующего эффекта добавки поликарбоксилата, но и дополнительное уплотнение структуры за счет образования новых гидратных фаз, обладающих определенной структурой, прочностью и стойкостью. Нанодисперсная добавка Таркосил, обладая повышенной реакционной активностью по сравнению с вулканическим шлаком и золой уноса, вступает в реакцию с известью, связывая ее с образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция, уплотняя и упрочняя структуру вяжущих и строительного раствора.

Учитывая широкий спектр воздействующих факторов на напольные покрытия, необходимо было разработать составы сухих напольных смесей, отличающихся высокими показателями по прочности на сжатие и на растяжение при изгибе, малой усадкой, истираемостью, повышенной трещиностойкостью и высокой адгезией к основанию. Для исследования свойств затвердевших напольных растворов составы подбирались при обеспечении эффекта самовыравнивания с подвижностью по расплыву кольца не менее 230 мм. Соотношение между песком и вяжущим веществом во всех исследуемых составах составляло 3:1.

Для обеспечения высокого темпа набора прочности и достижения проектных прочностных показателей напольных растворов необходимо максимально возможное снижение водоцементного отношения при сохранении показателей подвижности. Введение минеральных микро-, наноразмерной и армирующей добавок привело к изменению водоцементного отношения растворных смесей (табл. 2).

Таблица 2

Технологические показатели сухих строительных напольных смесей

Состав вяжущего сухой строительной напольной смеси	Водоцементное отношение	Водоудерживающая способность, %
ПЦ контр.	0,65	95,5
ВНВ-70 (ЗУ)	0,58	97,9
ВНВ-70 (ЗУ)+НК	0,60	99,5
ВНВ-70 (ЗУ)+БВ+НК	0,61	99,6
ВНВ-70 (ВШ)	0,60	97,7
ВНВ-70 (ВШ)+НК	0,62	99,3
ВНВ-70 (ВШ)+БВ+НК	0,63	99,5

Одновременное введение микроразмерной добавки (зола уноса, вулканический шлак), нанокремнезема и суперпластификатора способствует снижению водоцементного отношения растворных смесей по сравнению с контрольными бездобавочными составами на 10–12% при сохранении подвижности по расплыву кольца, составляющего 240 мм. Введение базальтового волокна незначительно влияет на увеличение водоцементного отношения. Использование не только суперпластификатора, но и НК Таркосил Т50 позволяет получить смеси с требуемыми реологическими характеристиками при минимальных расходах воды.

Известно, для улучшения водоудерживающей способности в состав напольных смесей вводится комплекс добавок неорганического и органического происхождения. В качестве неорганических компонентов используются известь, диатомит, золы. В качестве органических компонентов применяются высокоэффективные добавки нового поколения – сложные гидратированные эфиры целлюлозы, вводимые в количестве 0,3–0,5% от массы сухой смеси [1]. В проводимых исследованиях введение в состав смесей НК в количестве 0,015% от массы сухой смеси повышает водоудерживающую способность на 2–4% по сравнению с бездобавочными составами. Улучшение показателя водоудерживающей способности составов с нанокремнеземом связано с его высокой степенью дисперсности. Частицы нанокремнезема образуют вокруг себя водные оболочки, снижая количество несвязанной воды.

Процесс формирования структуры и свойств строительных материалов на основе сухих смесей несколько отличается от структурообразования минеральных бетонов с крупным заполнителем. Особенности структуры строительных растворов, полученных из сухих строительных смесей с добавками,

Таблица 3

Физико-механические показатели сухих строительных напольных смесей после 28 суток твердения

Состав вяжущего сухой строительной напольной смеси	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Ширина раскрытия трещин, мм	Истираемость, г/см^2	Прочность сцепления с бетонным основанием, МПа
ПЦ контр.	24,1	5,1	0,6	0,9	0,7
ВНВ-70 (ЗУ)	27,2	5,8	0,5	0,75	0,8
ВНВ-70 (ЗУ)+НК	32,8	7,5	0,2	0,55	1,0
ВНВ-70 (ЗУ)+БВ+НК	36,5	9,1	–	0,3	1,1
ВНВ-70 (ВШ)	26,5	5,4	0,45	0,8	0,75
ВНВ-70 (ВШ)+НК	28,8	7,1	0,25	0,65	0,9
ВНВ-70 (ВШ)+БВ+НК	33,6	8,2	–	0,34	1,0

во многом определяются степенью их воздействия [1, 19, 20]. Как показали результаты исследования различных составов сухих строительных смесей с минеральными добавками направленного действия, введение небольшого количества нанокремнезема повышает прочность при сжатии строительного раствора (табл. 3) на 30–35% по сравнению с раствором на основе ПЦ. Повышение прочности раствора на основе ВНВ с использованием добавки НК происходит за счет уплотнения структуры, вызванного взаимодействием кремнезема шлака или золы и НК с продуктами гидратации цемента и образованием дополнительного объема низкоосновных гидросиликатов кальция.

Исследование кинетики твердения строительного раствора показало, что набор прочности происходит интенсивно в течение 7–14 суток, после чего процесс роста прочности выравнивается. Оптимизация состава позволила снизить трещинообразование затвердевшего раствора за счет введения нанодобавки и микроармирующего компонента.

Введение базальтового волокна, помимо повышения показателей прочности материала на сжатие, в 1,5–1,8 раз увеличивает предел прочности на растяжение при изгибе. Введение армирующего компонента уменьшает развитие микротрещин напольного покрытия при нагружении и увеличивает прочность сцепления волокна с портландцементом в силу их химического сродства, а введение НК повышает коррозионную стойкость базальтового волокна. Пуццолановая реакция, происходящая между нанокремнеземом и портландитом, приводит к дополнительному образованию гидросиликатов кальция и изменению щелочности среды, предотвращая коррозию базальтового волокна.

Содержание фибры в оптимальном количестве (4 масс. %) обеспечивает максимальную трещиностойкость строительного раствора и стойкость напольного покрытия к истиранию.

Учитывая тот факт, что свойства затвердевшего строительного раствора в большей степени зависят от его пористой структуры, которая, в свою очередь, может быть оценена по величине водопоглощения, были проведены комплексные исследования по определению водопоглощения и влиянию рецептурных факторов на эти показатели. На рис. 1 представлены кривые зависимости водопоглощения от состава строительного раствора из сухой смеси с различными минеральными и нанодисперсной добавками. Показано, что минимальным водопоглощением обладают составы с ВНВ с одновременным введением армирующей и нанодисперсной добавок.

Микроструктурные исследования образцов строительных растворов (JEOL-JSM-6510LV, ЦКП «Прогресс» ВСГУТУ) с добавками, представленные на рис. 2, показывают изменение микроструктуры, связанное с эффектом действия добавок – базальтового волокна и добавки Таркосил Т50. Добавка Таркосил не только повышает коррозионную стойкость минерального волокна, но и способствует равномерному распределению композиционного вяжущего на поверхности минерального заполнителя, а это, в свою очередь, свидетельствует об усиливающей роли добавок и упорядочении микроструктуры строительного раствора из сухой смеси. Кроме того, дисперсное армирование совместно с добавкой Таркосил Т50 способствует укреплению конгломерата, что обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики материала и длительную работу в зданиях и сооружениях.

Кроме того, введение микроармирующих добавок, армируя структуру твердеющего материала, приводит к снижению усадочных деформаций строительного раствора во всех направлениях (рис. 3).

Величина снижения усадочных деформаций зависит от количества волокнистого компонента, минерального наполнителя, вида вяжущего вещества. Минеральный наполнитель в виде вулканического

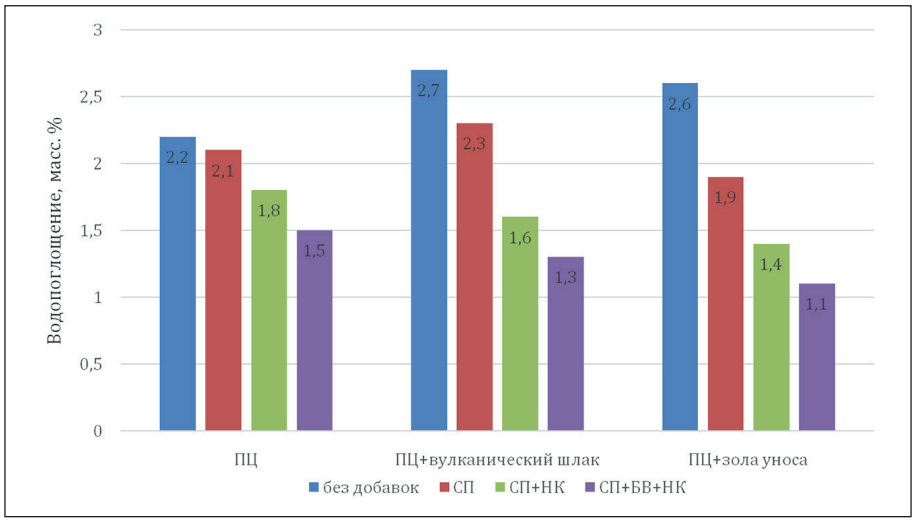


Рис. 1. **Влияние состава строительного раствора на водопоглощение**

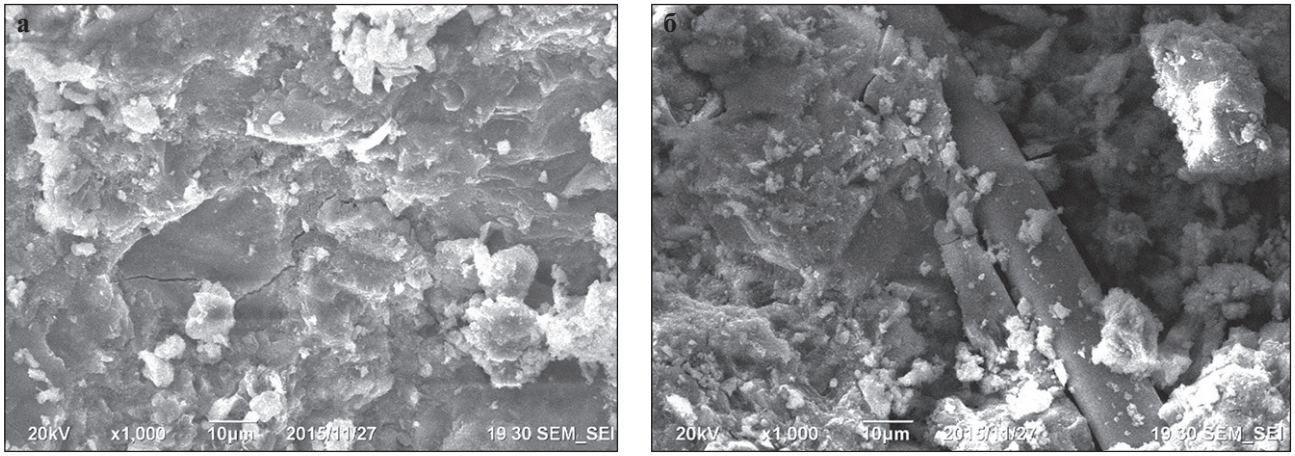


Рис. 2. **Микроструктура строительного раствора (×1000):** а – без добавок; б – с базальтовой фиброй и НК

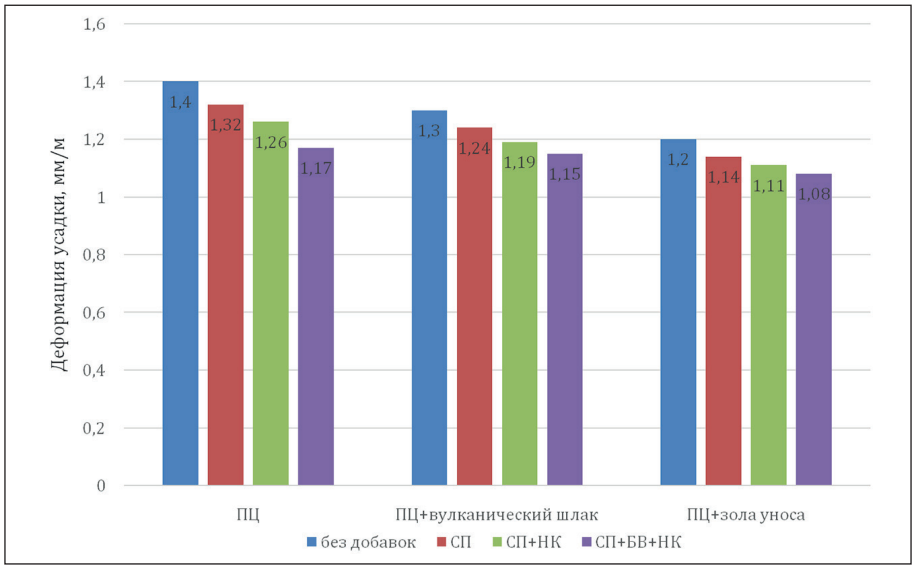


Рис. 3. **Деформации усадки сухих строительных напольных смесей**

шлака или золы уноса, добавка нанодисперсного кремнезема снижают пористость и усадочные деформации, а также повышают истираемость раствора. Эффект повышения трещиностойкости значительно усиливается, на 20–30%, при введении базальтового волокна. Оптимизация составов ССС позволила снизить трещинообразование затвердевшего строительного раствора благодаря введению минеральных добавок направленного действия при минимальном расходе цементного вяжущего.

С целью обеспечения длительной совместной работы, как правило бетонного основания и строительного раствора из сухой смеси, необходимо вводить в состав композиций дисперсные порошки, как правило редиспергируемые полимерные порошки [5, 21, 22] или добавки с хорошим проникающим действием [1], улучшающие прочность сцепления и адгезионную связь с основой. Следует особо отметить, что адгезионная прочность зависит от прочности не только самого строительного раствора, приготавливаемого из сухой смеси, но и цементобетонного основания, качества поверхности, его чистоты и влажности [1]. При разработке состава сухой смеси, на наш взгляд, применение нанодисперсного кремнезема не только модифицируют структуру композита и создает более плотную упаковку затвердевшего раствора, но и усиливает адгезию раствора к бетонному основанию. Вследствие протекания реакции между ним и $Ca(OH)_2$, образующимся при гидратации цемента, прочность сцепления в системе «раствор из сухой смеси – бетонное основание» возрастает. В случае же присутствия на поверхности бетона $CaCO_3$, образуемого при взаимодействии портландита с углекислым газом окружающего воздуха, фазовый состав пластинчатых кристаллических образований, исходя из результатов дополнительных микроскопических исследований, соответствует гидросиликатам смешанного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведена оптимизация составов сухих строительных смесей для целевого использования и показаны пути увеличения технологических, механических и эксплуатационных показателей сухих строительных напольных смесей с использованием комплекса добавок различного функционального назначения.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о достаточно высоких эксплуатационных показателях строительных растворов из сухих смесей для самовыравнивающихся напольных покрытий на основе композиционных вяжущих с добавками направленного действия по сравнению с составами без добавок. Отмеченные высокие показатели по водоудерживающей способности, прочности, трещиностойкости, адгезионной способности и других показателей достигаются за счет пуццоланической активности, гидрофобизирующего, пластифицирующего эффекта добавки нанокремнезема и микроармирующего эффекта базальтового волокна.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Белан В.И. Сухие строительные смеси с повышенными эксплуатационными характеристиками. Новосибирск: ИЦ «Золотой колос», 2014. 160 с.

2. Бондаренко А.В. Сухие строительные смеси для самовыравнивающихся полов на основе композиционного вяжущего: диссертация на соискание ... кандидата техн. наук. Белгород. 2012. 168 с.

3. Безбородов В.А., Парикова Е.В., Пичугин А.П. Сухие строительные смеси и технология их применения. Новосибирск. 2010. 126 с.

4. Мешков П.И., Мокин В.А. Способы оптимизации составов сухих строительных смесей // Строительные материалы. 2000. 5. 26–27.

5. Несветаев Г.В., Осипов В.В. О влиянии редиспергируемых полимерных порошков на модуль упругости и прочность сцепления строительных растворов // Инженерный вестник Дона. 2022. 7. 493-505.

6. Горшкова А.В. Сухие строительные смеси с модифицирующей добавкой на основе торфа: диссертация на соискание ... кандидата техн. наук. Томск. 2015. 168 с.

7. Баталин Б.С. Исследования эффективности добавок, применяемых для производства сухих строительных смесей // Успехи современного естествознания. 2007. 7. 60-62.

8. Боровских И.В. Высокопрочный мелкозернистый базальтофибробетон: автореферат диссертации на соискание ... кандидата техн. наук. Казань. 2009. 21 с.

9. Лесовик В.С., Строкова В.В. К вопросу о развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // Строительные материалы. 2006. 9. 18–20.

10. Лукутцова Н.П., Матвеева Е.Г., Фокин Д.Е. Исследование мелкозернистого бетона, модифицированного нанодисперсной добавкой // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. 2010. 4. 6-11.

11. Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И., Староверов В.Д. Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа // Вестник МГСУ. 2017. 7. 718-723.

12. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. Модифицирование строительных материалов наноуглеродными трубками и фуллеренами // Строительные материалы. 2006. 8. 2-4.

13. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А. [и др.] Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. 2011. 2. 47-51.

14. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. [и др.] Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // Доклады Академии Наук. 2006. Т. 409. 3. 320-323.

15. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А. Мелкозернистый цементный бетон с нанодисперсным модификатором // Нанотехнологии в строительстве. 2010. 4. 42-52.

16. Демьяненко О.В., Копаница Н.О., Саркисов Ю.С. Влияние наноразмерного кремния на свойства цементного камня // Учеб. 2-й Межд. наук. Конференция «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы». Томск: Издательство ТГУАБ, 2015. С. 37–40.

17. Хохряков О.В. Композиционные цементы низкой водопотребности. Возможности и перспективы применения в строительных материалах // Строительные материалы. 2022. 1-2. 123-133. http://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-123-133

18. Хохряков О.В., Хозин В.Г., Валиева А.И. Сухая органоминеральная добавка для устройства безусадочных промышленных полов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. 4(42). 328-334.

19. Шаталова Н.П. Модифицированные цементные растворы для уплотнения фильтрующего бетона промышленных сооружений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Саратов. 1991. 18 с.

20. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. М.: Стройиздат. 1983. 470 с.

21. Ильина Л.В., Туляганов А.К. Применение минеральных волокон в штукатурных цементных смесях для повышения эксплуатационных характеристик раствора // Региональная архитектура и строительство. 2020. 3(44). 5-11.

22. Несветаев Г.В., Осипов В.В. Влияние редиспергируемых полимерных порошков и условий выдерживания на усадку строительных растворов // Инженерный вестник Дона. 2023. 11(107). 581-597.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Урханова Лариса Алексеевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Градостроительство», Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, urkhanova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2716-2144

Лхасаранов Солбон Александрович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Строительные материалы, автомобильные дороги и деревообработка», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, solbon230187@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1399-2833

Битуев Александр Васильевич – доктор технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы, автомобильные дороги и деревообработка», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, 620344@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-6492-4441

Бадмаева Эржена Владимировна – преподаватель кафедры «Строительные материалы, автомобильные дороги и деревообработка», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, e.v.badmaeva330@gmail.com, https://orcid.org/0009-0001-5627-4196

ВКЛАД АВТОРОВ

Урханова Л.А. – научное руководство; разработка методологии исследования; анализ результатов; составление заключения.

Лхасаранов С.А. – проведение экспериментальной работы; анализ результатов исследования.

Битуев А.В. – литературный обзор, анализ результатов исследования.

Бадмаева Э.В. – проведение экспериментальной работы; сбор и обработка экспериментальных данных.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 07.11.2024; одобрена после рецензирования 05.12.2024; принята к публикации 09.12.2024.

CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

Review article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-533-548

CC BY 4.0

Epoxy composites modified with coal tar

Vladimir T. Erofeyev[1], Andrey D. Bogatov[2]*, Irina E. Kondakova[2], Viktor I. Ivlev[2], Vyacheslav A. Yudin[2], Viktor V. Afonin[2]

[1] National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia
[2] N.P. Ogarev Mordovian State University, Saransk, Russia

* Corresponding author: e-mail: bogatovad@list.ru

ABSTRACT

Introduction. Despite significant progress in the creation of high quality polymer composites with a unique combination of key indicators, some issues in this area have not been fully studied. This paper presents the results of research on the structure of materials based on epoxy-coal binder and analysis of physical and mechanical properties at the microstructure level, which are influenced by various factors: the quantitative content of modifying additives and various fillers, the degree of particle dispersion, their size and shape. It has been revealed that nanoscale particles are one of the potential modifiers of the microstructure of composites. **Materials and methods.** As part of the experiment, composites were studied, in which ED-16 epoxy resin modified with coal tar was used as the main binder. Polyethylene polyamine served as a hardener. Reduction of viscosity and plasticization of compositions was achieved through the use of gasoline, acetone, turpentine, white spirit, dibutylphthalate, etc. Quartz sand, fine powders of brick, marble, glass, limestone, and in addition, Portland cement were used as fillers. Two nano additives were used: carbon black and carbon nanotubes. Standard techniques were used to reveal the mechanical characteristics. Physicochemical investigations were carried out by IR spectroscopy. Tests of samples for fungus resistance and fungicidal properties were carried out in accordance with the State Standard (SS) 9049-91. **Results.** The results of composite tests are presented in the form of spectrograms, graphical dependencies, and tabular data. Discussion. The results of analyzing the obtained experimental data are presented. The optimum content of polyethylene polyamine for curing of epoxy-coal compositions has been determined. The following has been established: the physical and mechanical properties of composites depend to a great extent on the nature of the solvent, and changes in wide ranges have been recorded. It has been determined that the properties of composite materials are seriously influenced by the dispersity and quantitative content of the filler. The expediency of nano-additives application in epoxy compositions has been revealed. In the course of the experiment the dependences of the change of chemical resistance and biological resistance of composites on the type and quantitative content of the modifying additive, on the nature of the filler were determined. **Conclusions.** Modified epoxy-coal composites with the use of multilevel fillers and additives have been developed. This makes it possible to increase the strength, increase the deformability and crack resistance of building materials composites for operation, which is very important under the influence of chemical and biological aggressive environment.

KEYWORDS: polymer composites, epoxy resin, coal tar, solvents, fillers, nanoparticles, strength, deformability, chemical and biological resistance, durability.

FOR CITATION:
Erofeev V.T., Bogatov A.D., Kondakova I.E., Ivlev V.I., Yudin V.A., Afonin V.V. Epoxy composites modified with coal tar. *Nanotechnology in Construction.* 2024; 16 (6): 533–548. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-533-548. – EDN: PVHJTC.

INTRODUCTION

Various polymeric materials are widely used in the construction industry, the increase in the use of which is achieved through the synthesis of new and modification of large-tonnage polymers already mastered by the industry [1, 2, 3, 4].

A large number of works by Russian and foreign authors are devoted to the theoretical issues of creating, evaluating the properties and predicting the durability of polymer materials [5, 6, 7, 8, 9]. Thus, the monograph [5] analyzed various structures, including cluster, lattice and framework structures, of polymer composite materials based on synergetic, which is a new discipline related to

©Yerofeev V.T., Bogatov A.D., Kondakova I.E., Ivlev V.I., Yudin V.A., Afonin V.V., 2024

the study of self-organizing temporal and spatial formations in complex disordered systems of different nature and mechanics of composite materials. Finite element modeling of interfacial bonding of polymer concrete components was performed in the study [7]. In the boundary layers, the polymer forms a structure and properties different from those in the volume, which are heterogeneous in thickness of these layers. This causes hardening of the polymer adhesion to the filler surface [1]. The paper [6] presents the results of research on studying the resistance of composites to aggressive environments and the development of ways to increase it. Expressions allowing to estimate the resistance of composites to the action of the environment during their manufacture and operation depending on time, product dimensions, permeability and chemical interaction parameters have been obtained. The theoretical foundations of the proposed methods of protecting composites from the impact of aggressive environment have also been developed. The paper [10] presents the most complete theoretical issues related to the research of bio-damage and methods of increasing the biostability of materials, including consideration of destruction mechanisms, modeling of biodegradation, and predicting the durability of materials.

It is known that the most effective application of polymeric building materials is achieved when their increased chemical resistance is required [8, 11, 12].

In buildings with aggressive environments the most durable are polymer concretes, anti-corrosion protective coatings, etc. are the most durable. [6, 13, 14, 15, 16, 17].

Of the wide class of binders used to make polymer concretes, epoxy resins are the most in demand [19, 20, 21, 22, 23]. Polymer composites created on their basis have universal resistance to active chemical exposure [24, 25, 26]. It is important to note that significant problems during operation are caused by the increased brittleness of these materials, which is associated with the formation of a dense spatial grid during curing. Reducing the density of crosslinking is possible due to the introduction of modifiers containing flexible long chains into the composite [27, 28, 29]. Rubbers, phthalates, bitumen, coal tar, etc. are used as modifiers [30].

As protective coatings on concrete, reinforced concrete and metal surfaces epoxy-coal composites have demonstrated reliability and rather high efficiency. This problem is in the center of attention of researchers, but at the same time the structure formation, optimization of compositions and technology of manufacturing of these composites are studied in insufficient degree. The solution of these problems will allow to expand the practice of application of these materials. A very important quality of anticorrosive coatings is the resistance of materials in chemically and biologically aggressive environments. In the current situation, the improvement of polymer composite materials is associated with the study of objects created according to the principle of multicomponent structures at various dimensional levels [7, 31, 32, 33]. The study of the role of special additives in the plasticization of epoxy compositions in the framework of our research was carried out in combination with various fillers. One of the potential microstructure modifiers is nanoscale particles [9, 34, 35].

MATERIALS AND METHODS

Binders, hardeners, modifiers

Epoxy resin of the ED-16 brand (GOST 10587-84). Polyethylene polyamine (PEPA) (Technical Requirement (TR)-6-02-594-85) was used as an epoxy resin hardener, and coal tar (SS 4492-65) was used as a modifier.

Solvents, plasticizers

Gasoline (SS 2084-77), acetone (SS 2768-84), solvent 646 (SS 18188-72), diesel fuel (SS 305-82), turpentine (SS 1571-82), white spirit (SS 3134-78), dibutyl phthalate (SS 8728-66).

The fillers used in the experimental studies are presented in Tables 1 and 2.

Table 1
Chemical composition of fillers

№	Type of filler or aggregate	Chemical composition						
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Other compounds
1	Quartz sand	91.93	5.36	0.56	0.04	0.9	0.2	1.01
2	Brick rubble	55–80	5–15	3–15	25	3	3	15
3	Limestone sand	3.1–8.2	1.9–3.6	0.4–3.0	49–50	0.6–1.3	–	–
4	Marble powder	26	–	0.05–0.8	40.6–55.5	10	0.5	32
5	Crushed glass	68.5–72.9	1.0–1.5	–	5.0–6.0	3.2–3.7	–	16.8–22.3
6	Portland cement	23.08	5.45	2.99	66.91	1.42	0.15	–

Table 2
Values of filler densities

№	Type of filler or aggregate	True density, g/cm^3	Bulk density, g/cm^3
1	Quartz sand	2.56	1.45
2	Brick rubble	1.6–1.8	1.3
3	Limestone sand	1.8	1.23
4	Marble powder	2.6–2.8	1.4–1.55
5	Crushed glass	2.4–2.6	0.82–0.95
6	Portland cement	3.1	1.1

Nanoscale fillers: carbon black (soot) of the P234 brand and carbon nanotubes "Tuanit-M" manufactured by Nanotechcenter LLC. The structure of the cured compositions was studied by the method of semi-quantitative Fourier-IR spectroscopy (it makes it possible to estimate the change in reactive groups in the polymer structure by changing the optical density at the characteristic absorption bands of bonds). The IR spectra of the samples were recorded on the Fourier spectrometer InfraLUM FT-02. A universal Autograph Shimadzu AG-X series testing machine with a load-strain diagram was used for mechanical testing of samples. Parameters such as compressive strength, bending strength, and modulus of elasticity were determined using standard methods. The control of the test process and the preliminary processing of the obtained data were carried out using TRAPEZIUM X×1 software. The samples were tested for fungal resistance and the presence of fungicidal properties in accordance with SS 9049-91. Species of micromycetes used as test organisms: Asperqillus oryzae (Ahiburq) Cohn, Asperqillus niqer vqn Tieqhem, Asperqillus terreus Thom, Chaetomium qlobosum Kunze, Paecilomyces varioti Bainier, Penicillium funiculosum Thom, Penicillium chrysoqenum Thom, Penicillium cyclopium Westlinq, Trichoderma viride Pcis, ex Fr. Methods 1 and 3 were used in the tests. Accelerated tests on the biostability of polymer composites were carried out in a model microbiological environment including aqueous solution of citric acid and hydrogen peroxide of various concentrations according to [10].

RESULTS AND DISCUSSION

According to the results of studies conducted by IR spectroscopy (Fig. 1–3), it was concluded that when coal tar and bitumen were introduced into epoxy resin and cured with polyethylene polyamine, no qualitative changes in the IR spectra of the cured samples were observed. In the samples with dibutyl phthalate, the appearance of a new absorption band at 1724 cm-1 which characterizes the absorption of carbonyl group in the ester group of dibutyl phthalate itself, was recorded.

In order to quantitatively compare the obtained spectra, the intensities of the most characteristic band for the epoxy group at 3001 cm^{-1} (bands at 914 and 864 cm^{-1} are less characteristic, since in these areas absorption of skeletal vibrations of the polymer may be superimposed) using the absorption of "pulsation" vibrations of the aromatic ring at 1508 cm^{-1} as an internal standard. The results are shown in Table 3.

It follows from the data of the presented table that when dibutyl phthalate is used, the intensity of the absorption band at 3001 cm^{-1}, characterizing the content of free epoxy groups in the cured composite, increases in comparison with the composite without additives (0.050 and 0.046 respectively), which is evidence of the reduction of spatial cross-links in the presence of dibutyl phthalate. Additionally, due to the introduction of coal tar and bitumen in the composite, the density of spatial crosslinking is reduced.

It follows from the data of this table that in the presence of dibutyl phthalate the intensity of the absorption band at 3001 cm^{-1}, characterizing the content of free epoxy groups in the cured composite, increases compared to the composite without additives (0.050 and 0.046, respectively). This indicates a decrease in spatial cross-linking in the presence of dibutyl phthalate. The introduction of coal tar and bitumen into the composite additionally decreases the density of spatial crosslinking.

These facts indicate that the additives used in epoxy compositions at low-temperature amine curing perform the role of plasticizers, distributing between the elements of the epoxy composition structure and thus facilitating the mutual movement of macromolecule aggregates. Plasticizing ability increases in the following series: dibutyl phthalate < coal tar < bitumen. The results of mechanical tests of samples show that the studied additives increase the elasticity but decrease the strength of epoxy composites in the above series. This fully confirms the conclusions obtained in the present study.

In order to establish the optimum hardener content in epoxy-coal composites, studies were carried out using mathematical planning method of experiment. The Kono plan including 9 experiments was used as a planning matrix, which is a full factorial experiment 32. The fol-

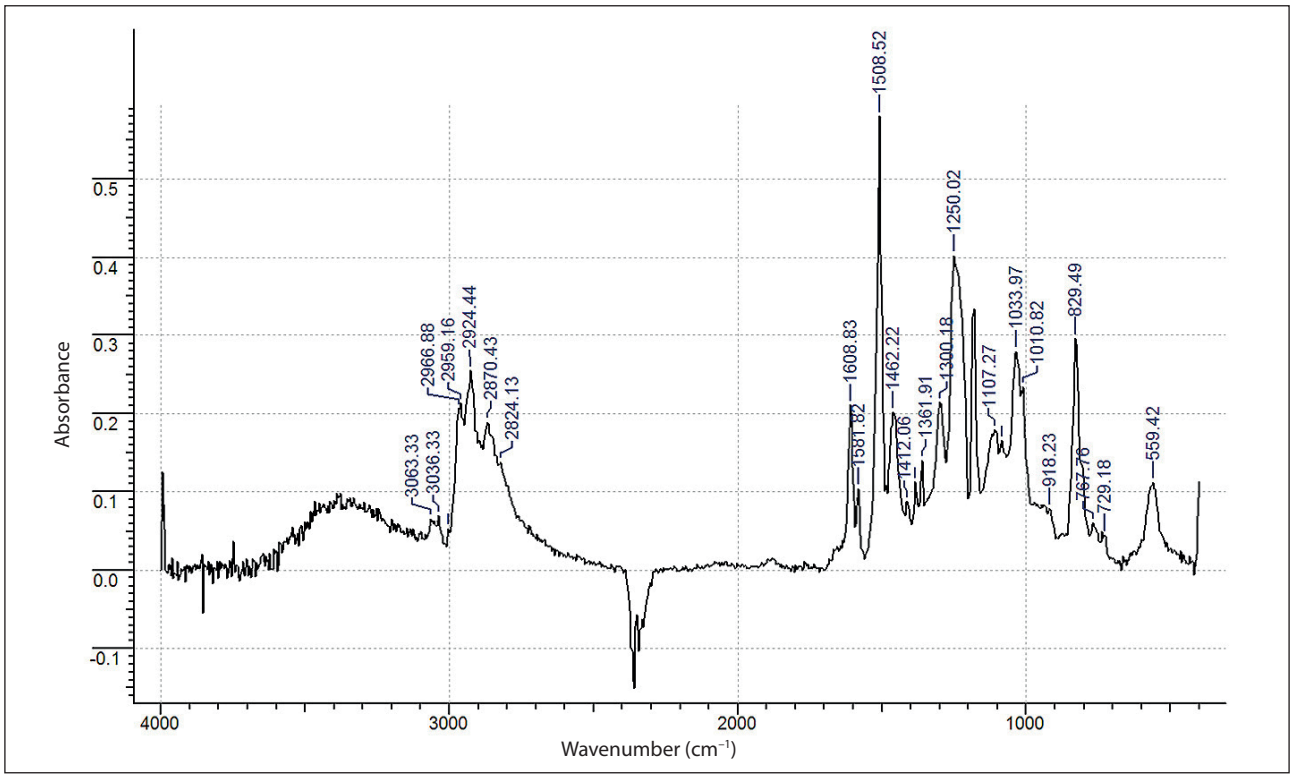


Fig. 1. **IR spectrum of ED-16 epoxy resin modified with coal tar (10 wt.h.) and cured with PEP (10 wt.h.) (Area 500–4000 cm⁻¹)**

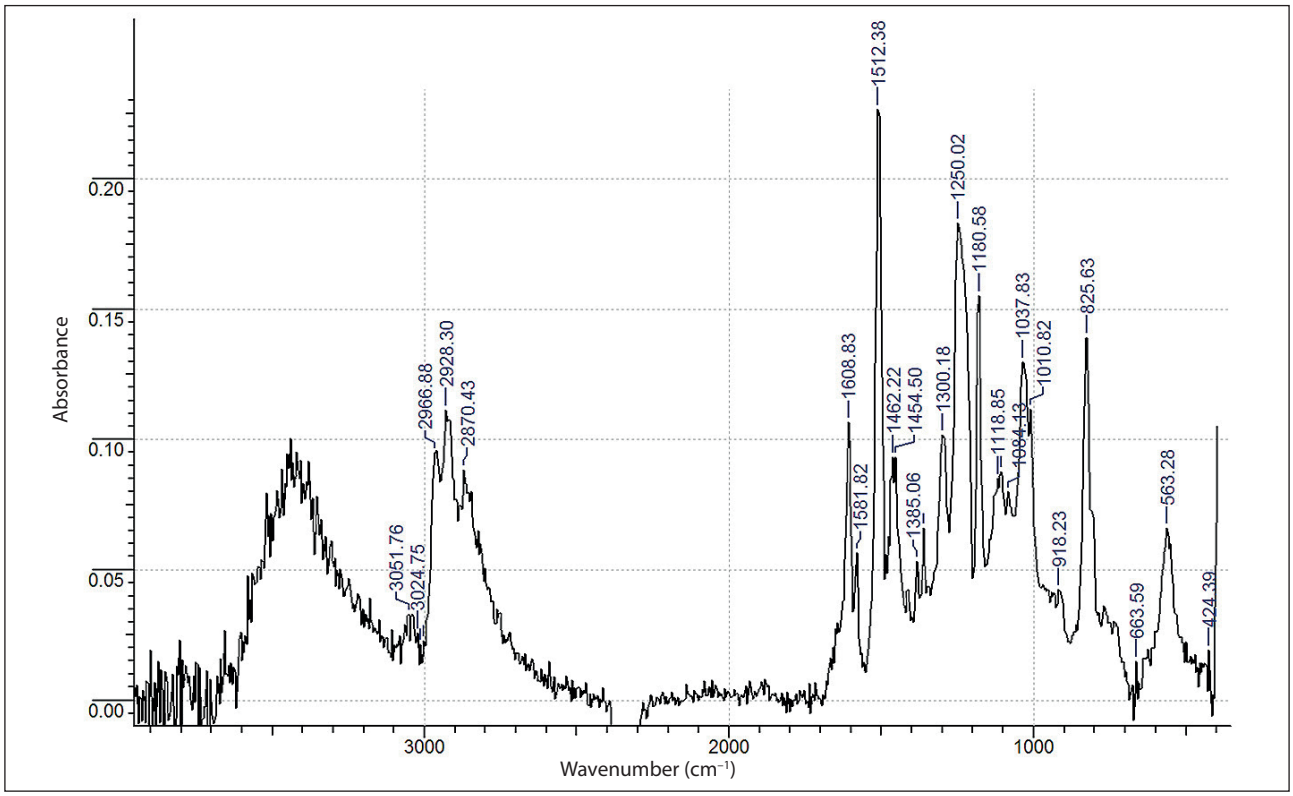


Fig. 2. **IR spectrum of ED-16 epoxy resin modified with bitumen (10 wt.h.) and cured with PEP (10 wt.h.) (Area 500–4000 cm⁻¹)**

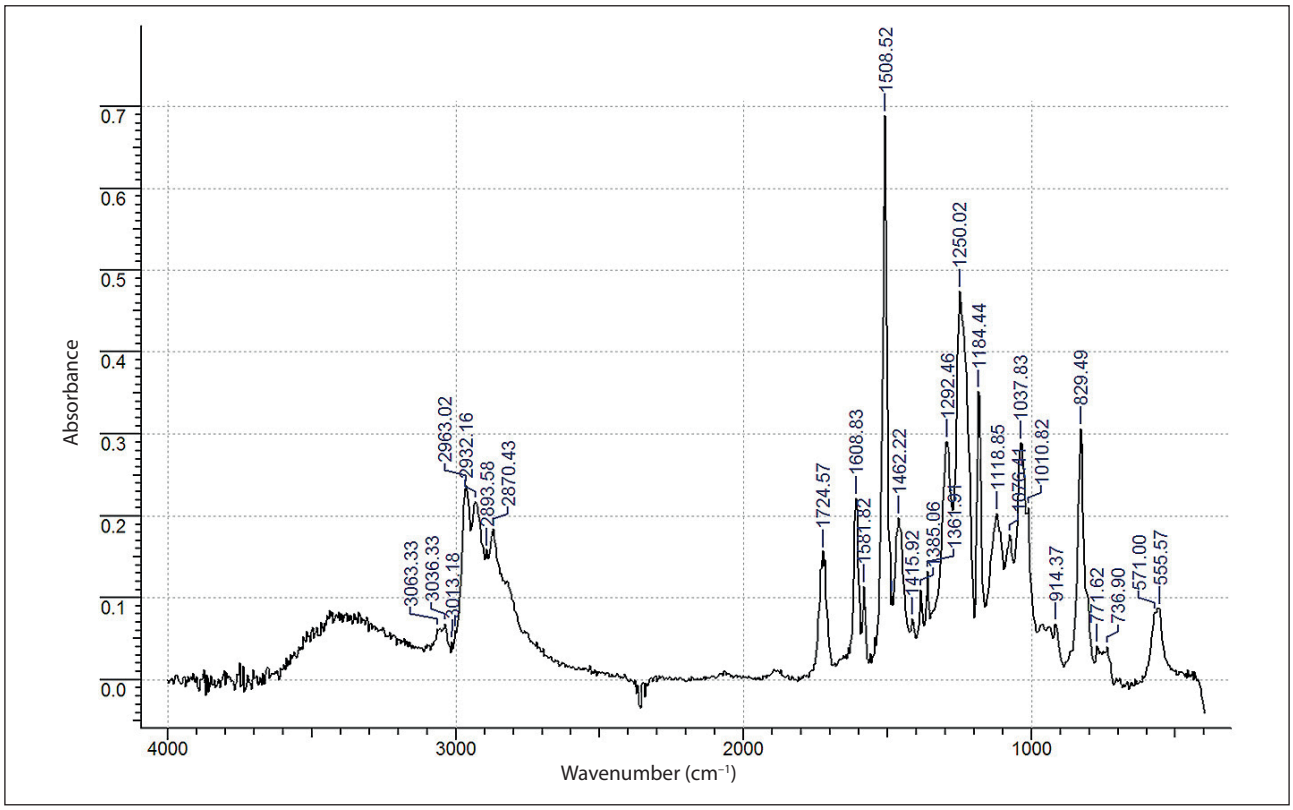


Fig. 3. **IR spectrum of ED-16 epoxy resin modified with dibutyl phthalate (10 wt.h.) and cured with PEP (10 wt.h.) (Area 500–4000 cm^{-1})**

Table 3

	Additives (wt. h.)			
	None	Dibutyl phthalate (10)	Coal tar (10)	Bitumen (10)
ED-16	0.087	–	–	–
ED-16 + PEPA (10 мас. ч.)	0.046	0.050	0.053	0.059

lowing factors were chosen as varying factors: quantitative content of coal tar and polyethylene polyamine.

In the framework of the experimental study composites were considered, where as the main binder was used the epoxy resin of ED-16 brand modified with coal tar in the amount from 5 to 15%. The filler was quartz sand in the amount of 300 wt.h. per 100 wt.h. of epoxy resin. The hardener – polyethylene polyamine – was introduced into the composition in the amounts of 7.5; 10; 12.5 wt.% per 100 wt.% of epoxy resin.

Based on the analysis of the results of studies of the strength properties of epoxy-carboniferous composites, the optimal content of PEP for curing epoxy-carboniferous composition was determined: 10–11 wt.h. (Fig. 4).

To determine the change in the modulus of elasticity of epoxy-coal composites, samples with the content of coal tar from 0 to 40 wt% per 100 wt% of epoxy resin were used. Quartz sand of 0.315–0.63 mm coarseness was used as a filler, the quantitative content of which was assumed to be 300 wt.hr. According to the results of the experiment, it was concluded that the elastic modulus decreased 8 times with increasing the modifier content from 0 to 40% (Fig. 5).

Experimental studies of mechanical properties of epoxy-coal composites using quartz sand and finely ground marble as fillers have been carried out. The following factors were considered as variable factors: quantitative content of hardener (polyethylene polyamine), coal tar content, filler size, degree of filling and a factor taking into account the degree of interaction (type and ratio) of fillers. The listed factors and their variation levels are given in Table 4, the planning matrix and the experimental results are given in Table 5.

In order to clarify the maximum and minimum mechanical properties of the investigated composite, a model planning matrix was created taking into account the first four factors, as well as their possible interactions. The

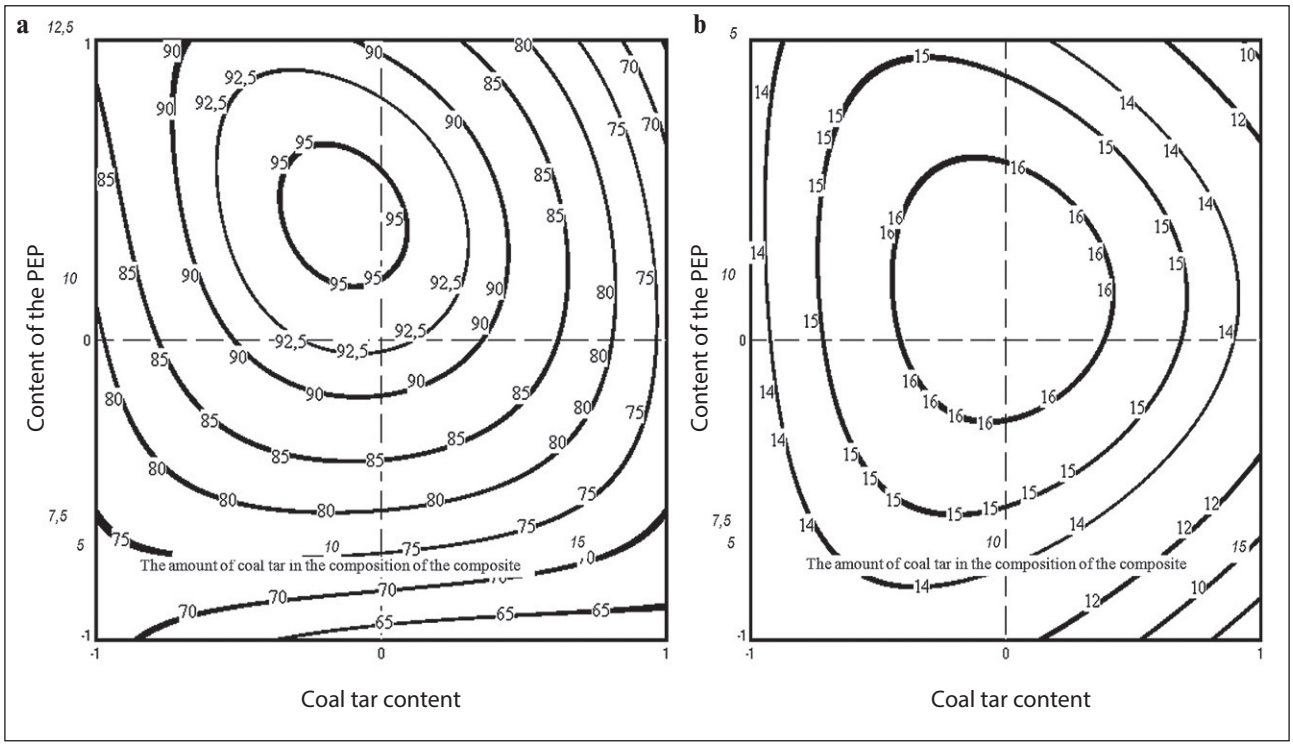


Fig. 4. **Dependence of compressive strength (a) and flexural tensile strength (b) of composites on the quantitative content of coal tar and hardener**

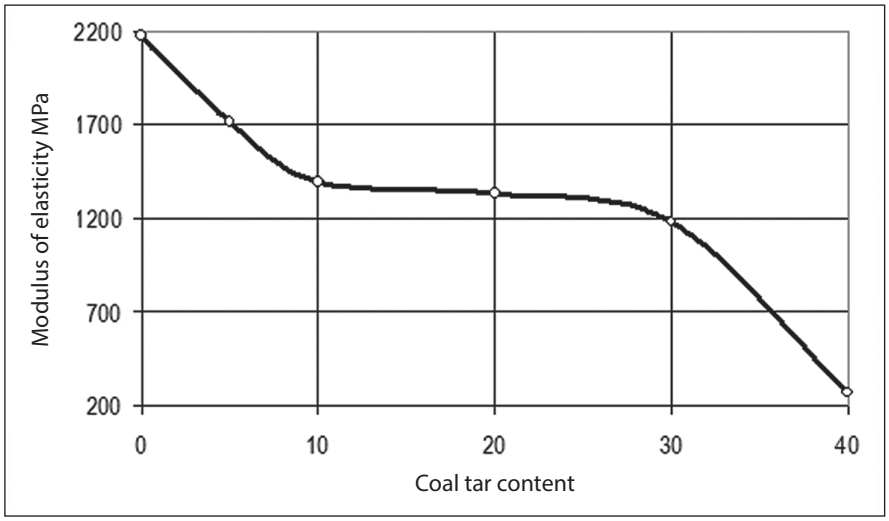


Fig. 5. **Dependence of elastic modulus of epoxy-coal composites on the coal tar content**

computer programme [36] was used to determine the coefficients of the regression equation taking into account the interaction of factors. The notation of factors and their interactions is as follows:

X_0, X_1, X_2, X_3, X_4, ($X_1 \bullet X_2$), ($X_1 \bullet X_3$), ($X_1 \bullet X_4$), ($X_2 \bullet X_3$), ($X_2 \bullet X_4$), ($X_3 \bullet X_4$), ($X_1 \bullet X_2 \bullet X_3$), ($X_1 \bullet X_2 \bullet X_4$), ($X_1 \bullet X_3 \bullet X_4$), ($X_2 \bullet X_3 \bullet X_4$), ($X_1 \bullet X_3 \bullet X_4$), ($X_2 \bullet X_3 \bullet X_4$), ($X_1 \bullet X_2 \bullet X_3 \bullet X_4$),

where X_0 is identically equal to one.

After deriving the regression equations for R_{compr}, $R_{bend.}$, $E_{elast.}$. using [36], cubic interpolation (Makima method) of the regression equations was performed. This made it possible to determine more accurate maximum values of the compressive strength (R_{compr}), bending strength (R_{bend}) and modulus of elasticity ($E_{elast.}$). The results of calculations are presented in Table 6.

According to the results of ranking of average values of all considered indicators it was concluded that the effect of factor X_4 is insignificant for all indicators, factor X_1 is insignificant for compressive strength, tensile strength in

Table 4
Factors and levels of their variation

№	Factors	Denominations	Factor levels	
			+1	–1
1	Hardener content, (wt.h.)	X_1	10	5
2	Coal tar content, (wt.h.)	X_2	20	0
3	Filler coarseness	X_3	0.315–0.63	0.14–0.315
4	Binder filling degree	X_4	1:3	1:1
5	Factor considering the degree of interaction, (type and ratio) of filler material	X_5	A: quartz sand 100% B: marble-based sand 100%, C: A-75%, B-25%, Д: A-50%, B-50%.	

Table 5
Planning matrix and experiment results

№ п/п	Planning matrix					Physical and technical properties in MPa		
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$R_{compr.}$	$R_{bend.,}$	E_{elact},
1	+1	+1	+1	+1	A	49.7	14.9	50.6
2	–1	+1	+1	+1	C	57.6	15.0	173.8
3	+1	–1	+1	+1	B	35.2	8.5	118.4
4	–1	–1	+1	+1	Д	52.7	8.2	42.63
5	+1	+1	–1	+1	B	39.2	11.7	51.2
6	–1	+1	–1	+1	Д	54.9	11.7	145.3
7	+1	–1	–1	+1	C	29.6	8.0	55.0
8	–1	–1	–1	+1	A	30.6	6.1	69.3
9	+1	+1	+1	–1	C	57.9	13.5	126.9
10	–1	+1	+1	–1	A	41.9	11.2	157.8
11	+1	–1	+1	–1	Д	35.3	5.6	159.5
12	–1	–1	+1	–1	B	44.8	7.4	117.4
13	+1	+1	–1	–1	Д	54.6	14.9	177.1
14	–1	+1	–1	–1	B	27.6	6.9	95.7
15	+1	–1	–1	–1	A	20.5	2.9	61.4
16	–1	–1	–1	–1	C	27.8	4.8	54.5

Table 6
Results of determination of maximum physical and technical properties of the composite

Maximum physical and technical properties	Maximum values for the matrix planning effects-wise interaction, MPA	Coded values factors of the planning matrix taking into account interaction effects
Maximum $R_{сж}$	58,4827	1 1 1 1 –1 1 1 –1 1 –1 –1 1 –1 –1 –1 –1
Maximum $R_{изг.}$	15,6863	1 –1 1 1 1 –1 –1 –1 1 1 1 –1 –1 –1 1 –1
Maximum $E_{упр.}$	177,2901	1 1 1 –1 –1 1 –1 –1 –1 –1 1 –1 –1 1 1 1

bending, X_3 is insignificant for modulus of elasticity. The effects of other factors for all indicators are significant.

The use of quartz sand as filler in combination with marble powder in the ratio of 50% by 50% causes improvement of contact interaction of epoxy binder modified with coal tar, with coal tar content of 20%. The introduction of coal tar increases the deformability, the modulus of elasticity decreases by 13.5%. Modified polymer concretes have rather high strength properties. In particular, the compressive strength is 54.6 MPa, and the tensile strength in bending is 14.9 MPa.

In addition, we have conducted studies of the influence of the quantitative content of the modifier – coal tar on the mechanical properties of epoxy-coal polymer concretes, as well as the effect of solvents and fillers on them.

The subject of the study were epoxy-coal composites with coal tar in the binder from 5 to 40 wt.h. per 100 wt.h. of epoxy resin. Quartz sand of 0,315–0,63 mm coarseness was chosen as a filler. The content of hardener – polyethylene polyamine was taken at the rate of 10% of epoxy resin weight. The effect of coal tar content on the properties of epoxy composites was analyzed by testing prisms of size 1×1×3. The test results are shown in the graphs (Fig. 6).

Based on the analysis of the obtained dependences it can be concluded that the introduction of coal tar in the amount of up to 5% causes an increase in compressive and tensile strength in bending. The strength decreases with the increase of the content volume. The addition leads to a decrease in the modulus of elasticity of epoxy-

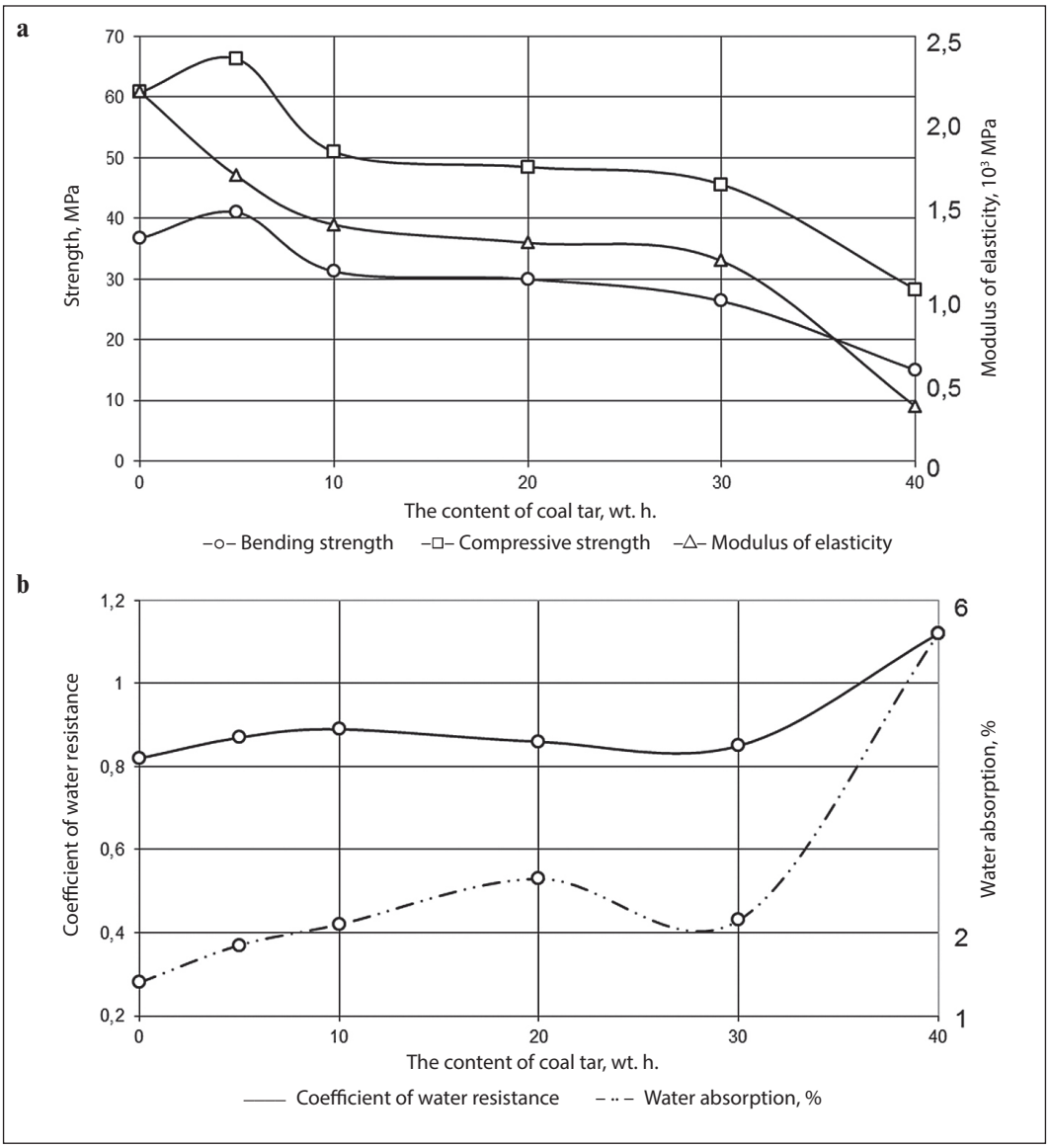


Fig. 6. **Dependence of compressive strength, flexural tensile strength and modulus of elasticity (a) and coefficient of resistance, water absorption (b) on the quantitative content of coal tar in epoxy binder**

coal composites. With the increase of coal tar content up to 40% the water resistance coefficient increases by 1.28 times in comparison with the control composition. This occurs, in all probability, due to the processes of interaction between epoxy and coal tar, contributing to the increase in hydrolytic stability.

The study analyses how the nature of the solvent affects the properties of epoxy-coal binder. Solvents: acetone, petrol, diesel fuel, turpentine, solvent 646, white spirit. The compositions on epoxy resin without modifying additive and on epoxy-coal binder without solvent became the control ones in relation to the compositions consisting of epoxy-coal binder with solvent inclusion (Table 7).

According to the results of the test it is possible to draw a conclusion about change in wide ranges of physical and mechanical properties of composites - depending on the nature of the solvent. At that, the best indicators of compressive strength demonstrate compositions with the use of solvent 646, turpentine and petrol, and tensile strength at bending – acetone, solvent 646, turpentine. The use of solvents is justified also from the technological point of view – it makes it possible to exclude preliminary heating of components from the process of preparation of epoxy-coal composites.

The nature of the filler plays a key role in the creation of composite materials. The highest values of strength and durability are in composites obtained by combination of certain 'binder–filler' pairs. To determine the influence of the nature of mineral fillers on the properties of filled epoxy-coal composites, comparative studies were carried out. The following fillers were used: quartz sand and crushed powders of limestone, crushed glass, marble and ceramic bricks. The coarseness of the filler was assumed to be 0.315–0.63 mm. The amount of introduced filler provided the ratio of binder/filler – 1/1. Information about strength properties of composites is presented in Table 8.

In the course of the study it was determined that among the considered epoxy-coal filled composites the greatest strength in compression and tensile strength in bending is peculiar to composites filled with limestone. It should be noted that the dispersity and quantitative content of the filler has a significant influence on the properties of composite materials (Fig. 7).

The greatest strength is inherent in composites filled with powders of high dispersity (fraction < 0.071 mm). Notable effects were obtained when using nano-additives as fillers – furnace soot and carbon nanotubes 'Tuanit-M' [37]. Moreover, the additives were introduced both sepa-

Table 7
Strength of epoxy-coal composites

№ Composition	Solvent type in modified formulations	Strength limit in compression, MPa	Tensile strength under bending, MPa
1	No modifier	104,7	78,5
2	Acetone	77,5	72,4
3	Petrol	89,2	52,3
4	Acetone + petrol (1:1)	85,0	57,4
5	Diesel fuel	87,0	51,8
6	Solvent 646	96,4	68,6
7	Turpentine	90,7	65,0
8	White spirit	84,4	56,9
9	No solvent	96,7	63,5

Table 8
Strength of epoxy-carboniferous composites on various fillers

№	Filler type	Strength limit, MPa	
		in compression	tensile in bending
1	No filler	68.7	9.2
2	Quartz sand	83.2	20.9
3	Limestone	140.8	22.7
4	Marble	133.9	17.0
5	Brick rubble	117.3	21.4
6	Crushed glass	111.1	20.9

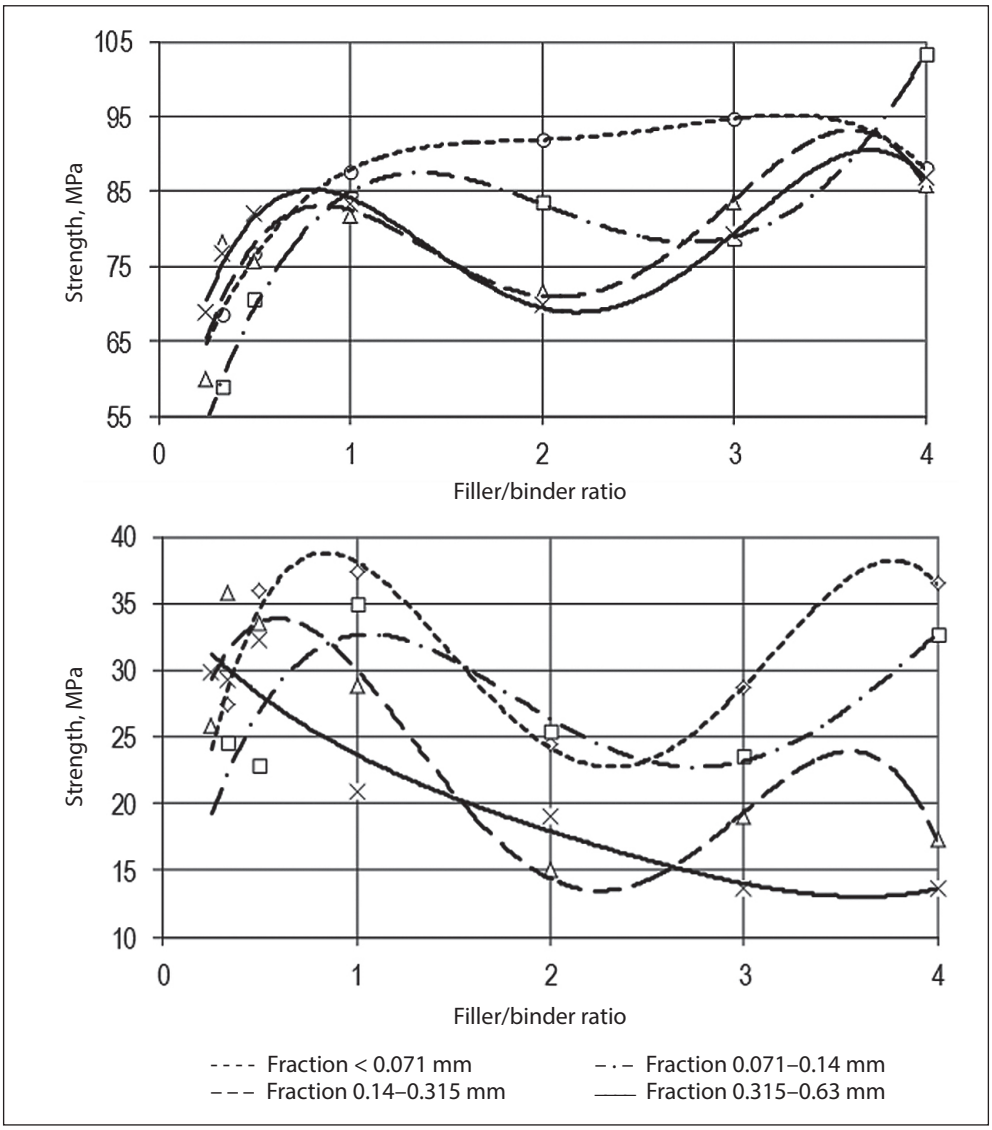


Fig. 7. **Dependence of compressive strength and flexural tensile strength of epoxy-coal composites on filler content and dispersity**

rately and jointly. In some cases, the joint effect of several nano-additives caused an improvement in the properties of polymer composites [35, 38] (Figs. 8–10).

The presented graphs show a significant effect of nano-additives on the mechanical properties of the cured resin. Thus, tensile strength increased almost 5 times and bending strength increased 3 times. At the same time, the effect of nanotubes introduction in most cases turned out to be slightly less than that when soot was used

Among the most effective binders that make it possible to create construction materials with increased physical and mechanical properties and universal resistance in solutions of acids, alkalis and salts are polymers, in particular epoxy resins. It is essential that modifying additives do not cause a decrease in the resistance of materials in aggressive environments [39, 41, 42]. To establish the influence of coal tar additive on chemical and biological resistance of epoxy composites, we have conducted studies of epoxy-coal composites with coal tar content varying from 5 to 40%. Powders based on crushed glass and limestone, quartz sand and Portland cement were used as fillers. The coarseness of the fillers was assumed to be 0.315–0.63 mm, and the dispersity of Portland cement was assumed to be 3100 cm^2/g. The compositions used are shown in Table 9.

In the course of the experiment the dependences of chemical resistance of composites on the type and quantitative content of modifying additive, nature of filler when kept in water, aqueous solutions of alkalis and acids were determined. Dependences of mass content and resistance coefficient of epoxy-coal composites on the duration of soaking in water are shown in Fig. 11 and 12.

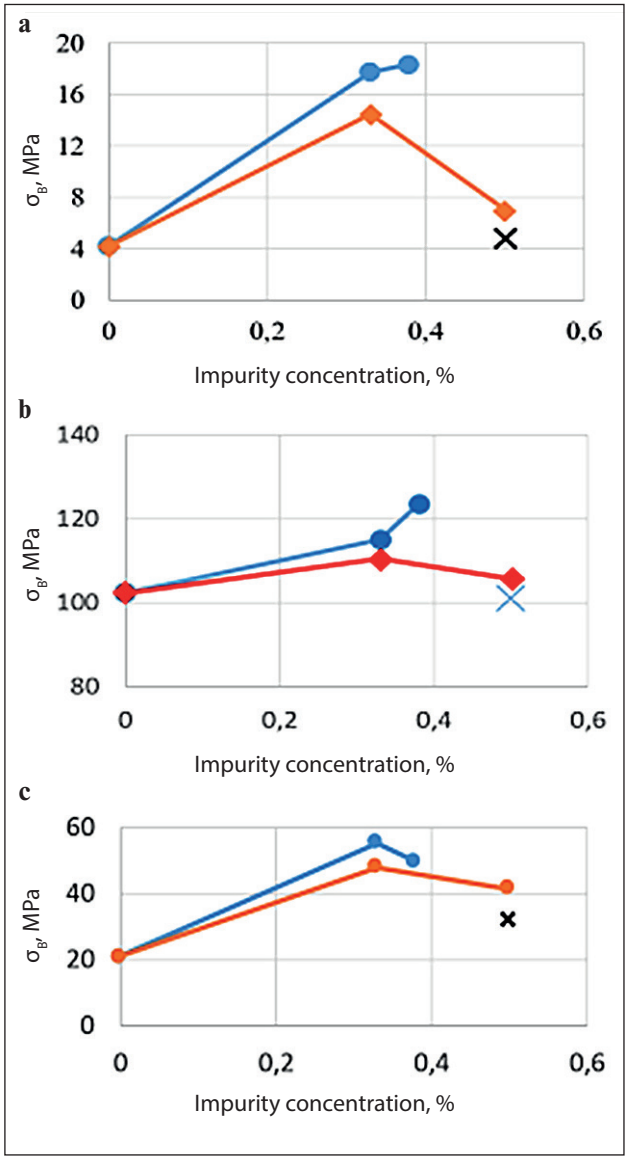
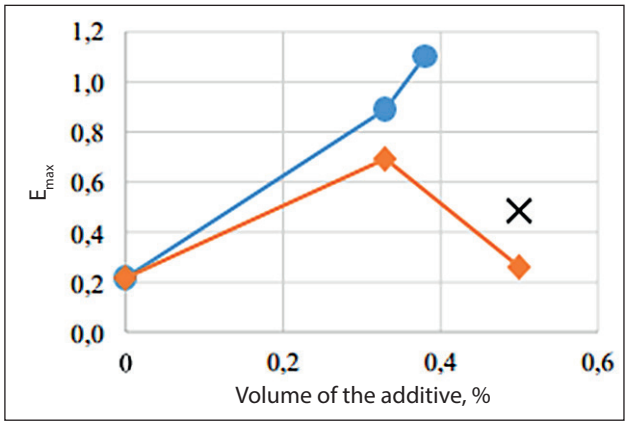


Fig. 8. **Dependence of tensile (a), compressive (b) and flexural (c) strength variation on the type and content of nano-additives:** • – soot, ♦ – CNTs, × – soot + CNTs



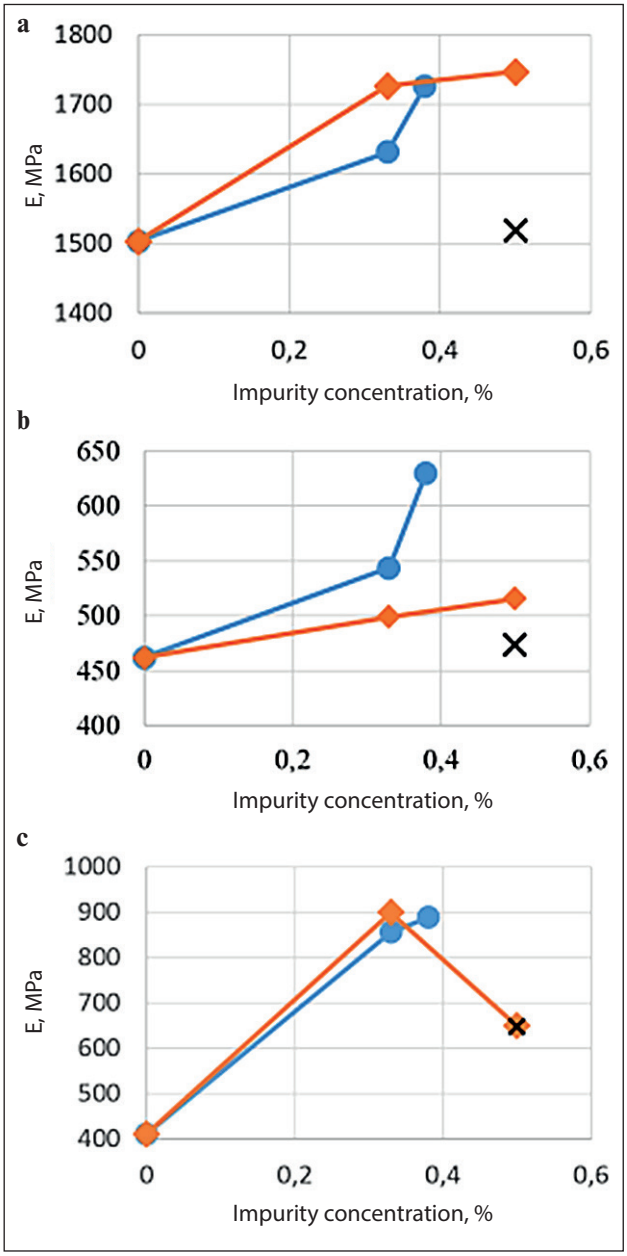


Fig. 9. **Dependence of the change in the effective modulus during the tensile test (a), compression (b) and bending (c) on the type and content of nano-additives:** • – soot, ♦ – CNTs, × – soot + CNT

Fig. 10. **The maximum total deformation depending on the additive value obtained during tensile tests:** • – soot, ♦ – CNTs, × – soot + CNTs

Table 9
Compositions used for chemical resistance tests

Components	Content of mass parts in the compositions									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Epoxy resin of ED-16 brand	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Polyethylenepolyamine	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Coal tar	–	5	10	20	30	40	20	20	20	20
Quartz sand	300	300	300	300	300	300				
Portland cement								300		
Limestone									300	
Crushed glass										300

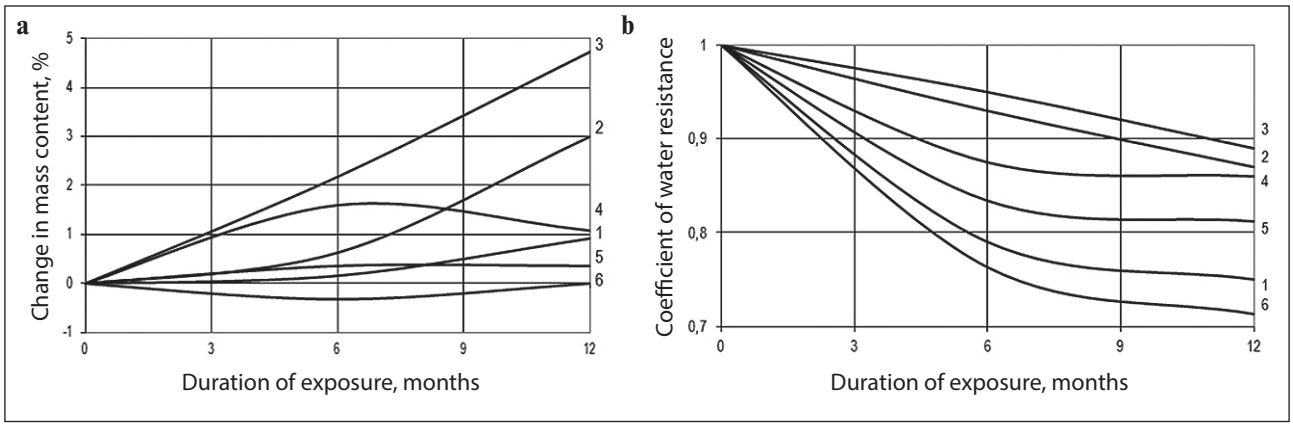


Fig. 11. **Dependence of change of mass content (a) and resistance coefficient (b) of epoxy-coal composites on the quantitative content of coal tar and duration of soaking in water:** 1 – no coal tar; 2–5% coal tar in the binder; 3–10% coal tar; 4–20% coal tar; 5–30% coal tar; 6–40% coal tar

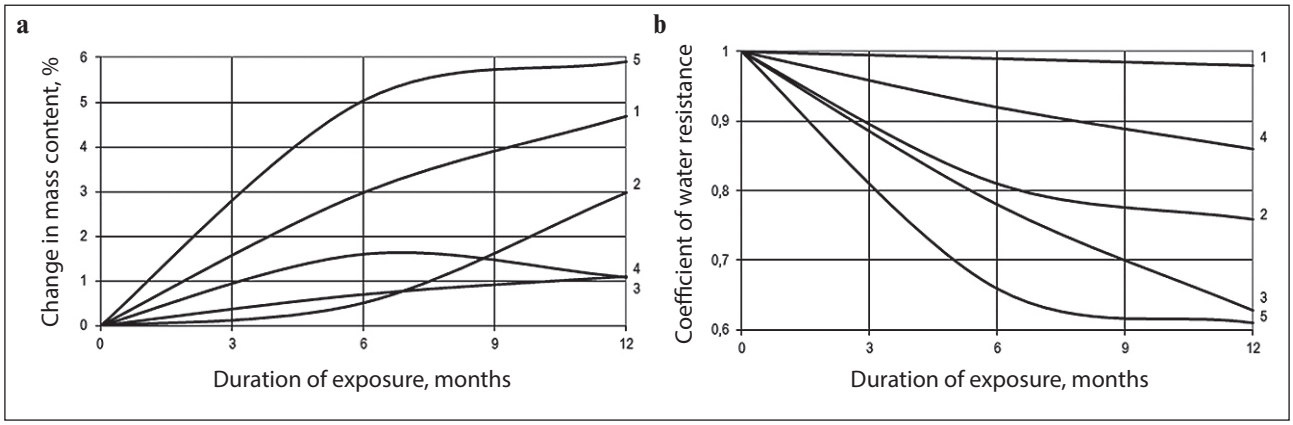


Fig. 12. **Dependence of change of mass content (a) and resistance coefficient (b) of epoxy-coal composites on the type of filler and duration of holding in water:** 1 – no filler; 2 – Portland cement; 3 – limestone; 4 – sand; 5 – crushed glass

It has been experimentally established that the introduction of coal tar increases the water resistance of epoxy composites. Water resistance increases by 20% in comparison with composites on unmodified binder at the content of coal tar in the amount of 10%. Maximum water resistance is at composites filled with quartz sand. It was determined that modification of epoxy binder with coal tar in the amount up to 40% increases resistance in

acid solutions by almost 40%. In the course of 6-month tests it was found that the compositions filled with quartz sand have the highest resistance in acid solutions. The graphs also show the positive influence of coal tar on the chemical resistance of epoxy-coal binders in caustic soda solutions. The resistance of modified composites exceeds the similar index of unmodified ones by 15%. The greatest resistance in caustic soda solutions of 10% concentration is inherent to compositions filled with quartz sand.

Nowadays, researchers have paid much attention to the study of biodegradation and biosecurity of various materials [17, 43, 44, 45].

Studies of biological resistance of epoxy-coal composites depending on the type of fungicidal additives and the content of coal tar (5–10%) in the binder have been carried out. In the course of the experiment, quartz sand was used as a filler, introduced in the quantitative ratio of 1:1 to the binder. The tests were carried out on samples in the form of prisms with the size of 1×1×3. At the first stage the tests were carried out in a model biological environment, at the second stage – in a standard environment of mycelial fungi. In the first stage, the problem was solved by implementing a rototable matrix, the variable factors on which were the content of citric acid (0.1–10%) and hydrogen peroxide (0.03–3%) in aqueous solution (products of microbial metabolism). The compositions of aggressive media and their concentrations were determined taking into account the conditions of application of polymer concretes in industrial and agricultural construction (Tables 10 and 11). The compositions of aggressive environments and their concentrations were determined taking into account the conditions of polymer concrete application in industrial and agricultural construction (Tables 10 and 11).

Table 10
Compositions used for biological resistance testing

Components	The content of mass parts in the compositions								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Epoxy resin ED-16	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Polyethylenepolyamine	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Coal tar	–	5	5	5	5	5	5	5	5
Quartz sand	100	100	50						
Crushed glass				100					
Limestone					100				
Marble			50			100			
Brick rubble							100		
Portland cement								100	

Table 11
Physical and technical parameters of epoxy-coal composites in biologically aggressive environments

№ Composition	Maximum value			Minimum value		
	№ Environment	Compression strength, MPa	Tensile strength at bending, MPa	№ Environment	Compression strength, MPa	Tensile strength at bending, MPa
1	3	70.8	24.2	1	45.63	15
2	2	70.2	19.3	5	55.87	19.2
3	7	65.1	24.4	1	47.76	11.8
4	7	45.7	13.6	3	35.3	13.3
5	7	73.5	15.9	9	62.9	23.3
6	2	67.1	18.9	1	43.5	17.6
7	1	67.6	20.3	2	57.7	20.8
8	7	75.7	26.5	5	62.4	30.4
9	7	56.4	9.86	8	28.8	13.8

Table 11 contains physical and technical parameters of epoxy-coal composites after testing in biologically aggressive environments: the most aggressive is environment No. 1 (content of citric acid 1%, hydrogen peroxide 0.3%) and No. 8 (content of citric acid 0.1%, hydrogen peroxide 0.3%).

Solutions of nitrofungin and "Teflex" were used as fungicidal additives in epoxy-coal composites. Studies have shown that the introduction of 2% nitrofungin has no effect on the increase of fungus resistance. Increasing the content of nitrofungin up to 5% increases the fungicide resistance for the composition filled with brick rubble and unfilled compositions, further increase in the content of nitrofungin leads to a decrease in its fungicidal effect. The use of "Teflex" is more effective: its addition in the amount of 2% has a positive effect on fungicidal properties, 10% and more – its addition in the amount of 2% positively affects fungicidal properties, 10% and more – fungicidal properties. The use of fungicidal compositions prevents microorganisms from infesting building structures and helps to improve the environmental situation in buildings and structures.

CONCLUSIONS

Thus, based on the results of the experimental research carried out by the authors using methods of mathematical planning, measurement of mechanical properties, and IR spectroscopy, modified epoxy-coal composites with increased mechanical properties, chemical and biological resistance have been developed, allowing to use products made of them for operation under conditions of exposure to water, aqueous solutions of acids, and alkalis, salts, mineral fertilizers and microscopic organisms.

REFERENCES

1. Khozin V.G. Strengthening of epoxy polymers. Kazan: House of Printing; 2004.
2. R. Bedi, R. Chandra, S.P. Singh. Reviewing some properties of polymer concrete. Indian Concr. J. 2014; 88: 47-68.
3. S. Daghash, R. Tarefder, M. Reda Taha, A New Class of Polymer Concrete with Improved Fatigue Strength Using Carbon Nanotubes, 2015. https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_37
4. Y. Feng, Y. Su, N. Lu, S. Shah. Meta concrete: exploring novel functionality of concrete using nanotechnology. Eng. Sci. 2020. https://doi.org/10.30919/es8d816
5. Bobryshev A.N. Physics and synergetics of dispersed disordered condensed composite systems: monograph / A.N. Bobryshev, V.T. Yerofeev, V.N. Kozomazov. – St. Petersburg : Nauka; 2012.
6. Fedortsov A.P. Physico-chemical resistance of building composites and ways to increase it. Saransk : Publishing House of the Mordovian University; 2015.
7. J. Wang, Y. Fan, C. Zhu, S. Lu, J. Liu. Mesoscopic finite element simulation on the interfacial bonding performance of functionally gradient concrete. ES Mater. Manuf. 2020. https://doi.org/10.30919/esmm5f810
8. J.P. Gorninski, C.de S. Kazmierczak. Evaluation of the chemical strength of polymeric concretes in aggressive environments. Ambiente Construído. 2008; 8:105-113.
9. B. Fiedler, F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, M.C.M. Nolte, K. Schulte. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. Compos. Sci. Technol. 2006; 6: 3115-3125, 10.1016/j.compscitech.2005.01.014
10. Solomatov V.I. Biological resistance of materials : monograph / V.I. Solomatov, V.T. Erofeev, V.F. Smirnov, etc. Saransk: Publishing House of Mordovia. Unita; 2001.
11. Erofeev, V., Gubanov, D., Bogatov, A., Bulgakov, A. Frame polymerbetons based on fillers of different nature. Materials Science Forum, 2020;1011: 164–170. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1011.164
12. Thomas, C., Lombillo, I., Polanco, J.A. Polymeric and cementitious mortars for the reconstruction of natural stone structures exposed to marine environments. Composites Part B: Engineering. 2010; 41(8): 663-672. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.08.007
13. Berndt, M.L. Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidizing bacteria. Construction and Building Materials. 2011; 25(10):3893-3902. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.014
14. Valix, M., Zamri, D., Mineyama, H. Microbiologically induced corrosion of concrete and protective coatings in gravity sewers. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2012; 20 (3):433-438. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60150-X
15. Vipulanandan, C., Parihar, A., Issac, M. Testing and Modeling Composite Coatings with Silanes for Protecting Reinforced Concrete in Saltwater Environment. Journal of Materials in Civil Engineering. 2011; 23(12): 1602-1608. https://doi.org/10.1061/ (ASCE)MT.1943-5533.0000330

16. Hua, W., Jiang, H., Zhou, Z. Resistance to nitric acid corrosion of latex modified sulphoaluminate cement mortar. Advanced Materials Research, 2012; 382: 404-407. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.382.404

17. Bertron, A., Duchesne, J. Attack of cementitious materials by organic acids in agricultural and agrofood effluents. RILEM State-of-theArt Reports. 2013; 10: 131-173. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_6

18. Vipulanandan, C, Liu, J. Polymer Coatings for Concrete Surfaces: Testing and Modeling. Handbook of Environmental Degradation of Materials: Second Edition. September 24. 2012; 12: 621-653. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00021-3

19. Nazemi, M.K., Valix, M. Evaluation of acid diffusion behaviour of amine-cured epoxy coatings by accelerated permeation testing method and prediction of their service life. Progress in Organic Coatings. 2016; 97: 307-312. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.025

20. Roghanian, N., Banthia, N. Development of a sustainable coating and repair material to prevent bio-corrosion in concrete sewer and waste-water pipes. Cement and Concrete Composites. 2019; 100: 99-107. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.026

21. Herisson, J., Guéguen-Minerbe, M., van Hullebusch, E.D. Influence of the binder on the behaviour of mortars exposed to H2S in sewer networks: a long-term durability study. Materials and Structures/Materiaux et Constructions. 2017; 50(1): 8. https://doi.org/10.1617/s11527-016-0919-0

22. Vipulanandan, C., Liu, J. Polymer Coatings for Concrete Surfaces: Testing and Modeling. Handbook of Environmental Degradation of Materials: Second Edition. 2012: 621-653. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00021-3

23. Nazemi, M.K.,Valix, M. Evaluation of acid diffusion behavior of amine-cured epoxy coatings by accelerated permeation testing method and prediction of their service life. Progress in Organic Coatings. 1 August 2016; (97): 307-312. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.025

24. Benosman, A.S., Mouli, M., Taibi, H. Resistance of polymer (PET)-mortar composites to aggressive solutions. International Journal of Engineering Research in Africa. 2011; 5: 1-15. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.5.1

25. Valix, M., Mineyama, H., Chen, C. Effect of film thickness and filler properties on sulphuric acid permeation in various commercially available epoxy mortar coatings. Water Science and Technology. 2011; 64 (9): 1864-1869. https://doi.org/10.2166/wst.2011.743

26. Gutarowska, B., Kotynia, R., Bieliński, D. New sulfur organic polymer-concrete composites containing waste materials: Mechanical characteristics and resistance to biocorrosion. Materials, 2019; 12 (16): 2602. https://doi.org/10.3390/ma12162602

27. Pereyra, A.M., Gonzalez, M.R., Rodrigues,T.A. Enhancement of biocorrosion resistance of epoxy coating by addition of Ag/Zn exchanged a zeolite. Surface and Coatings Technology. 270, 25 May 2015; 284-289. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.044

28. Amin, M., Bassuoni, M.T. Response of concrete with blended binders and nanoparticles to sulfuric acid attack. Magazine of Concrete Research. 2018; 70(12): 617-632. https://doi.org/10.1680/jmacr.17.0008

29. Achchige, R.S., Vitanage, D., Bustamante, H. The effect of moisture on bonding behaviour of epoxy on concrete. Proceedings of the 4th Asia-Pacific Conference on FRP in Structures, APFIS; 2013.

30. Sokolova Yu.A. Modified epoxy adhesives and coatings in construction / Yu.A. Sokolova, E.M. Gottlieb. M.: Stroyizdat; 1990.

31. D. Dutta, S. Ghosh. Comparative study on the performance of blended and nonblended fly ash geopolymer composites as durable construction materials. Adv. Civ. Eng. 2018; 1-12. https://doi.org/10.1155/2018/2940169

32. M. Muthukumar, D. Mohan/ Studies on polymer concretes based on optimized aggregate mix proportion. Eur. Polym. J. 2004; 40: 2167-2177. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.004

33. H. Xie, B. Liu, Q. Sun, Z. Yuan, J. Shen, R. Cheng. Cure kinetic study of carbon nanofibers/epoxy composites by isothermal DSC. J. Appl. Polym. Sci. 2005; 96 (2): 329-335.

34. M.R. Taha, U.F. Kandil, E. Soliman, Generation of polymer concretes incorporating carbon nanotubes. US8426501B1, 2011. https://patentimages.storage.googleapis.com/1f/fa/46/d81db94052624e/US8426501.pdf (accessed August 30, 2021).

35. X.-L. Xie, Y.-W. Mai, X.-P. Zhou. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. Mater. Sci. Eng.: R: Rep. 2005; 49: 89-112. https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.04.002

36. Yerofeev V.T., Afonin V.V., Yerofeeva I.V., Maksimova I.N., Al Dulaimi Salman Daoud Salman, Al Kadhimii Zinah Ali Hassan Any Regression. Application No. 2021614937 dated 04/09/2021. Certificate of state registration of the computer program No. 2021615823. Publication date and bulletin number: 04/13/2021: 4.

37. Erofeev V.T., Ivlev V.I., Sigachyov A.F., Fomin N.E., Yudin V.A., Blohin A.N., Yel'chishcheva T.F., Suhorukov A.K., Tkachev A.G. Mechanical properties of epoxy resin with additives soot and nanotubes. Materials Physics and Mechanics. 2021; 47(1): 20-30.

38. Q. Wang, J. Zhang, Z. Zhang, Y. Hao, K. Bi. Enhanced dielectric properties and energy storage density of PVDF nanocomposites by co-loading of BaTiO3 and CoFe2O4 nanoparticles. Adv. Compos. Hybrid Mater. 2020; 3 (1): 58-65. https://doi.org/10.1007/s42114-020-00138-4

39. Kong L., Fang J., Zhou X. Assessment of coatings for protection of cement paste against microbial induced deterioration through image analysis. Construction and Building Materials, 2018; 91: 342-353. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.04

40. Berndt M.L. Evaluation of coatings, mortars and mix designfor protection of concrete against sulphur oxidising bacteria. Construction and Buijding Materials. October. 2011; 25(10): 3893-3902. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.014

41. Valix M., Zamri D., Mineyama H., Cheung W.H., Shi J., Bustamante H. Microbiologically induced corrosion of concrete and protective coatings in gravity sewers. Chinese Journal of Chemical Engineering. June. 2012; 20 (3): 433-438. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60150-X

42. Pereyra A.M., Gonzalez M.R., Rodrigues T.A. Enhancement of biocorrosion resistance of epoxy coating by addition of Ag/Zn exchanged a zeolite. Surface and Coatings Technology. May. 2015; 270 (25) :284-289. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.044

43. Ribeiro C.C., Da Silva Pinto J.D., Godoy G.C. Microstructural and topographic characterization of concrete protected by acrylic paint. Materials Research, 2013; 16(4): 817-823. https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000042

44. Tokach Y.E., Rubanov Y.K., Vasilenko M.I. Design of new approaches and technological solutions of obtaining biocidal compositions to protect industrial and civil buildings and constructions against biodeterioration. Research Journal of Applied Sciences, 2014; 9(11): 774-778. https://doi.org/10.3923/rjasci.2014.774.778

45. Pazoki M., Abdoli M.A., Ghasemzade R. Comparative evaluation of poly urethane and poly vinyl chloride in lining concrete sewer pipes for preventing biological corrosion. International Journal of Environmental Research, 2016; 10(2): 305-312.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir T. Erofeev – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician of the Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Professor of the Department of Construction Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, erofeevvt@bk.ru, https://orcid.org/0000-0001-8407-8144

Andrey D. Bogatov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of Building Materials and Technologies, N.P. Ogarev Mordovian State University, Saransk, Russia, bogatovad@list.ru, https://orcid.org/0000-0001-9070-9870

Irina E. Kondakova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Building Materials and Technologies, N.P. Ogarev Mordovian State University, Saransk, Russia. artes1960@yandex.ru, https://orcid.org/0009-0000-9362-6974

Viktor I. Ivlev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, N.P. Ogarev Mordovian State University, Saransk, Russia, ivlevvi2010@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0588-6341

Vyacheslav A. Yudin – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, N.P. Ogarev Mordovian State University, Saransk, Russia, uva201@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6136-5711

Viktor V. Afonin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Automated Information Processing and Management Systems, N.P. Ogarev Mordovian University, Saransk, Russia, vvafonin53@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-7976-9792

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Vladimir T. Erofeev – scientific supervision, final conclusions.

Andrey D. Bogatov – material processing, preparation of the text.

Irina E. Kondakova – conducting the experiment, analyzing the results.

Viktor I. Ivlev – conducting the experiment, analyzing the results.

Vyacheslav A. Yudin – conducting the experiment, analyzing the results.

Viktor V. Afonin – planning the experiment, analyzing the results.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 25.10.2024; approved after reviewing 02.12.2024; accepted for publication 06.12.2024.

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Обзорная статья
УДК 678.072
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-533-548

CC BY 4.0

Эпоксидные композиты, модифицированные каменноугольной смолой

Владимир Трофимович Ерофеев[1], **Андрей Дмитриевич Богатов**[2*], **Ирина Энгельсовна Кондакова**[2], **Виктор Иванович Ивлев**[2], **Вячеслав Александрович Юдин**[2], **Виктор Васильевич Афонин**[2]

[1] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия
[2] Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия

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

АННОТАЦИЯ

Введение. Показано, что, несмотря на значительный прогресс в создании высококачественных полимерных композитов с уникальным сочетанием ключевых показателей, отдельные вопросы в этой области изучены недостаточно полно. В данной работе приведены результаты исследований структуры материалов на эпоксидно-каменноугольном связующем и анализа физико-механических свойств на уровне микроструктуры, на которые влияют различные факторы: количественное содержание модифицирующих добавок и различных наполнителей, степень дисперсности частиц, их размер и форма. Выявлено, что одним из потенциальных модификаторов микроструктуры композитов являются частицы наноразмерного уровня. **Материалы и методы.** В рамках эксперимента исследовались композиты, в которых в качестве основного связующего была использована эпоксидная смола марки ЭД-16, модифицированная каменноугольной смолой. Отвердителем служил полиэтиленполиамин. Снижение вязкости и пластификации композиций достигалось за счет применения бензина, ацетона, скипидара, уайт-спирита, дибутилфталата и др. В качестве наполнителей использовались кварцевый песок, тонкодисперсные порошки кирпичного боя, мрамора, стекла, известняка, а кроме того, портландцемент. Были применены две нанодобавки: сажа и углеродные нанотрубки. Для выявления механических характеристик были использованы стандартные методики. Физико-химические исследования осуществлялись методом ИК-спектроскопии. Испытания образцов на грибостойкость и наличие фунгицидных свойств проводились в соответствии с ГОСТ 9049-91. **Результаты.** Представлены результаты испытаний композитов в виде спектрограмм, графических зависимостей, табличных данных. **Обсуждение.** Приводятся результаты анализа полученных экспериментальных данных. Определено оптимальное содержание полиэтиленполиамина для отверждения эпоксидно-каменноугольных композиций. Установлено следующее: физико-механические свойства композитов в значительной степени зависят от природы растворителя, причем зафиксированы изменения в широких пределах. Определено, что на свойства композиционных материалов серьезное влияние оказывают дисперсность и количественное содержание наполнителя. Выявлена целесообразность применения нанодобавок в эпоксидных композициях. В ходе эксперимента определены зависимости изменения химического сопротивления и биологической стойкости композитов от вида и количественного содержания модифицирующей добавки, от природы наполнителя. **Выводы.** Разработаны модифицированные эпоксидно-каменноугольные композиты с использованием разноуровневых наполнителей и добавок. Это дает возможность увеличить прочность, повысить деформативность и трещиностойкость строительных материкомпозитов для эксплуатации, что весьма важно при воздействии химических и биологических агрессивных сред.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полимерные композиты, эпоксидная смола, каменноугольная смола, растворители, наполнители, наночастицы, прочность, деформативность, химико-биологическая стойкость, долговечность.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:
Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Кондакова И.Э., Ивлев В.И., Юдин В.А., Афонин В.В. Эпоксидные композиты, модифицированные каменноугольной смолой // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 6. С. 533–548. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-533-548. – EDN: PVHJTC.

ВВЕДЕНИЕ

В строительной отрасли широкое применение находят различные полимерные материалы, увеличение объемов использования которых достигается за счет синтеза новых и модификации уже освоенных промышленностью крупнотоннажных полимеров [1, 2, 3, 4].

© Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Кондакова И.Э., Ивлев В.И., Юдин В.А., Афонин В.В., 2024

Теоретическим вопросам создания, оценки свойств и прогнозирования долговечности полимерных материалов посвящено большое количество работ российских и зарубежных авторов [5, 6, 7, 8, 9 и др.]. Так, в работе [5] проанализированы различные структуры, в том числе кластерные, решеточные и каркасные полимерных композитных материалов на основе синергетики – это новая дисциплина, связанная с изучением самоорганизующихся временных и пространственных образований в сложных неупорядоченных системах различной природы и механики композитных материалов. В работе [7] выполнено конечно-элементное моделирование межфазного сцепления компонентов полимербетона. В граничных слоях у полимера формируются иные, чем в объеме, структура и свойства, неоднородные по толщине этих слоев. Это вызывает упрочнение адгезии полимера к поверхности наполнителя [1]. В работе [6] приводятся результаты исследований по изучению сопротивления композитов агрессивным средам и разработки способов его повышения. Получены выражения, позволяющие оценивать сопротивление композитов действию окружающей среды при их изготовлении и эксплуатации в зависимости от времени, размеров изделий, параметров проницаемости и химического взаимодействия. Также разработаны теоретические основы предлагаемых способов защиты композитов от воздействия агрессивных сред. В работе [10] наиболее полно представлены теоретические вопросы, связанные с исследованиями биоповреждений и способов повышения биостойкости материалов, включающие рассмотрение механизмов разрушения, моделирование биодеградации, прогнозирование долговечности материалов.

Как известно, наиболее эффективное применение полимерных строительных материалов достигается в том случае, когда требуется их повышенная химическая стойкость [8, 11, 12].

В зданиях с агрессивными средами наиболее долговечными являются полимербетоны, антикоррозионные защитные покрытия и т. д. [6, 13, 14, 15, 16, 17]. Из широкого класса вяжущих, используемых для изготовления полимербетонов, более всего востребованы эпоксидные смолы [19, 20, 21, 22, 23]. Созданные на их основе полимерные композиты обладают универсальной стойкостью к активному химическому воздействию [24, 25, 26]. Важно отметить, что значимые проблемы в ходе эксплуатации вызывает повышенная хрупкость этих материалов, что связано с образованием густой пространственной сетки при отверждении. Уменьшение плотности поперечных сшивок возможно за счет введения в композит модификаторов, содержащих гибкие длинные цепи [27, 28, 29]. В качестве модификаторов при этом используют каучуки, фталаты, битум, каменноугольную смолу и др. [30].

В качестве защитных покрытий на бетонных, железобетонных и металлических поверхностях надежность и довольно высокую эффективность продемонстрировали эпоксидно-каменноугольные композиты. Данная проблема находится в центре внимания исследователей, но вместе с тем структурообразование, оптимизация составов и технология изготовления этих композитов изучены в недостаточной степени. Решение этих проблем позволит расширить практику применения перечисленных материалов. Весьма важным качеством антикоррозионных покрытий является стойкость материалов в химически и биологически агрессивных средах. В нынешней ситуации совершенствование полимерных композиционных материалов связано с исследованием объектов, создаваемых по принципу многокомпонентных структур на различных размерных уровнях [7, 31, 32, 33]. Изучение роли специальных добавок в пластификации эпоксидных композиций в рамках нашего исследования осуществлялось в сочетании с различными наполнителями. Одним из потенциальных модификаторов микроструктуры являются наноразмерные частицы [9, 34, 35].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Связующие, отвердители, модификаторы

Эпоксидная смола марки ЭД-16 (ГОСТ 10587-84). В качестве отвердителя эпоксидной смолы использовался полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ-6-02-594-85), в качестве модификатора – каменноугольная смола (ГОСТ 4492-65).

Растворители, пластификаторы

Бензин (ГОСТ 2084-77), ацетон (ГОСТ 2768-84), растворитель 646 (ГОСТ 18188-72), дизельное топливо (ГОСТ 305-82), скипидар (ГОСТ 1571-82), уайт-спирит (ГОСТ 3134-78), дибутилфталат (ГОСТ 8728-66).

Наполнители, которые применялись при проведении экспериментальных исследований, представлены в табл. 1 и 2.

Наполнители наноразмерного уровня: технический углерод (сажа) марки П234 и углеродные нанотрубки «Туанит-М» производства ООО «Нанотехцентр». Структура отвержденных композиций исследовалась методом полуколичественной фурье-ИК-спектроскопии (он дает возможность оценить изменение реакционно-способных групп в структуре полимера по изменению оптической плотности на характерных полосах поглощения связей).

Таблица 1
Химический состав наполнителей

№	Вид наполнителя или заполнителя	Химический состав						
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	другие соединения
1	Кварцевый песок	91,93	5,36	0,56	0,04	0,9	0,2	1,01
2	Кирпичный бой	55–80	5–15	3–15	25	3	3	15
3	Известняковый песок	3,1–8,2	1,9–3,6	0,4–3,0	49–50	0,6–1,3	–	–
4	Мраморный порошок	26	–	0,05–0,8	40,6–55,5	10	0,5	32
5	Стеклобой	68,5–72,9	1,0–1,5	–	5,0–6,0	3,2–3,7	–	16,8–22,3
6	Портландцемент	23,08	5,45	2,99	66,91	1,42	0,15	–

Таблица 2
Значения плотностей наполнителей

№	Вид наполнителя или заполнителя	Истинная плотность, г/см³	Насыпная плотность, г/см³
1	Кварцевый песок	2,56	1,45
2	Кирпичный бой	1,6–1,8	1,3
3	Известняковый песок	1,8	1,23
4	Мраморный порошок	2,6 – 2,8	1,4–1,55
5	Стеклобой	2,4–2,6	0,82–0,95
6	Портландцемент	3,1	1,1

ИК-спектры образцов фиксировались на фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02. Для механических испытаний образцов была использована универсальная испытательная машина Autograph Shimadzu серии AG-X с записью диаграммы «нагрузка-деформация». Такие параметры, как предел прочности при сжатии, изгибе, модуль упругости определялись по стандартным методикам. Управление процессом испытаний и предварительная обработка полученных данных проводились с применением программного обеспечения TRAPEZIUM X×1. Испытания образцов на грибостойкость и наличие фунгицидных свойств осуществлялись в соответствии с ГОСТ 9049-91. Виды микромицетов, использованные в качестве тест-организмов: Asperqillus oryzae (Ahiburq) Cohn, Asperqillus niqer vqn Tieqhem, Asperqillus terreus Thom, Chaetomium qlobosum Kunze, Paecilomyces varioti Bainier, Penicillium funiculosum Thom, Penicillium chrysoqenum Thom, Penicillium cyclopium Westlinq, Trichoderma viride Pcis, ex Fr. При проведении испытаний были использованы методы 1 и 3. Ускоренные испытания на биостойкость полимерных композитов осуществлялись в модельной микробиологической среде, включающей водный раствор лимонной кислоты и перекись водорода различных концентраций согласно [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам исследований, проведенных методом ИК-спектроскопии (рис. 1–3), был сделан вывод, что при введении в эпоксидную смолу каменноугольной смолы и битума и отверждении ее полиэтиленполиамином не наблюдается качественных изменений в ИК-спектрах отвержденных образцов. В образцах с дибутилфталатом зафиксировано появление новой полосы поглощения при 1724 $см^{-1}$, которая характеризует поглощение карбонильной группы в сложноэфирной группе самого дибутилфталата.

С целью количественного сравнения полученных спектров рассчитаны интенсивности наиболее характерной полосы для эпоксидной группы при 3001 $см^{-1}$ (полосы при 914 и 864 $см^{-1}$ менее характерны, так как в этих областях может накладываться поглощение скелетных колебаний полимера) с применением поглощения «пульсационных» колебаний ароматического кольца при 1508 $см^{-1}$ в качестве внутреннего стандарта. Результаты отражены в табл. 3.

Из данных представленной табл. следует, что при использовании дибутилфталата интенсивность полосы поглощения при 3001 $см^{-1}$, характеризующей содержание в отвержденном композите свободных

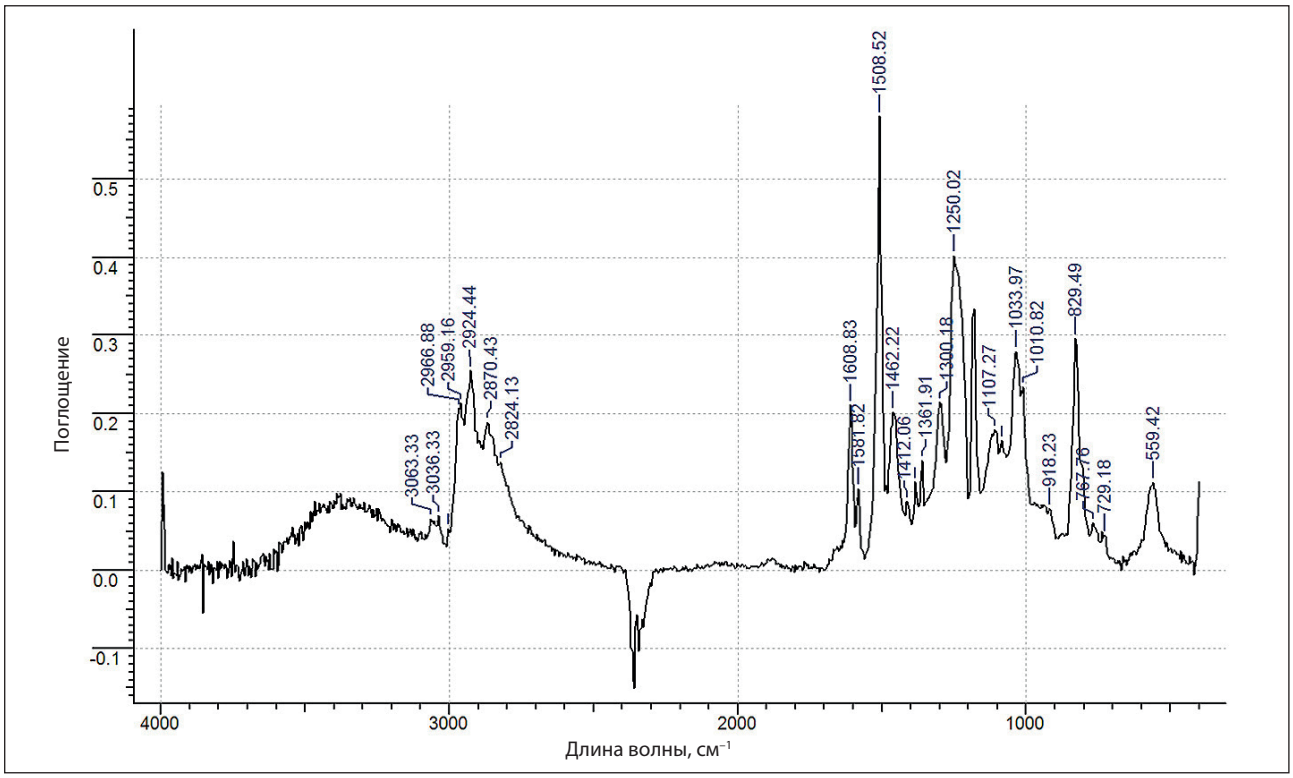


Рис. 1. **ИК-спектр эпоксидной смолы ЭД-16, модифицированной каменноугольной смолой (10 мас.ч.) и отвержденной ПЭПА (10 мас.ч.) (Область 500–4000 см⁻¹)**

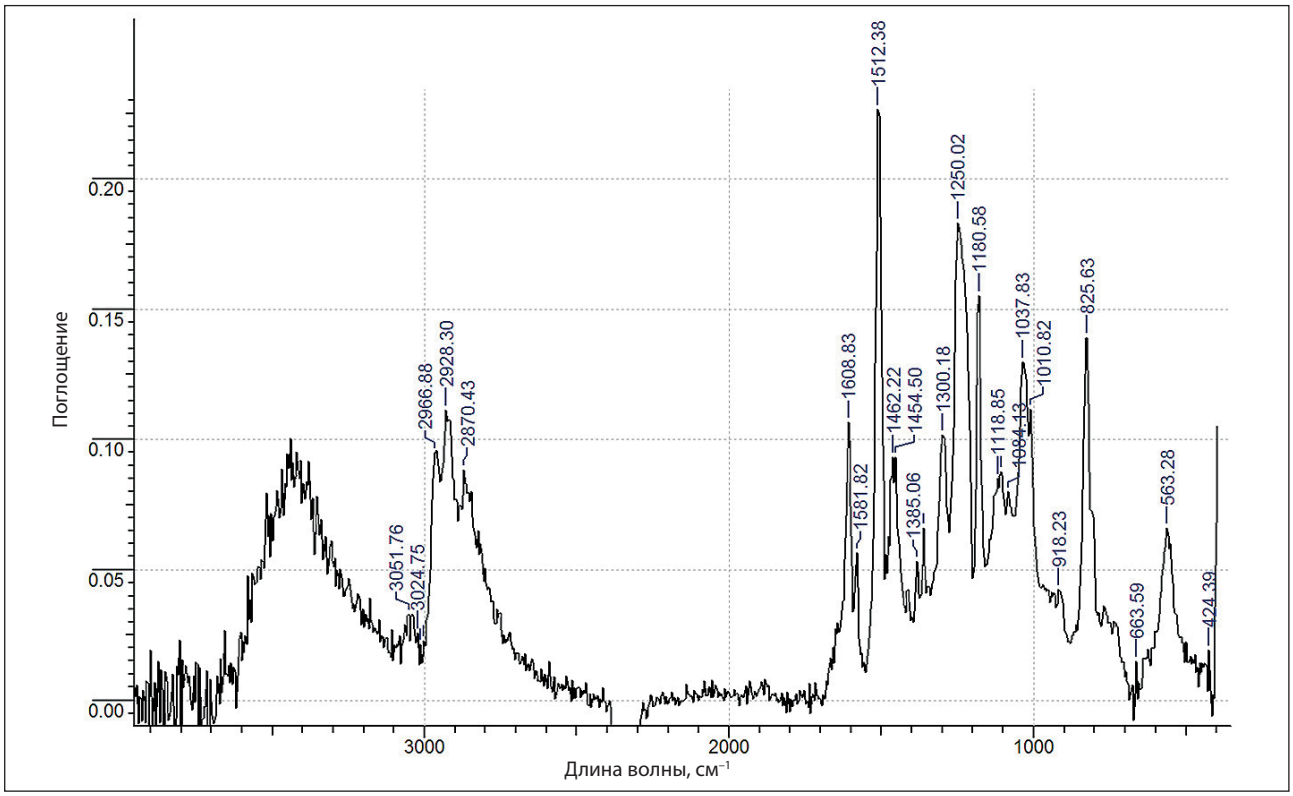


Рис. 2. **ИК-спектр эпоксидной смолы ЭД-16, модифицированной битумом (10 мас.ч.) и отвержденной ПЭПА (10 мас.ч.) (Область 500–4000 см⁻¹)**

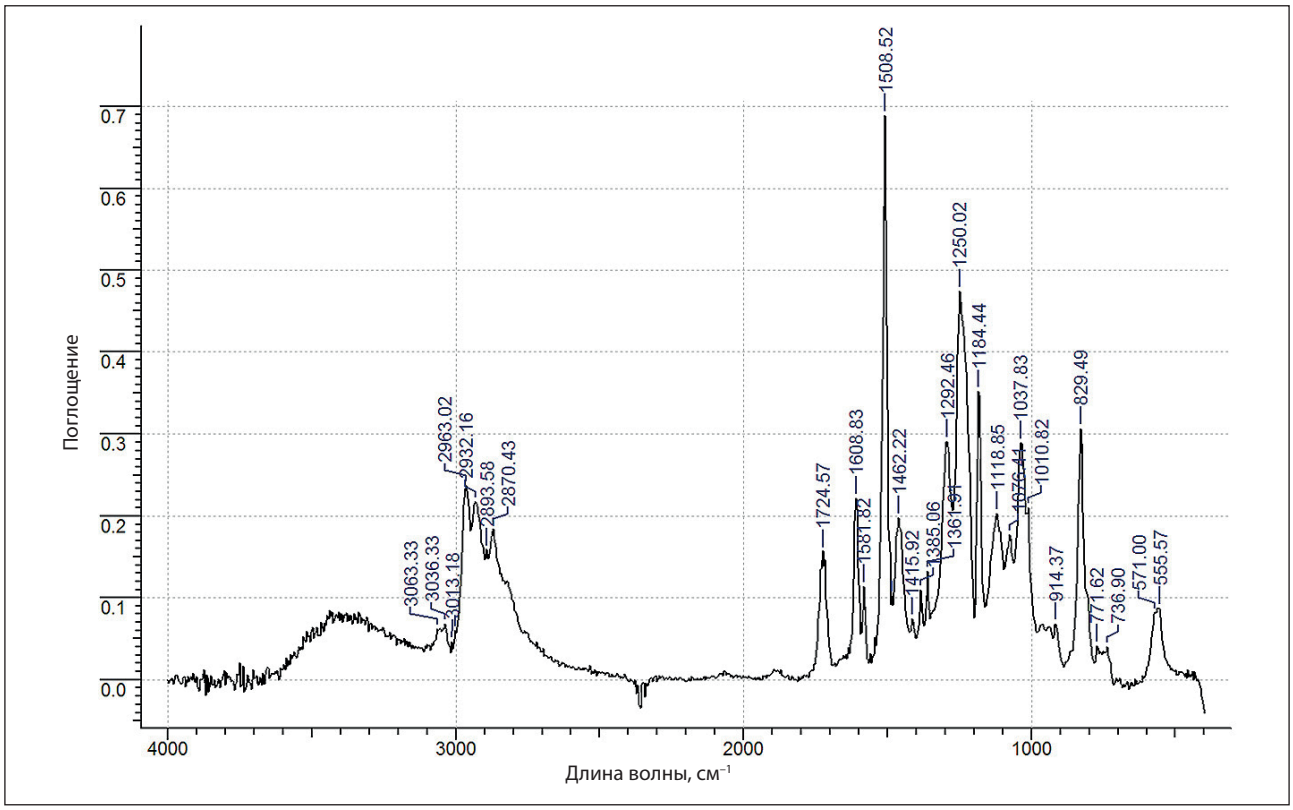


Рис. 3. **ИК спектр эпоксидной смолы ЭД-16, модифицированной дибутилфталатом (10 мас.ч.) и отвержденной ПЭПА (10 мас.ч.) (Область 500–4000 см$^{-1}$)**

Таблица 3

Интенсивность полос поглощения при 3001 см$^{-1}$ (Оптическая плотность А)

	Добавки (масс. ч.)			
	Отсутствуют	Дибутилфталат (10)	Каменноугольная смола (10)	Битум (10)
ЭД-16	0,087	–	–	–
ЭД-16 + ПЭПА (10 мас. ч.)	0,046	0,050	0,053	0,059

эпоксидных групп, повышается по сравнению с композитом без добавок (0,050 и 0,046 соответственно), что является свидетельством уменьшения пространственных сшивок в присутствии дибутилфталата. Дополнительно за счет введения в состав композита каменноугольной смолы и битума снижается плотность пространственных сшивок.

Из данных этой табл. следует, что в присутствии дибутилфталата интенсивность полосы поглощения при 3001 см$^{-1}$, характеризующей содержание в отвержденном композите свободных эпоксидных групп, увеличивается по сравнению с композитом без добавок (0,050 и 0,046, соответственно). Это свидетельствует об уменьшении пространственных сшивок в присутствии дибутилфталата. Введение в состав композита каменноугольной смолы и битума дополнительно уменьшает плотность пространственных сшивок.

Данные факты свидетельствуют о том, что используемые добавки в эпоксидных композициях при низкотемпературном аминном отверждении выполняют роль пластификаторов, распределяясь между элементами структуры эпоксидной композиции и тем самым облегчая взаимные перемещения агрегатов макромолекул. Пластифицирующая способность увеличивается в следующем ряду: дибутилфталат < каменноугольная смола < битум. Результаты механических испытаний образцов показывают, что изученные добавки повышают эластичность, но снижают прочность эпоксидных композитов в вышеприведенном ряду. Это в полной мере подтверждает полученные в настоящем исследовании выводы.

С целью установления оптимального содержания отвердителя в эпоксидно-каменноугольных композитах были проведены исследования с применением метода математического планирования

эксперимента. В качестве матрицы планирования был использован план Коно, включающий 9 опытов, который представляет собой полный факторный эксперимент 3^2. В качестве варьируемых факторов выбраны следующие: количественное содержание каменноугольной смолы и полиэтиленполиамина.

В рамках экспериментального исследования рассматривались композиты, где в качестве основного связующего использовалась модифицированная каменноугольной смолой эпоксидная смола марки ЭД-16 – в количестве от 5 до 15%. Наполнителем являлся кварцевый песок объемом 300 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидной смолы. Отвердитель – полиэтиленполиамин – вводили в композицию в количествах 7,5; 10; 12,5 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидной смолы.

На основе анализа результатов исследований прочностных свойств эпоксидно-каменноугольных композитов определено оптимальное содержание ПЭПА для отверждения эпоксидно-каменноугольной композиции: 10–11 мас.ч. (рис. 4).

Для определения изменения модуля упругости эпоксидно-каменноугольных композитов использовались образцы с содержанием каменноугольной смолы от 0 до 40 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидной смолы. В качестве наполнителя был использован кварцевый песок крупностью 0,315–0,63 мм, количественное содержание которого было принято равным 300 мас.ч. По итогам эксперимента был сделан вывод о снижении модуля упругости с увеличением содержания модификатора от 0 до 40% в 8 раз (рис. 5).

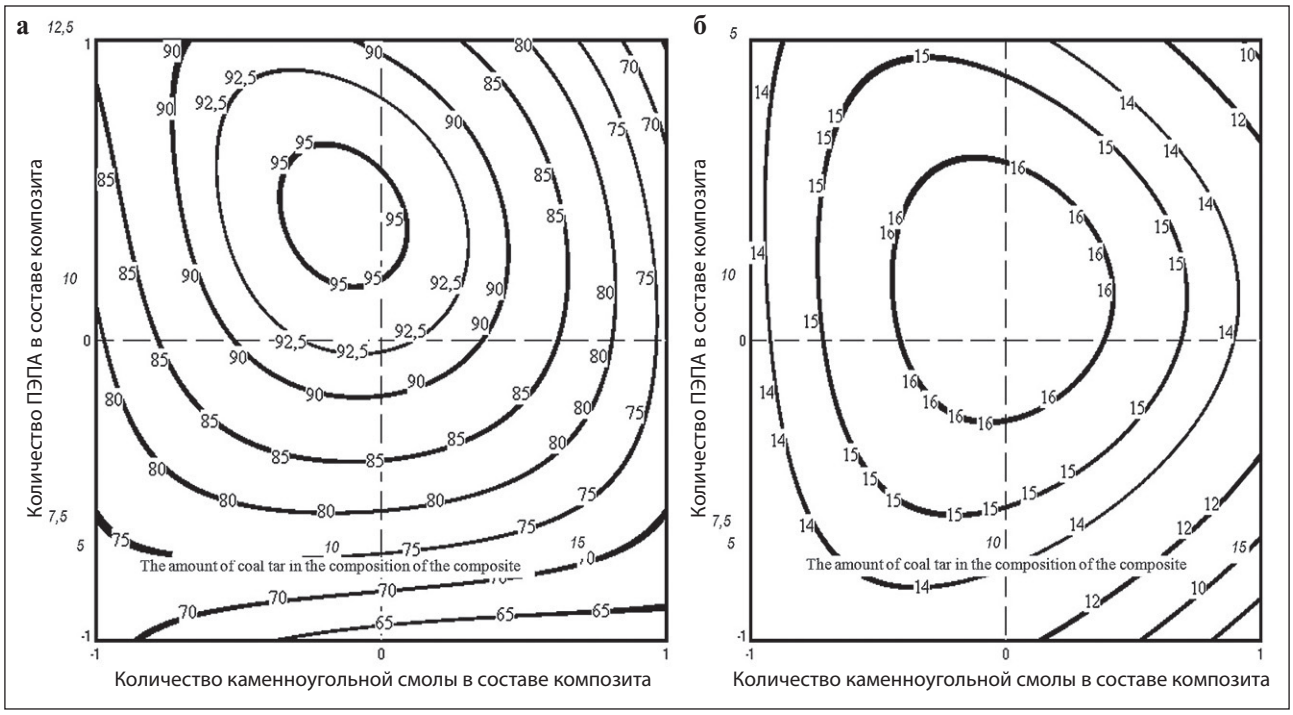


Рис. 4. **Зависимость предела прочности при сжатии (а) и предела прочности на растяжение при изгибе (б) композитов от количественного содержания каменноугольной смолы и отвердителя**

Рис. 5. **Зависимость модуля упругости эпоксидно-каменноугольных композитов от содержания каменноугольной смолы**

Проведены экспериментальные исследования механических свойств эпоксидно-каменноугольных композитов с использованием в качестве наполнителей кварцевого песка и тонкоизмельченного мрамора. В качестве варьируемых факторов рассматривались: количественное содержание отвердителя (полиэтиленполиамина), содержание каменноугольной смолы, крупность наполнителя, степень наполнения и фактор, учитывающий степень взаимодействия (вид и соотношение) наполнителей. Перечисленные факторы и уровни их варьирования приведены в табл. 4, матрица планирования и результаты эксперимента – в табл. 5.

С целью уточнения максимальных и минимальных механических свойств исследуемого композита была создана модельная матрица планирования с учетом первых четырех факторов, а также их возможных взаимодействий. При этом была применена программа для ЭВМ [36], с помощью которой определены коэффициенты уравнения регрессии с учетом взаимодействия факторов. Условные обозначения факторов и их взаимодействия выглядят следующим образом:

Таблица 4
Факторы и уровни их варьирования

№	Факторы	Обозначения	Уровни факторов	
			+1	–1
1	Содержание отвердителя, (мас.ч.)	X_1	10	5
2	Содержание каменноугольной смолы, (мас.ч.)	X_2	20	0
3	Крупность наполнителя	X_3	0,315–0,63	0,14–0,315
4	Степень наполнения связующего	X_4	1:3	1:1
5	Фактор, учитывающий степень взаимодействия, (вид и соотношение) наполнителя	X_5	A: кварцевый песок 100% B: песок на основе мрамора 100%, C: A-75%, B-25%, Д: A-50%, B-50%.	

Таблица 5
Матрица планирования и результаты эксперимента

№ п/п	Матрица планирования					Физико-технические свойства в МПа		
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$R_{сж.}$	$R_{изг.}$	$E_{упр}$,
1	+1	+1	+1	+1	A	49,7	14,9	50,6
2	–1	+1	+1	+1	C	57,6	15,0	173,8
3	+1	–1	+1	+1	B	35,2	8,5	118,4
4	–1	–1	+1	+1	Д	52,7	8,2	42,63
5	+1	+1	–1	+1	B	39,2	11,7	51,2
6	–1	+1	–1	+1	Д	54,9	11,7	145,3
7	+1	–1	–1	+1	C	29,6	8,0	55,0
8	–1	–1	–1	+1	A	30,6	6,1	69,3
9	+1	+1	+1	–1	C	57,9	13,5	126,9
10	–1	+1	+1	–1	A	41,9	11,2	157,8
11	+1	–1	+1	–1	Д	35,3	5,6	159,5
12	–1	–1	+1	–1	B	44,8	7,4	117,4
13	+1	+1	–1	–1	Д	54,6	14,9	177,1
14	–1	+1	–1	–1	B	27,6	6,9	95,7
15	+1	–1	–1	–1	A	20,5	2,9	61,4
16	–1	–1	–1	–1	C	27,8	4,8	54,5

X_0, X_1, X_2, X_3, X_4, ($X_1 \bullet X_2$), ($X_1 \bullet X_3$), ($X_1 \bullet X_4$), ($X_2 \bullet X_3$), ($X_2 \bullet X_4$), ($X_3 \bullet X_4$), ($X_1 \bullet X_2 \bullet X_3$), ($X_1 \bullet X_2 \bullet X_4$), ($X_1 \bullet X_3 \bullet X_4$), ($X_2 \bullet X_3 \bullet X_4$), ($X_1 \bullet X_3 \bullet X_4$), ($X_2 \bullet X_3 \bullet X_4$), ($X_1 \bullet X_2 \bullet X_3 \bullet X_4$),

где X_0 тождественно равно единице.

После вывода уравнений регрессии для $R_{сж}$, $R_{изг.}$, $E_{упр.}$ с помощью [36] производилась кубическая интерполяция (метод Makima) уравнений регрессии. Это дало возможность определить более точные максимальные значения пределов прочности на сжатие ($R_{сж}$), на изгиб ($R_{изг.}$) и модуля упругости ($E_{упр.}$). Результаты расчетов представлены в табл. 6.

По итогам ранжирования средних значений всех рассматриваемых показателей был сделан вывод о том, что эффект фактора X_4 незначим для всех показателей, фактор X_1 незначим для прочности на сжатие, на растяжение при изгибе, X_3 – незначим для модуля упругости. Эффекты остальных факторов для всех показателей значимы.

Использование в качестве наполнителя кварцевого песка в сочетании с мраморным порошком в соотношении 50% на 50% вызывает улучшение контактного взаимодействия эпоксидного связующего, модифицированного каменноугольной смолой, при содержании каменноугольной смолы 20%. Введение каменноугольной смолы повышает деформативность, модуль упругости при этом снижается на 13,5%. Модифицированные полимербетоны обладают достаточно высокими прочностными показателями. В частности, прочность при сжатии равна 54,6 МПа, а прочность на растяжение при изгибе – 14,9 МПа.

Помимо этого, нами проведены исследования влияния количественного содержания модификатора – каменноугольной смолы на механические свойства эпоксидных полимербетонов, а также воздействия на них растворителей и наполнителей.

Предметом исследования были эпоксидно-каменноугольные композиты с содержанием каменноугольной смолы в связующем от 5 до 40 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидной смолы. В качестве наполнителя был выбран кварцевый песок крупностью 0,315–0,63 мм. Содержание отвердителя – полиэтиленполиамина – принималось из расчета 10% от массы эпоксидной смолы. Влияние содержания каменноугольной смолы на свойства эпоксидных композитов анализировалось путем испытания призм размером 1×1×3. Результаты испытаний отражены на графиках (рис. 6).

На основании анализа полученных зависимостей можно сделать вывод, что введение каменноугольной смолы в количестве до 5% вызывает повышение прочности при сжатии и на растяжение при изгибе. При увеличении объема содержания прочность уменьшается. Добавка приводит к снижению модуля упругости эпоксидно-каменноугольных композитов. С увеличением содержания каменноугольной смолы до 40% коэффициент водостойкости возрастает в 1,28 раза по сравнению с контрольным составом. Это происходит, по всей вероятности, благодаря процессам взаимодействия эпоксидной и каменноугольной смол, способствующим повышению гидролитической устойчивости.

В рамках исследования проанализировано, как природа растворителя влияет на свойства эпоксидно-каменноугольного связующего. Растворители: ацетон, бензин, дизельное топливо, скипидар, растворитель 646, уайт-спирит. Контрольными по отношению к составам, состоящим из эпоксидно-каменноугольного связующего с включением растворителя, стали составы на эпоксидной смоле без модифицирующей добавки и на эпоксидно-каменноугольном вяжущем при отсутствии растворителя (табл. 7).

По итогам испытания можно сделать вывод об изменении в широких пределах физико-механических свойств композитов – в зависимости от природы растворителя. Причем лучшие показатели прочности при сжатии демонстрируют составы с использованием растворителя 646, скипидара и бензина, а прочность на растяжение при изгибе – ацетона, растворителя 646, скипидара. Применение растворителей оправдано в том числе с технологических позиций – оно дает возможность исключить предварительное разогревание компонентов из процесса приготовления эпоксидно-каменноугольных композитов.

Таблица 6

Результаты определения максимумов физико-технических свойств композита

Максимумы физико-технических свойств	Значения максимумов для матрицы планирования с учетом эффектов взаимодействия, МПа	Кодированные значения факторов матрицы планирования с учетом эффектов взаимодействия
Максимум $R_{сж}$	58,4827	1 1 1 1 –1 1 1 –1 1 –1 –1 1 –1 –1 –1 –1
Максимум $R_{изг.}$	15,6863	1 –1 1 1 1 –1 –1 –1 1 1 1 –1 –1 –1 1 –1
Максимум $E_{упр.}$	177,2901	1 1 1 –1 –1 1 –1 –1 –1 –1 1 –1 –1 1 1 1

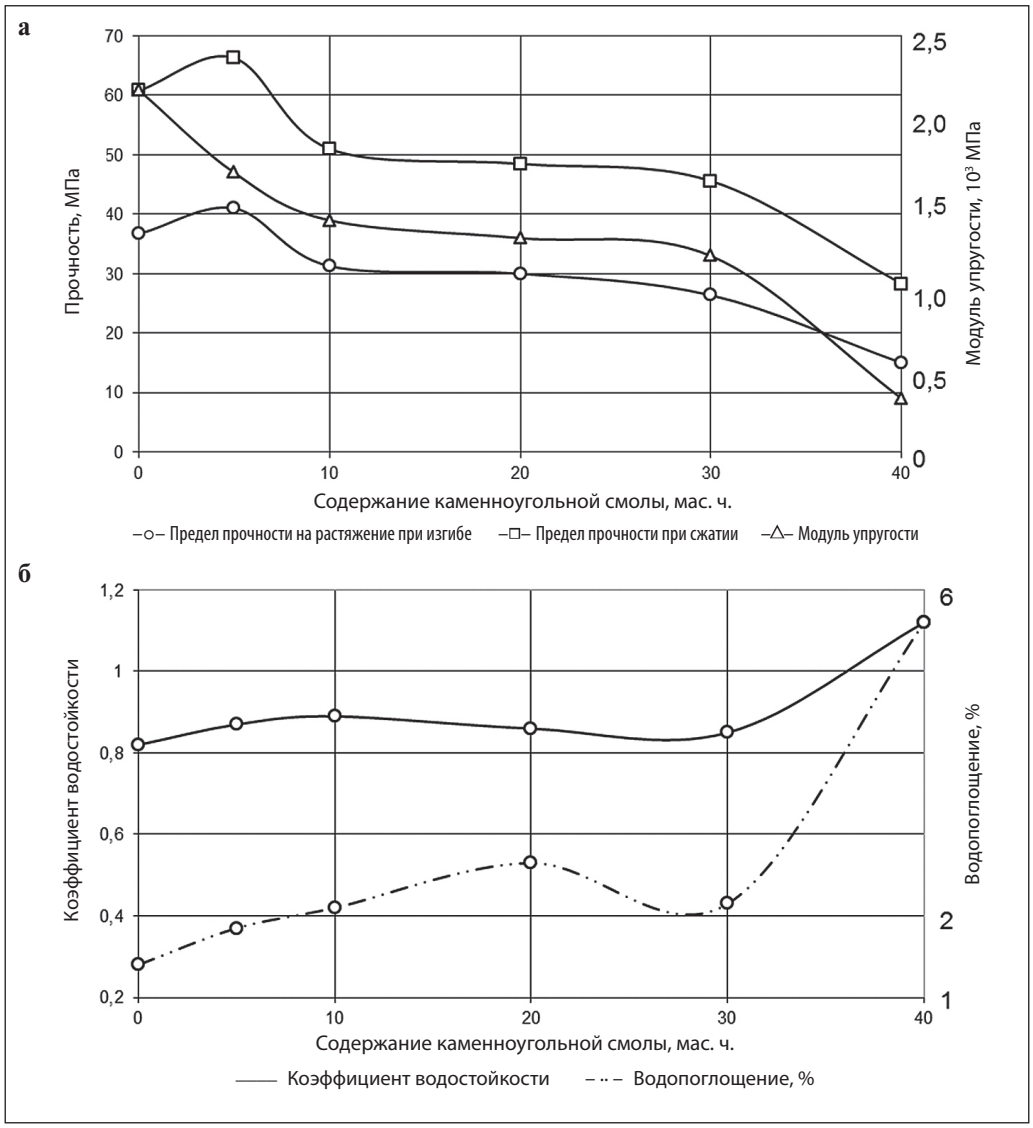


Рис. 6. **Зависимость предела прочности на сжатие, на растяжение при изгибе и модуля упругости (а) и коэффициента стойкости, водопоглощения (б) от количественного содержания каменноугольной смолы в эпоксидном связующем**

Таблица 7

Прочность эпоксидно-каменноугольных композитов

№ состава	Вид растворителя в модифицированных составах	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа
1	Без модификатора	104,7	78,5
2	Ацетон	77,5	72,4
3	Бензин	89,2	52,3
4	Ацетон + бензин (1 : 1)	85,0	57,4
5	Дизельное топливо	87,0	51,8
6	Растворитель 646	96,4	68,6
7	Скипидар	90,7	65,0
8	Уайт-спирит	84,4	56,9
9	Без растворителя	96,7	63,5

Ключевую роль в создании композиционных материалов играет природа наполнителя. Наибольшие значения прочности и стойкости у композитов, получаемых сочетанием определенных пар «вяжущее – наполнитель». Чтобы определить влияние природы минеральных наполнителей на свойства наполненной эпоксидно-каменноугольной композиций, были проведены сравнительные исследования. Применялись следующие наполнители: кварцевый песок и измельченные порошки известняка, боя стекла, мрамора и керамического кирпича. Крупность наполнителя была принята равной 0,315–0,63 мм. Количество вводимого наполнителя обеспечивало соотношение вяжущее/наполнитель – 1/1. Информация о прочностных свойствах композитов представлена в табл. 8.

В ходе исследования определено, что среди рассмотренных эпоксидно-каменноугольных наполнен-

Таблица 8

Прочность эпоксидно-каменноугольных композитов на различных наполнителях

№ п/п	Вид наполнителя	Предел прочности, МПа	
		при сжатии	на растяжение при изгибе
1	Без наполнителя	68,7	9,2
2	Кварцевый песок	83,2	20,9
3	Известняк	140,8	22,7
4	Мрамор	133,9	17,0
5	Кирпичный бой	117,3	21,4
6	Стеклобой	111,1	20,9

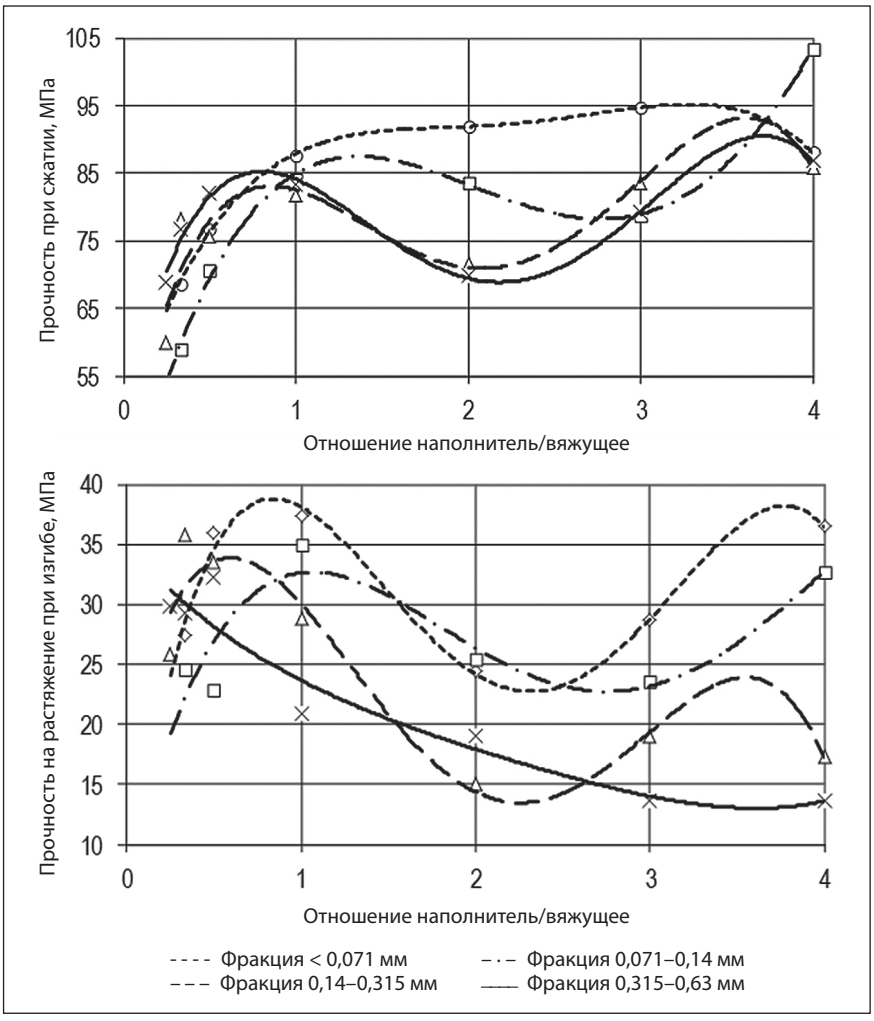


Рис. 7. **Зависимость прочности при сжатии и растяжении при изгибе эпоксидно-каменноугольных композитов от содержания и дисперсности наполнителя**

ных композитов наибольшая прочность при сжатии и на растяжение при изгибе свойственна композитам, наполненным известняком. Следует отметить, что значительное влияние на свойства композиционных материалов оказывает дисперсность и количественное содержание наполнителя (рис. 7).

Наибольшая прочность присуща композитам, наполненным порошками высокой дисперсности (фракция < 0,071 мм). Заметные эффекты получены при использовании в качестве наполнителей нанодобавок: печной сажи и углеродных нанотрубок «Туанит-М» [37]. Причем добавки вводились как по отдельности, так и совместно. В некоторых случаях совместное влияние нескольких нанодобавок вызвало улучшение свойств полимерных композитов [35, 38] (рис. 8–10).

На представленных графиках видно значительное влияние нанодобавок на механические свойства отвержденной смолы. Так, предел прочности при растяжении вырос почти в 5 раз, при изгибе – в 3 раза. При этом эффект от введения нанотрубок в большинстве случаев оказался несколько меньшим, чем при использовании сажи.

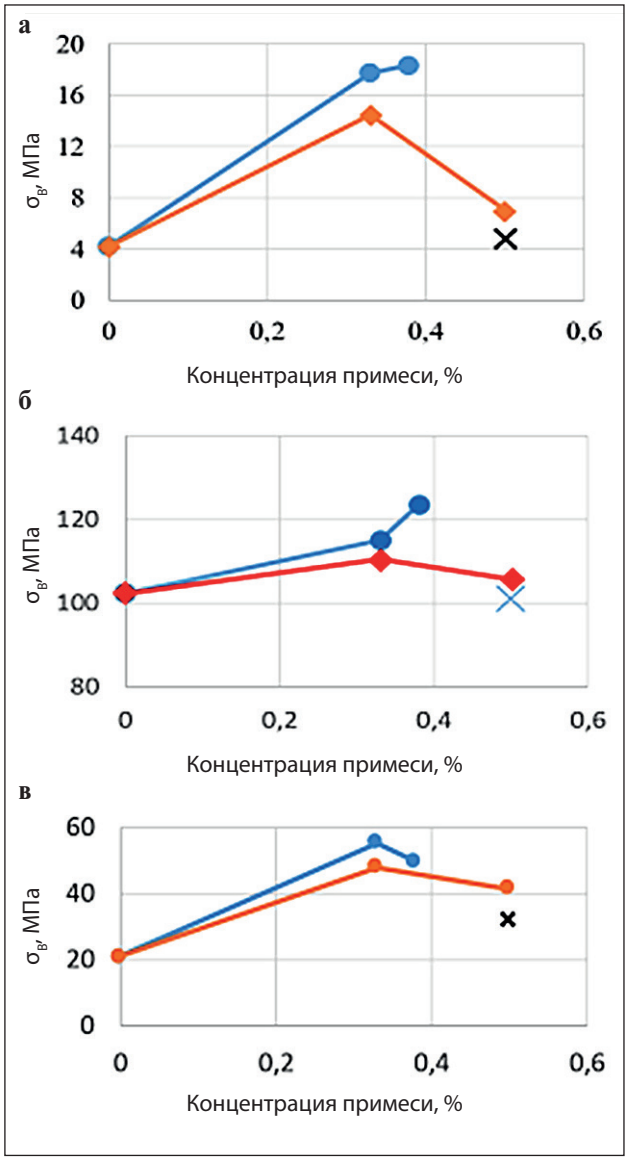


Рис. 8. **Зависимость изменения прочности на растяжение (а), сжатие (б) и изгиб (в) от вида и содержания нанодобавок:**
• – сажа, ♦ – УНТ, × – сажа + УНТ

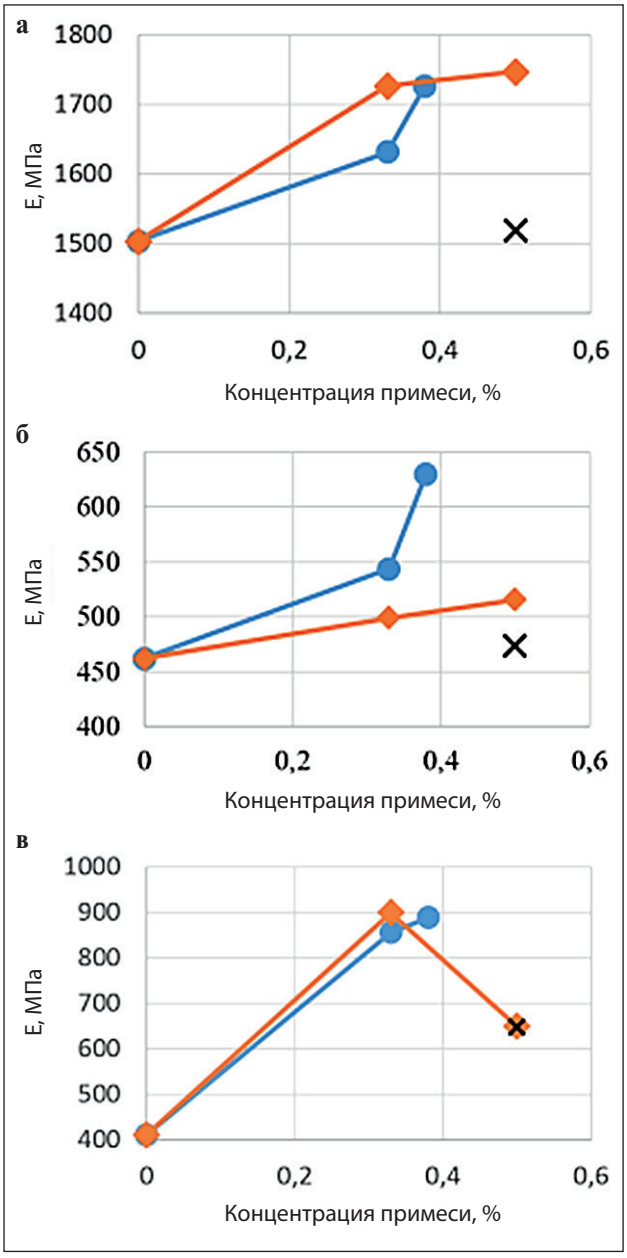


Рис. 9. **Зависимость изменения эффективного модуля при испытании на растяжение (а), сжатие (б) и изгиб (в) от вида и содержания нанодобавок:**
• – сажа, ♦ – УНТ, × – сажа + УНТ

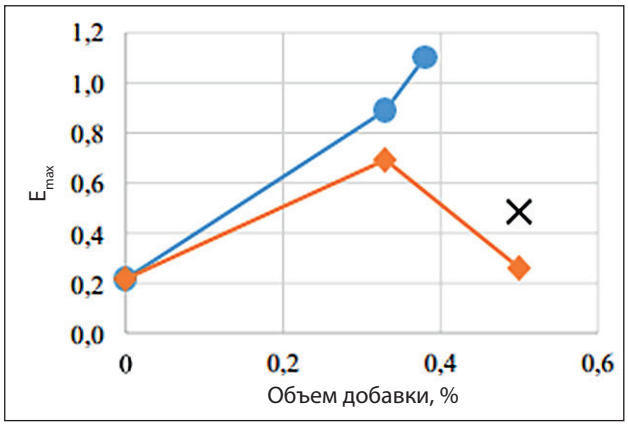


Рис. 10. **Максимальная общая деформация в зависимости от аддитивного значения, полученная при испытаниях на растяжение:** • – сажа, ◆ – УНТ, × – сажа + УНТ

Среди самых эффективных связующих, позволяющих создавать строительные материалы с повышенными показателями физико-механических свойств и универсальной стойкостью в растворах кислот, щелочей и солей, можно отметить полимеры, в частности эпоксидные смолы. Принципиально, чтобы модифицирующие добавки не вызывали снижения стойкости материалов в агрессивных средах [39, 41, 42]. Чтобы установить влияние добавки каменноугольной смолы на химическую и биологическую стойкость эпоксидных композитов, были проведены исследования эпоксидно-каменноугольных композитов, содержание каменноугольной смолы в которых варьировалось от 5 до 40%. В качестве наполнителей были применены порошки на основе боя стекла и известняка, кварцевого песка, а также портландцемента. Крупность наполнителей была принята равной 0,315–0,63 мм, а дисперсность портландцемента – 3100 см²/г. Применяемые составы приведены в табл. 9.

В ходе эксперимента определены зависимости химического сопротивления композитов от вида и количественного содержания модифицирующей добавки, природы наполнителя при выдерживании в воде, водных растворах щелочей, кислот. Зависимости массосодержания и коэффициента стойкости

Таблица 9

Составы, примененные для испытаний на химическое сопротивление

Компоненты	Содержание массовых частей в составах									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Эпоксидная смола марки ЭД-16	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Полиэтиленполиамин	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Каменноугольная смола	–	5	10	20	30	40	20	20	20	20
Кварцевый песок	300	300	300	300	300	300				
Портландцемент								300		
Известняк									300	
Стеклобой										300

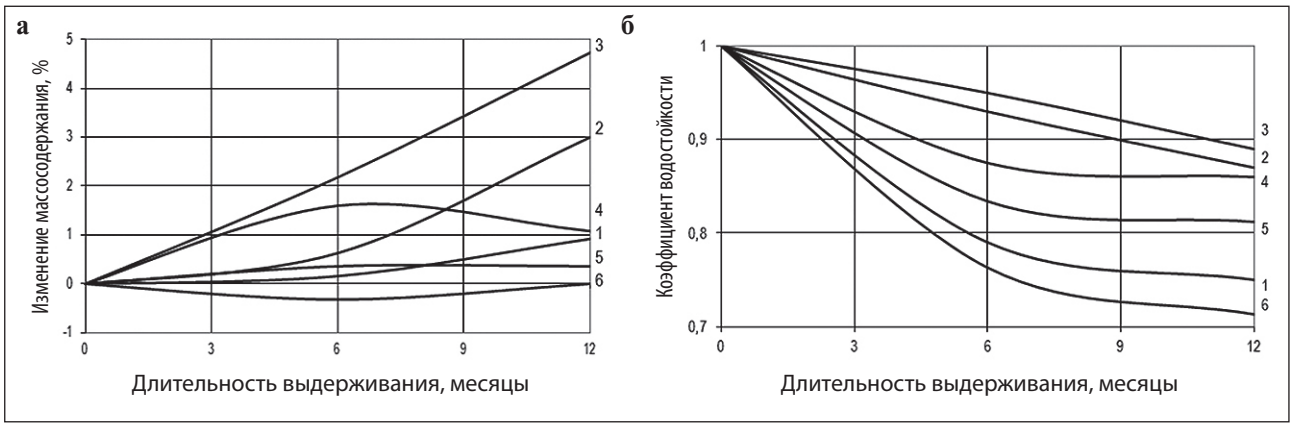


Рис. 11. **Зависимость изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) эпоксидно-каменноугольных композитов от количественного содержания каменноугольной смолы и длительности выдерживания в воде:** 1 – без каменноугольной смолы; 2–5% каменноугольной смолы в связующем; 3–10% каменноугольной смолы; 4–20% каменноугольной смолы; 5–30% каменноугольной смолы; 6–40% каменноугольной смолы

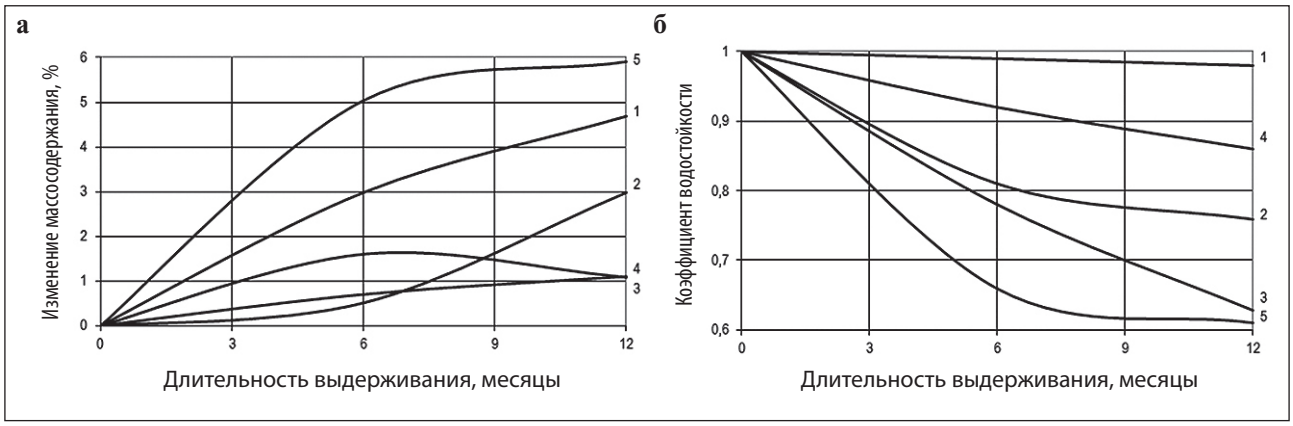


Рис. 12. **Зависимость изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) эпоксидно-каменноугольных композитов от вида наполнителя и длительности выдерживания в воде:** 1 – без наполнителя; 2 – портландцемент; 3 – известняк; 4 – песок; 5 – стеклобой

эпоксидно-каменноугольных композитов от длительности выдерживания в воде отражены на рис. 11 и 12.

Экспериментально установлено, что введение каменноугольной смолы повышает водостойкость эпоксидных композитов. Водостойкость повышается на 20% по сравнению с композитами на немодифицированном связующем при содержании каменноугольной смолы в количестве 10%. Максимальная водостойкость - у составов, наполненных кварцевым песком. Определено, что модификация эпоксидного связующего каменноугольной смолой в количестве до 40% повышает стойкость в растворах кислот почти на 40%. В ходе 6-месячных испытаний установлено, что наибольшей стойкостью в растворах кислот обладают составы, наполненные кварцевым песком. На графиках также видно положительное влияние каменноугольной смолы на химическое сопротивление эпоксидно-каменноугольных связующих в растворах едкого натра. Стойкость модифицированных композитов на 15% превышает аналогичный показатель немодифицированных. Наибольшая стойкость в растворах едкого натра 10% концентрации присуща составам, наполненным кварцевым песком.

Сегодня исследователи большое внимание уделяют изучению биоповреждений и биозащиты различных материалов [17, 43, 44, 45].

Осуществлены исследования биологической стойкости эпоксидно-каменноугольных композитов в зависимости от вида фунгицидных добавок и содержания каменноугольной смолы (5–10%) в связующем. В ходе эксперимента в качестве наполнителя использовался кварцевый песок, вводившийся в количественном соотношении 1:1 к связующему. Испытания проводились на образцах в виде призм размером 1×1×3. На первом этапе испытания проходили в модельной биологической среде, на втором – в стандартной среде мицелиальных грибов. В рамках первого этапа задача решалась посредством реализации рототабельной матрицы, варьируемыми факторами, по которой были содержание лимонной

Таблица 10

Составы, примененные для испытаний на биологическое сопротивление

Компоненты	Содержание массовых частей в составах								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Эпоксидная смола марки ЭД-16	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Полиэтиленполиамин	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Каменноугольная смола	–	5	5	5	5	5	5	5	5
Кварцевый песок	100	100	50						
Стеклобой				100					
Известняк					100				
Мрамор			50			100			
Кирпичный бой							100		
Портландцемент								100	

Таблица 11

Физико-технические показатели эпоксидно-каменноугольных композитов в биологически агрессивных средах

Номер состава	Максимальное значение			Минимальное значение		
	Номер среды	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при растяжении при изгибе, МПа	Номер среды	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при растяжении при изгибе, МПа
1	3	70,8	24,2	1	45,63	15
2	2	70,2	19,3	5	55,87	19,2
3	7	65,1	24,4	1	47,76	11,8
4	7	45,7	13,6	3	35,3	13,3
5	7	73,5	15,9	9	62,9	23,3
6	2	67,1	18,9	1	43,5	17,6
7	1	67,6	20,3	2	57,7	20,8
8	7	75,7	26,5	5	62,4	30,4
9	7	56,4	9,86	8	28,8	13,8

кислоты (0,1–10%) и перекиси водорода (0,03–3%) в водном растворе (продукты метаболизма микроорганизмов). Составы агрессивных сред и их концентрации определены с учетом условий применения полимербетонов в промышленном и сельскохозяйственном строительстве (табл. 10 и 11).

Табл. 11 содержит физико-технические показатели эпоксидно-каменноугольных композитов после испытания в биологически агрессивных средах: наиболее агрессивной является среда № 1 (содержание лимонной кислоты 1%, перекиси водорода 0,3%) и № 8 (содержание лимонной кислоты 0,1%, перекиси водорода 0,3%).

В составах эпоксидно-каменноугольных композитов в качестве фунгицидных добавок использовались растворы нитрофунгина и «Тефлекса». Исследования показали, что введение 2% нитрофунгина не оказывает влияния на повышение грибостойкости. Повышение содержания нитрофунгина до 5% повышает грибостойкость для состава, наполненного кирпичным боем и ненаполненных составов, дальнейшее повышение содержания нитрофунгина приводит к снижению его фунгицидного действия. Применение «Тефлекса» более эффективно: его добавление в количестве 2% положительно влияет на грибостойкие свойства, 10% и более – фунгицидные. Использование фунгицидных составов позволяет предотвратить заселение строительных конструкций микроорганизмами и способствует улучшению экологической ситуации в зданиях и сооружениях.

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основе результатов, выполненных авторами экспериментальных исследований методами математического планирования, измерения механических свойств, ИК-спектроскопии разработаны модифицированные эпоксидно-каменноугольные композиты с повышенными механическими свойствами, химической и биологической стойкостью, позволяющие использовать изделия из них для эксплуатации в условиях воздействия воды, водных растворов кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений и микроскопических организмов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004. 446 с.
2. R. Bedi, R. Chandra, S.P. Singh. Reviewing some properties of polymer concrete. Indian Concr. J. 2014; 88: 47-68.
3. S. Daghash, R. Tarefder, M. Reda Taha, A New Class of Polymer Concrete with Improved Fatigue Strength Using Carbon Nanotubes, 2015. https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_37
4. Y. Feng, Y. Su, N. Lu, S. Shah. Meta concrete: exploring novel functionality of concrete using nanotechnology. Eng. Sci. 2020. https://doi.org/10.30919/es8d816
5. Бобрышев А.Н. Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем: монография / А.Н. Бобрышев, В.Т. Ерофеев, В.Н. Козомазов. СПб.: Наука, 2012. 473 с.
6. Федорцов А.П. Физико-химическое сопротивление строительных композитов и способы его повышения. Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2015. 462 с.

7. J. Wang, Y. Fan, C. Zhu, S. Lu, J. Liu. Mesoscopic finite element simulation on the interfacial bonding performance of functionally gradient concrete. ES Mater. Manuf. 2020. https://doi.org/10.30919/esmm5f810

8. J.P. Gorninski, C.de S. Kazmierczak. Evaluation of the chemical strength of polymeric concretes in aggressive environments. Ambiente Construído. 2008; 8:105-113.

9. B. Fiedler, F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, M.C.M. Nolte, K. Schulte. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. Compos. Sci. Technol. 2006; 6: 3115-3125. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.01.014

10. Соломатов В.И. Биологическое сопротивление материалов: монография / В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов и др. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2001. 193 с.

11. Erofeev, V., Gubanov, D., Bogatov, A., Bulgakov, A. Frame polymerbetons based on fillers of different nature. Materials Science Forum, 2020;1011: 164–170. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1011.164

12. Thomas, C., Lombillo, I., Polanco, J.A. Polymeric and cementitious mortars for the reconstruction of natural stone structures exposed to marine environments. Composites Part B: Engineering. 2010; 41(8): 663-672. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.08.007

13. Berndt, M.L. Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidizing bacteria. Construction and Building Materials. 2011; 25(10):3893-3902. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.014

14. Valix, M., Zamri, D., Mineyama, H. Microbiologically induced corrosion of concrete and protective coatings in gravity sewers. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2012; 20 (3):433-438. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60150-X

15. Vipulanandan, C., Parihar, A., Issac, M. Testing and Modeling Composite Coatings with Silanes for Protecting Reinforced Concrete in Saltwater Environment. Journal of Materials in Civil Engineering. 2011; 23(12): 1602-1608. https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000330

16. Hua, W., Jiang, H., Zhou, Z. Resistance to nitric acid corrosion of latex modified sulphoaluminate cement mortar. Advanced Materials Research, 2012; 382: 404-407. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.382.404

17. Bertron, A., Duchesne, J. Attack of cementitious materials by organic acids in agricultural and agrofood effluents. RILEM State-of-theArt Reports. 2013; 10: 131-173. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_6

18. Vipulanandan, C, Liu, J. Polymer Coatings for Concrete Surfaces: Testing and Modeling. Handbook of Environmental Degradation of Materials: Second Edition. September 24. 2012; 12: 621-653. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00021-3

19. Nazemi, M.K., Valix, M. Evaluation of acid diffusion behaviour of amine-cured epoxy coatings by accelerated permeation testing method and prediction of their service life. Progress in Organic Coatings. 2016; 97: 307-312. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.025

20. Roghanian, N., Banthia, N. Development of a sustainable coating and repair material to prevent bio-corrosion in concrete sewer and waste-water pipes. Cement and Concrete Composites. 2019; 100: 99-107. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.026

21. Herisson, J., Guéguen-Minerbe, M., van Hullebusch, E.D. Influence of the binder on the behaviour of mortars exposed to H2S in sewer networks: a long-term durability study. Materials and Structures/Materiaux et Constructions. 2017; 50(1): 8. https://doi.org/10.1617/s11527-016-0919-0

22. Vipulanandan, C., Liu, J. Polymer Coatings for Concrete Surfaces: Testing and Modeling. Handbook of Environmental Degradation of Materials: Second Edition. 2012: 621-653. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00021-3

23. Nazemi, M.K.,Valix, M. Evaluation of acid diffusion behavior of amine-cured epoxy coatings by accelerated permeation testing method and prediction of their service life. Progress in Organic Coatings. 1 August 2016; (97): 307-312. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.025

24. Benosman, A.S., Mouli, M., Taibi, H. Resistance of polymer (PET)-mortar composites to aggressive solutions. International Journal of Engineering Research in Africa. 2011; 5: 1-15. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.5.1

25. Valix, M., Mineyama, H., Chen, C. Effect of film thickness and filler properties on sulphuric acid permeation in various commercially available epoxy mortar coatings. Water Science and Technology. 2011; 64 (9): 1864-1869. https://doi.org/10.2166/wst.2011.743

26. Gutarowska, B., Kotynia, R., Bieliński, D. New sulfur organic polymer-concrete composites containing waste materials: Mechanical characteristics and resistance to biocorrosion. Materials, 2019; 12 (16): 2602. https://doi.org/10.3390/ma12162602

27. Pereyra, A.M., Gonzalez, M.R., Rodrigues,T.A. Enhancement of biocorrosion resistance of epoxy coating by addition of Ag/Zn exchanged a zeolite. Surface and Coatings Technology. 270, 25 May 2015; 284-289. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.044

28. Amin, M., Bassuoni, M.T. Response of concrete with blended binders and nanoparticles to sulfuric acid attack. Magazine of Concrete Research. 2018; 70(12): 617-632. https://doi.org/10.1680/jmacr.17.0008

29. Achchige, R.S., Vitanage, D., Bustamante, H. The effect of moisture on bonding behaviour of epoxy on concrete. Proceedings of the 4th Asia-Pacific Conference on FRP in Structures, APFIS; 2013.

30. Sokolova Yu.A. Modified epoxy adhesives and coatings in construction / Yu.A. Sokolova, E.M. Gottlieb. M.: Stroyizdat; 1990.

31. D. Dutta, S. Ghosh. Comparative study on the performance of blended and nonblended fly ash geopolymer composites as durable construction materials. Adv. Civ. Eng. 2018; 1-12. https://doi.org/10.1155/2018/2940169

32. M. Muthukumar, D. Mohan/ Studies on polymer concretes based on optimized aggregate mix proportion. Eur. Polym. J. 2004; 40: 2167-2177. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.004

33. H. Xie, B. Liu, Q. Sun, Z. Yuan, J. Shen, R. Cheng. Cure kinetic study of carbon nanofibers/epoxy composites by isothermal DSC. J. Appl. Polym. Sci. 2005; 96 (2): 329-335.

34. M.R. Taha, U.F. Kandil, E. Soliman, Generation of polymer concretes incorporating carbon nanotubes. US8426501B1, 2011. https://patentimages.storage.googleapis.com/1f/fa/46/d81db94052624e/US8426501.pdf (accessed August 30, 2021).

35. X.-L. Xie, Y.-W. Mai, X.-P. Zhou. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. Mater. Sci. Eng.: R: Rep. 2005; 49: 89-112. https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.04.002

36. Ерофеев В.Т., Афонин В.В., Ерофеева И.В., Максимова И.Н., Аль Дулайми Салман Давуд Салман, Аль Кадхими Зинах Али Хассун AnyRegression. Заявка № 2021614937 от 09.04.2021. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021615823. Дата публикации и номер бюллетеня: 13.04.2021 Бюл. № 4.

37. Erofeev V.T., Ivlev V.I., Sigachyov A.F., Fomin N.E., Yudin V.A., Blohin A.N., Yel'chishcheva T.F., Suhorukov A.K., Tkachev A.G. Mechanical properties of epoxy resin with additives soot and nanotubes. Materials Physics and Mechanics. 2021; 47(1): 20-30.

38. Q. Wang, J. Zhang, Z. Zhang, Y. Hao, K. Bi. Enhanced dielectric properties and energy storage density of PVDF nanocomposites by co-loading of BaTiO3 and CoFe2O4 nanoparticles. Adv. Compos. Hybrid Mater. 2020; 3 (1): 58-65. https://doi.org/10.1007/s42114-020-00138-4

39. Kong L., Fang J., Zhou X. Assessment of coatings for protection of cement paste against microbial induced deterioration through image analysis. Construction and Building Materials, 2018; 91: 342-353. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.04

40. Berndt M.L. Evaluation of coatings, mortars and mix designfor protection of concrete against sulphur oxidising bacteria. Construction and Buijding Materials. October. 2011; 25(10): 3893-3902. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.014

41. Valix M., Zamri D., Mineyama H., Cheung W.H., Shi J., Bustamante H. Microbiologically induced corrosion of concrete and protective coatings in gravity sewers. Chinese Journal of Chemical Engineering. June. 2012; 20 (3): 433-438. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60150-X

42. Pereyra A.M., Gonzalez M.R., Rodrigues T.A. Enhancement of biocorrosion resistance of epoxy coating by addition of Ag/Zn exchanged a zeolite. Surface and Coatings Technology. May. 2015; 270 (25) :284-289. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.044

43. Ribeiro C.C., Da Silva Pinto J.D., Godoy G.C. Microstructural and topographic characterization of concrete protected by acrylic paint. Materials Research, 2013; 16(4): 817-823. https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000042

44. Tokach Y.E., Rubanov Y.K., Vasilenko M.I. Design of new approaches and technological solutions of obtaining biocidal compositions to protect industrial and civil buildings and constructions against biodeterioration. Research Journal of Applied Sciences, 2014; 9(11): 774-778. https://doi.org/10.3923/rjasci.2014.774.778

45. Pazoki M., Abdoli M.A., Ghasemzade R. Comparative evaluation of poly urethane and poly vinyl chloride in lining concrete sewer pipes for preventing biological corrosion. International Journal of Environmental Research, 2016; 10(2): 305-312.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ерофеев Владимир Трофимович – доктор технических наук, профессор, академик Российской академии архитектуры и строительных наук, профессор кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, erofeevvt@bk.ru, https://orcid.org/0000-0001-8407-8144

Богатов Андрей Дмитриевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой строительных материалов и технологий, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, bogatovad@list.ru, https://orcid.org/0000-0001-9070-9870

Кондакова Ирина Энгельсовна – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов и технологий, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, artes1960@yandex.ru, https://orcid.org/0009-0000-9362-6974

Ивлев Виктор Иванович – кандидат физико-математических наук, доцент, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, ivlevvi2010@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0588-6341

Юдин Вячеслав Александрович – кандидат физико-математических наук, доцент, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, uva201@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6136-5711

Афонин Виктор Васильевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры автоматизированных систем обработки информации и управления, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, vvafonin53@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-7976-9792

ВКЛАД АВТОРОВ

Ерофеев В.Т. – научное руководство, итоговые выводы.

Богатов А.Д. – обработка материала, подготовка текста статьи.

Кондакова И.Э. – проведение эксперимента, анализ результатов.

Ивлев В.И. – проведение эксперимента, анализ результатов.

Юдин В.А. – проведение эксперимента, анализ результатов.

Афонин В.В. – планирование эксперимента, анализ результатов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 25.10.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024; принята к публикации 06.12.2024.

WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Wuhan University of Technology (WUT), is a state key university directly affiliated to the Ministry of Education of the People's Republic of China. WUT is among the first batch of universities which have entered the national "211 Project" and China's "Double-First Class" Initiative. WUT is jointly developed by the Ministry of Education and the Ministry of Transport. As the university directly affiliated to the Ministry of Education which cultivates the largest number of talents in three major industrial sectors, namely, building and construction materials, transportation, and automobile industries, WUT becomes an important base for the cultivation of high-level scientific talents and technological innovation for the three industrial sectors.

WUT has three campuses, including Mafangshan campus, Yujiatou campus and the South Lake campus, with a total land area of 2.67 million square meters and a total gross floor area of 1.95 million square meters. Currently, WUT has over 50,000 faculty and students, 24 academic schools, 4 National Technology Innovation Bases and 4 modern libraries with a collection of 3.61 million books. Since 2000, WUT has been awarded over 20 national science and technology prizes, ranking in the forefront of all Chinese colleges and universities. In 2019, WUT was listed in Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

Since the founding of New China, WUT has cultivated more than 600,000 senior professionals. In the past decade, the first-time employment rate of graduates has

remained above 95%, and about 55% of total employment join world's top 500 enterprises and fields of strategic emerging industries.

Over the years, WUT has formed educational ideology system with distinctive characteristics, with the lofty ideal of "Building an excellent university to win worldwide recognition and admiration", the spirit of "Sound in morality, broad in learning and pursuing excellence", the principle of "Taking students' cultivation as our essence, and taking academic development as our priority", and the educational concept of "Implementing excellent education, nurturing excellent talents and creating an excellent life". Guided by the WUT Charter approved by the Ministry of Education, WUT is committed to the modernization of the governance system and capability, aiming to rank among the world-class universities with distinctive features.

MSE Discipline of Wuhan University of Technology

Founded in 1958, the Materials Science & Engineering (MSE) discipline of Wuhan University of Technology (WUT) was supported in priority through the "State 211 Project for Higher Education Universities" from 1995 to 2015, and has been supported via the "World-Class University & World-Class Discipline" development plan of China since 2016. WUT's MSE ranks A+ among 172 leading universities in China (No.1 alongside MSEs of Tsinghua University and Beihang University) in the 4th round national discipline evaluation organized by the Ministry of Education in 2017, and is world top 1‰ in Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

WUT's MSE owns 1 member of Chinese Academy of Sciences, 3 members of Chinese Academy of Engineering, 3 members of Academia Europaea, 1 member of the Royal Academy of Belgium, 1 member of the World Academy of Ceramics, 1 fellow of the Australian Academy of Technology and Engineering, 10 fellows of the Royal Society of Chemistry, American Physics Society and American Ceramic Society. It also owns 23 national high-level talents including recipients of the National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (equal of NSF Career Awards), and 22 national high-level young talents.

WUT's MSE has established 2 state key laboratories, the State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing and the State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures. The State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing was evaluated "Excellence" among 21 state key laboratories in MSE in 2018. It also has built 2 state international joint-research laboratories, and 4 bases of foreign outstanding expertise-introduction for discipline innovation (also known as "111 Project").

International School of Materials Science and Engineering

The International School of Materials Science and Engineering (ISMSE) was selected into the list of "Network of International Centers for Education" supported by the State Administration of Foreign Experts

Affairs and Ministry of Education of P. R. C. in June 2015 as one of the 16 international schools all over the country.

Driven by the "National innovation driven development strategy" and the great demand for national higher education reformation, ISMSE is devoted to building a world-leading MSE discipline through optimizing a high-level research and teaching team, constructing an innovative training pilot zone and establishing an innovative talents training system. Guided by the idea of "enterprise cooperation, international cooperation and research cooperation", ISMSE organized 21 mentor teams lead by academicians or distinguished professors and 4 interdisciplinary innovation and entrepreneurship training teams.

Aiming at leading the world's building materials and new materials in the 21st century, ISMSE values the innovative ability as one of the core capabilities and reform the innovative talent training system of the bachelor program, master and PhD program and international program. ISMSE provides students with a comprehensive curriculum, which covers materials science, life science, energy science, environmental science, information science and advanced manufacturing science. To expose all students to international experiences, joint training programs were created in cooperation with world-leading universities. Furthermore, ISMSE built a variety of platforms for students' all-round development, such as Distinguished Scholars Forum, International Vision Forum, Quality Education Seminar and Material Advantage WUT Chapter. The Material Advantage WUT Chapter was awarded Chapter of Excellence Award in the past 5 years from 2018 to 2022.

State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing (Wuhan University of Technology)

The State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing was approved by the State Development Planning Commission in 1987. After state inspection, it was opened for the public in March 1990. The laboratory is under the direct administration of the Ministry of Science and Technology. Currently, Professor Gu Binglin, an 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 innovations. Currently, research on five key materials, including advanced composite materials for national major projects and pillar industries, efficient energy conversion and storage materials for new energy technologies, nanocomposite biomaterials for life sciences, information functional materials for information technology, and frontier new materials for transformative technologies, is being carried out in this laboratory. Therefore, the laboratory has established the following five distinctive research directions: gradient composite technology and new materials, in-situ composite technology and new materials, nanocomposite technology and new materials, transformative technology and frontier new materials, and material composite principles and material design.

The laboratory has an active and innovative research team that mainly comprise young and middle-aged researchers. There are hundred permanent staff members, including one 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 visiting professors in the main research areas, with an aim to create cordial working conditions for world-renowned scientists to conduct collaborative research in the laboratory.

The laboratory has carried out substantial "Win-Win" collaborations with the University of Michigan; Japan

Aerospace Exploration Agency (JAXA); the Institute for Materials Research, Tohoku University (Japan); the Materials Research Center, University of Oxford (UK); Composites Research Center, the University of California (US); and the National Institute of Fuel Cells (Canada), among other internationally renowned research institutions. The Ministry of Science and Technology has established the "International Joint Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing," which is one of the first thirty-three international joint laboratories in China. Additionally, the State Administration of Foreign Experts Affairs and the Ministry of Education have jointly formed three discipline bases supported by the Program of Innovation and Talent Introduction, namely "New Material Composite Technology and Advanced Functional Materials," "Advanced Preparation Technology and Application Engineering of New Functional Thin Film Materials," and "Innovation and Talent Introduction Base of Life Composites." Relying on these important international collaboration platforms, the laboratory has undertaken several state key projects with international collaborations and achieved fruitful results in international collaboration and exchanges.

Currently, the laboratory has a floor area of 25,350 square meters, with several advanced materials synthesis and processing instruments, as well as state-of-the-art instruments specializing in materials structure analysis, characterization, and performance testing. The total estimated value of the instrumentation asset is approximately 430 million RMB.

Introduction to the State Key Laboratory of Silicate Materials for Architecture

The State Key Laboratory of Silicate Materials for Architecture was authorized by the Ministry of Science and Technology of China (MoST) in October 2011, and passed the expert acceptance of MoST in July 2013. The laboratory aims to solve the major fundamental theories and common key technology issues during the preparation and service process of silicate materials for architectures, develop low environmental load preparation methods and energy efficiency enhancement theories, research and develop high performance and multifunctional building materials to support major engineering construction and the development of green, energy-saving and intelligent building systems, and provide new theories, new methods and common key technologies for achieving long-term stability and recycling of building materials and structures.

The main research directions of the laboratory comprise the low environment load preparation, the functional design and regulation, the service behavior and life extension principles as well as the recycling design of silicate materials for architecture.

The Laboratory shares a construction area of 12 500 m² and lots of professional research equipment worth more than 100 million RMB, forming a research platform including eight professional secondary laboratories and one public experiment center. The research platform is able to support the research of the science and technology in the field of thermal equipment, cement and cementitious materials, concrete, glass, ceramics, film and coating, wall and road materials.

The Laboratory is open to both domestic and international applications, and values domestic and international academic exchanges and cooperation. Relying on the laboratory, the "International Science and Technology Cooperation Base for Environmental Friendly Building Materials" was established and was identified as a model of international science and technology cooperation base by MoST in 2013.

The innovation achievements of scientific research of the laboratory contribute a lot to the national economy and social development, including providing key technical support for the construction of national major infrastructures, boosting the structural transformation and technological upgrading of traditional building materials industry, and promoting the implementation of energy saving and emission reduction strategies.

Introduction to Interdisciplinary Materials

The scientific journal Interdisciplinary Materials (ISSN: 2767-441X) was launched by Wuhan University of Technology and John Wiley & Sons, Inc in Dec, 2021.

Interdisciplinary Materials is an open-access, peer-reviewed, and rapid-publication journal focusing on the interdisciplinary researches between materials science and other disciplines, such as physics, chemistry, mathematics, mechanics, biology, energy, environment, information, engineering, etc. The journal aims at reporting cutting-edge developments across science and technology around the world.

Interdisciplinary Materials is expected to take an interdisciplinary, frontier, and integrated approach to all areas of materials research while cultivating the exchange of ideas between scientists involved in the different disciplines. Readership includes physicists, chemists, mathematicians, mechanics, biologists, and energy, environment, materials scientists, engineers from academia and industry as well as policymakers.

The first issue was published in Jan, 2022. It has been included in the Emerging Sources Citations Index (ESCI), Ei Compendex and Directory of Open Access Journals (DOAJ) databases.

Contact information

Address: 122 Luoshi Road, Hongshan District, Wuhan, Hubei, P. R. China
Postal Code: 430070
Supporting Institution: Wuhan University of Technology
Tel: 86-27-87884448; Fax: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn
Contacts: Zhao Xiang, Zhou Lihua

R

УХАНЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Уханьский технологический университет (УТУ) – национальный стратегический университет под прямым управлением Министерства образования. Является одним из первых университетов, вошедших в государственные программы «211 Project» и «Double-First Class» для содействия развитию университетов и научных направлений мирового уровня. УТУ был образован Министерством образования совместно с Министерством транспорта. Так как университет подчиняется напрямую Министерству образования, которое растит и развивает талантливые кадры в области строительства и строительных материалов, транспорта и автомобилестроения, УТУ стал важным центром по подготовке научных кадров и технологических инновационных разработок для этих трех крупнейших промышленных секторов.

Университет включает 3 кампуса: Мафангшан, Юдзитау и СауфЛейк, в общей сложности занимающих площадь 267 гектаров общей площадью зданий 1,95 млн м^2. В настоящее время в УТУ работают более 50 тыс. человек персонала и студентов, 24 академические школы, 4 Национальных технологических инновационных центра и 4 современные библиотеки с фондом в 3,61 млн изданий. С 2000 года УТУ удостоился 20 государственных национальных научных и технических премий, занимая первые позиции в рейтинге всех китайских университетов и колледжей. В 2019 году УТУ был включен в рейтинги Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

С момента образования Нового Китая УТУ подготовил более 600 тыс. высокопрофессиональных специалистов. В течение последних десяти лет процент впервые трудоустроенных выпускников остается свыше 95% и составляет около 55% от всех трудоустроенных выпускников в международном рейтинге «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 программой «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 A+ среди 172 ведущих университетов в Китае (№ 1 наравне с этим направлением в университетах Тцинхуа и Бейхан) в 4-ом раунде оценки, организованном Министерством образования в 2017 году, а также входит в топ 1% в международный системе Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

В развитие МИД вовлечены: 1 член Китайской академии наук, 3 члена Китайской инженерной академии, 3 члена Европейской академии, 1 член Бельгийской королевской академии, 1 член Международной академии керамики, 1 стипендиат Австралийской академии технологий и инженерии, 10 стипендиатов Королевского химического общества, Американского общества физики и Американского общества керамики. Также в МИД работают 23 китайских высокопрофессиональных сотрудника, некоторые из которых являются стипендиатами Национального фонда National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (аналогичен премии NSF Career Awards), и 22 китайских молодых специалиста.

Для содействия развитию научного направления МИД были основаны 2 государственных ключевых лаборатории: Государственная ключевая лаборатория передовых технологий синтеза и обработки

материалов и Государственная ключевая лаборатория силикатных материалов для архитектуры. Первая лаборатория получила оценку «превосходно» среди 21 государственной ключевой лаборатории по МИД в 2018 году. Помимо этого, были построены 2 государственных международных лаборатории для совместных исследований и 4 базы внедрения зарубежных компетенций как инновационного составляющего научной области (известный как «111 Project»).

Международная школа материаловедения и инженерии

Международная школа материаловедения и инженерного дела (МШМИД) была включена в список «Сети международных образовательных центров» при поддержке Государственной администрации КНР по делам иностранных экспертов и Министерства образования КНР в июне 2015 года как одна из 16 международных школ по всей стране.

Руководствуясь «Национальной стратегией развития, ориентированной на инновации» и большую потребность в реформировании национальной системы высшего образования, МШМИД стремится создать ведущее в мире направление МИД путем привлечения исследовательского и преподавательского состава высокого уровня, создания инновационной пилотной зоны обучения и формирования инновационной системы подготовки талантов. Руководствуясь идеями «сотрудничества 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 ведущим мировым разработчиком строительных материалов и новых материалов в 21 веке, МШМИД оценивает инновационные способности как одну из ключевых возможностей и проводит реформирование инновационной системы подготовки кадров в рамках программы бакалавриата, магистратуры и докторантуры, а также международной программы обучения. МШМИД предлагает студентам всеобъемлющую учебную программу, которая охватывает материаловедение, естественные науки, отраслевые энергетические науки, науки об окружающей среде, информатику и изучение передовых производственных технологий. Чтобы познакомить всех студентов с международным опытом, реализуются совместные программы обучения в сотрудничестве с ведущими мировыми университетами. Кроме того, при МШМИД создано несколько платформ для всестороннего развития студентов, таких как Форум выдающихся исследователей, Международный форум по видению будущего развития, Семинар оценки качества образования, Студенческое научное общество (СНО) материаловедения Уханьского технологического университета. СНО материаловедения пять лет подряд с 2018 по 2022 год 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 находится в непосредственном ведении Министерства науки и технологии. В настоящее время профессор Гу Бинлинь, академик Китайской академии наук, является председателем академического Комитета лаборатории, а профессор Фу Чжэн И, академик Китайской инженерной академии, является директором лаборатории. Лаборатория расположена в Уханьском технологическом университете и является ключевой государственной лабораторией, специализирующейся в области новых материалов. Факультет материаловедения и инженерного дела Уханьского технологического университета был классифицирован как первоклассное государственное ключевое научное направление, включенное в национальный проект «985», «Создание учебной программы мирового уровня» и получил оценку A+ в четвертом раунде национальной оценки научных направлений. Стремясь к глобальным передовым исследованиям в области материаловедения и удовлетворяя основные национальные потребности, эта лаборатория представляет собой платформу мирового класса для технологии компаундирования и подготовки материалов, для разработки передовых композитных материалов для крупных национальных проектов и отраслей промышленности, а также для оказания поддержки на национальном стратегическом уровне. Лаборатория сообщила об оригинальных и систематических результатах исследований с международным участием в области трансформационных технологий, передовых новых материалов и междисциплинарных областей, и поэтому она возглавляет разработку нескольких стратегических передовых новых материалов на международном уровне. Лаборатория способствует развитию первоклассных исследовательских талантов во всем мире посредством передовых научных исследований в области материаловедения и технологий. Кроме того, лаборатория создала культуру международных совместных инноваций и провела международные совместные исследования по принципу «win-win», тем самым укрепив международное влияние, привлекательность и сплоченность лаборатории. Лаборатория добилась исторического прорыва по оценке ключевых государственных лабораторий в области материаловедения.

Сосредоточившись на общем видении и целях, лаборатория фокусируется на создании и разработке многокомпонентных, разномасштабных и многослойных композитных материалов и теории проектирования материалов, изучение которых строится на основных исследовательских платформах, включающих технологию градиентных композитных материалов, технологию изготовления композитных материалов «в момент образования», 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 академий 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 проектирования новых функциональных тонкопленочных материалов» и «Инновации и таланты для увеличения срока службы композитов». Опираясь на эти важные платформы международного сотрудничества, лаборатория осуществила несколько ключевых государственных проектов с международным сотрудничеством и добилась плодотворных результатов.

В настоящее время площадь лаборатории составляет 25 тыс. 350 м^2, с оснащением современным оборудованием для синтеза и обработки материалов, а также самыми современными приборами для анализа структуры материалов, характеристики и тестирования производительности. Общая оценочная стоимость оснащения лаборатории составляет приблизительно 430 млн юаней.

Знакомство с Государственной ключевой лабораторией силикатных материалов для архитектуры

Государственная ключевая лаборатория силикатных материалов для архитектуры получила одобрение для открытия Министерством науки и техники Китая (МНТК) в октябре 2011 года, а в июле 2013 года прошла экспертизу МНТК. Лаборатория развивает основные фундаментальные теории и общие ключевые технологические вопросы в процессе разработки и во время срока службы силикатных материалов для архитектуры, разрабатывает методы производства с низкой нагрузкой на окружающую среду и теории повышения энергоэффективности, исследует и разрабатывает высокоэффективные и многофункциональные строительные материалы для поддержки основных инженерных конструкций, разрабатывает экологически чистые, энергосберегающие и интеллектуальные строительные системы, а также предлагает новые теории, новые методы и основные ключевые технологии для достижения долгосрочной стабильности и переработки строительных материалов и конструкций.

Основными направлениями работы лаборатории являются исследования для снижения нагрузки на окружающую среду, функциональное проектирование и регулирование, исследования «поведения» материалов во время срока службы и принципы продления срока службы, а также переработка силикатных материалов для строительства.

Лаборатория занимает площадь 12 500 м^2 и оснащена профессиональным исследовательским оборудованием стоимостью более 100 миллионов юаней, образуя исследовательскую платформу, включающую восемь профессиональных вторичных лабораторий и один общественный экспериментальный центр. Исследовательская платформа имеет мощности для проведения исследований в области науки и техники теплового оборудования, цемента и вяжу-

щих материалов, бетона, стекла, керамики, пленок и покрытий, стеновых и дорожных материалов.

Лаборатория доступна как для китайских, так и для международных заявок и нацелена на внутренние и международные академические обмены и сотрудничество. На базе лаборатории была создана «Международная база научно-технического сотрудничества в области экологически чистых строительных материалов», которая в 2013 году была определена МНТК в качестве модели международной базы научно-технического сотрудничества.

Инновационные достижения научных исследований лаборатории вносят большой вклад в национальную экономику и социальное развитие, включая предоставление ключевой технической поддержки для строительства основной национальной инфраструктуры страны, стимулирование структурных преобразований и технологической модернизации традиционной промышленности строительных материалов, а также содействие внедрению стратегий энергосбережения и сокращению выбросов.

Знакомство с журналом Interdisciplinary Materials

Научный журнал Interdisciplinary Materials (ISSN: 2767-441X) был запущен Уханьским технологическим университетом совместно с John Wiley & Sons, Inc в декабре 2021 года.

Interdisciplinary Materials – это рецензируемый журнал открытого доступа с быстрой публикацией статей, фокусирующийся на междисциплинарных исследованиях между материаловедением и другими дисциплинами, такими как физика, химия, математика, механика, биология, энергетика, окружающая среда, информация, инженерия и т. д. Журнал стремится представлять информацию о передовых разработках в области науки и техники по всему миру.

Ожидается, что Interdisciplinary Materials будет использовать междисциплинарный, особый передовой и комплексный подход ко всем областям материаловедения, одновременно способствуя обмену идеями между учеными, занимающимися различными направлениями исследований. Аудитория журнала будет включать ученых-физиков, химиков, математиков, механиков, биологов, специалистов в области энергетики, окружающей среды, материаловедения, инженеров-теоретиков и практиков, а также политических деятелей.

Первый выпуск журнала вышел в свет в январе 2022 года. Журнал включен в базы данных Emerging Sources Citations Index (ESCI), Ei Compendex и Directory of Open Access Journals (DOAJ).

Контактная информация

Уханьский технологический университет
430070, Китай, провинция Хубей, г. Ухань,
район Хунгшан, 122 Луоши Роуд,
Тел: 86-27-87884448; Факс: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn
Контактные лица: Джао Сянг, Джоу Лихуа

R

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-555-566

CC BY 4.0

Application of nanotechnology in oil well cementing – an overview of the challenges associated with well cementing in difficult conditions

A.Y. Abusal Yousef*, Ali I. Mohammedameen, Rustem A. Ismakov, Elmira D. Muftakhova, Artur R. Yahin
Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
* Corresponding author: e-mail: yousef-abusal@mail.ru

ABSTRACT

Introduction. Nanotechnology has received a lot of attention in the oil and gas industry as an effective means of improving properties and increasing production rates, especially in harsh environments such as ultra-deep and shallow gas fields, deviated and horizontal wells, geothermal zones, and high pressure/high temperature (HPHT) areas. These environments present numerous economic, technical, operational, and HSE challenges that need to be addressed.Cementing operations play a critical role in these environments, as the cement sheath serves as a barrier to meet the different well conditions, including pressure, temperature, and the flow of liquids or gases. The use of nanomaterials as additives to cement has been credited with improving its properties and performance under these complicated conditions. **Methods and materials.** The study presents an analysis of the effect of pressure and temperature on the behavior and complexity of cementing operations in high-pressure wells. Analytical performance of the main characteristics of nanoclay (structural and mechanical) and evaluation of its effect on the durability and strength of cement slurry during well construction are presented. **Results and Discussion.** The results of the study allow us to conclude that nanoclay can be widely used as an additive to improve the durability and properties of cement-based materials under difficult conditions. **Conclusions.** The results of this study provide valuable information to researchers, engineers and practitioners in the field of cementing oil and gas wells, especially in solving problems related to providing the most favorable conditions for well operation with the long-term use of more durable cement slurry.

KEYWORDS: high pressure/high temperature wells (HPHT); Portland cement; Nanomaterials; Nano-clay; well cementing; Rheological properties.

ACKNOWLEDGMENTS: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under agreement No. 075-15-2022-297 within the framework of the development program for a world-class Research Center "Efficient Development of the Global Liquid Hydrocarbon Reserves".

FOR CITATION:
Abusal Yousef A.Y., Mohammedameen A.I., Ismakov R.A., Muftakhova E.D., Yahin A.R. Application of nanotechnology in oil well cementing – an overview of the challenges associated with well cementing in difficult conditions. *Nanotechnologies in Construction.* 2024; 16 (6): 555–566. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-555-566. – EDN: REARCK.

INTRODUCTION

Exploration and extraction processes are being pushed into previously unexplored, hazardous and costly regions because to rising demand and decreasing proved reserves. As an example, consider environments like those found in the ultra-deep and shallow gas fields, deviated and horizontal wells, geothermal zones, and high pressure/high temperature (HPHT) areas. Wells of this sort involve unique difficulties that mostly not observed in routine drilling operations. As a result, additional measures made during the planning stage may assist alleviate some of the key challenges encountered during drilling [1–3].

The key challenges of these non-conventional wells are casing and cementing during drilling operations. Extent to which this stage is successful has a significant impact on the long-term durability and efficiency of well produc-

© Abusal Yousef A.Y., Mohammedameen A.I., Ismakov R.A., Muftakhova E.D., Yahin A.R., 2024

tion rates. Since casing cover the wellbore during tubing operation, the annulus between the pipe string and well rock (Formation) must filled with a cement grout mix during the cementing stage to prohibit fluid from moving across zones inside the formation and to ensure long-term zonal isolation. Cementing operations must also provide a solid link from shock loads and corrosion between the casing and the formation [4].

Changes in downhole temperatures and pressures conditions in (HPHT) wells, leads to cement mechanical failure caused by varies stresses, due to; (1) Pressure rise as result of gas production (2) Changes in mud weight following cement placement (3) Temperature changes. These stresses prepare the wellbore mechanically fail in different scenarios; (a) Tensile stresses at the casing-cement interface and the cement-rock interface will likely cause de-bonding and opening of fluid pathways at the interface. (b) Tensile stresses inside the cement or the rock can cause tensile fracturing if the stresses reach the tensile strength of the material. (c) Shear stresses inside the cement or the rock can cause shear fractures to form, which be enough to destroy the cement sheaths integrity (plastic deformation, cracking, and deboning). The resulting of these scenarios cause long-term gas migration, sustained annular pressure, hazardous rig, and lost revenue from production. Furthermore, operations like; Hydrocarbon production, Hydraulic fracturing and Perforating, Hydration of cement, Injection of fluid, Gas lift, Drilling resuming, Casings slips setting and testing, Acid treatments, Extracting blowout preventers (BOP) and Rig animating are the another reason for changing downhole pressure and temperature that could exert stress on the cement sheath damage [5–10].

To prevent cement sheath damage in HPHT wells, required that, the cement slurry had to be pumpable long enough to allow placement, have enough density to compensate for the underground formation pressure and thermal loads, desired compressive strength, which has a significant impact on the cement sheath durability and long-term integrity. The permeability should be low, so that, no fluid can pass through the cement. In addition, the cement slurry should be environmentally friendly and not harm underground formations. Since it, Ordinary Portland Cement (OPC) is the most commonly used cementing material in the extraction of petroleum and geothermal resources to seal the wellbore annulus between casing and formation. Thence mixing conditions for cement slurries and their impact on slurries properties are of great importance. Although the use of additives (particularly retarders) is widespread, the number of additives available for HPHT applications is limited. The homogeneity of additive concentration, quality, and quantity is critical in well slurries [10–14].

To avoid the limitation of using additives in HPHT and other non-conventional wells, the terms "Nanoscience" or "Nanotechnology" has used as cement reinforcement and modification in oil-gas industry. Nanomaterials provide high strength, large surface area, low density, high corrosion resistance, and interesting chemical-physical properties are potentially improving the performance and reliability of drilling – completion materials, drilling equipment, and surface facilities. The nano composite materials are more stable in (HTHP) environments. In cementitious materials, nanoparticles with high surface area, providing a high chemical reactivity, fill the voids between cement grains, and resulting denser material. These impacts are according to several simultaneous mechanisms contribute to the effect of nanoparticles on fresh and hardened cement properties; Due to their small size; fillers improve microstructure and packing density. Due to the "nucleation" effect, they can accelerate the hydration of cement. According to researchers, cement hydration Calcium Silicate Hydrate (C–S–H) diameter is approximately 10 nm. The formation of additional C–S–H has a chemical or pozzolanic effect, because of the reaction between the nanomaterials and calcium hydroxide $Ca(OH)_2$ (nanoparticles can react with calcium hydroxide, a by-product of cement hydration, to create extra C–S–H). If the cement-replacing powder particles are inert, there may be a dilution effect. Nanoparticles can also be hydrophobic, hydrophilic or amphiphilic [15–18].

One of the most important applications of nanomaterials in cementing operations is the using of nanoclay materials. Nano-clay improves the stiffness, strength, fatigue resistance, and thermal stability of materials. Because of its high aspect ratio, nano-clay has a larger interfacial area, which greatly improves its reinforcement properties.Nano-clay increased the elastic modulus of hybrid composites [19, 20]. Research results shown in the table 1, elucidated the effectiveness of nano clay on cement slurry for both construction and oil-gas industry.

In drilling fluid, Nano clays shown to be effective at modifying static yield stress by acting as inorganic rheology modifiers include yield stress and filtration loss. C. Vipulanandan et al. [21, 22] illustrated and studied the effect of temperature on rheology and electric resistivity for water base drilling mud, addition of nano clay in rang (0.6–1%) with the bentonite decreased the electrical resistivity and fluid loss of drilling mud with increasing bentonite content, nanoclay content and temperature, increased the yield point, plastic and apparent viscosity.

The motivation of this study summarizes (table 1) an overview behind the effect of pressure and temperature in HPHT wells on cementing behavior and it challenges. Then an overview of the use of nanoclay as additive to enhanced the durability of cement-based materials and its properties under these complicated condition.

Table 1
Nanoclay effectiveness on cement slurry for both construction side and oil industry

Nano-clay type	Addition rate % BWOC	Cement type	Curing time days	Effects	Ref.
Metakaolin (NMK)	6% + 0.02% CNT_S	OPC	28th	Enhanced compressive strength by 18% and enthalpy C–S–H	[23]
Metakaolin (NMK)	1%	OPC	28th	Amended pore frame and frost resistance of cement materials. Reduce porosity, mass and strength loss of cement slurry via freeze-thaw cycles.	[24]
Nano-clay	0.33%	OPC with fly ash	24th hours	Affect the instant solidity, Flocculation. Reduced pressure form-work in Self-Consolidating Concrete CSS.	[25]
Halloysite	3% and 2%	OPC with 5% silica fume	7th and 28th	Enhanced compressive strength up to 24%, reduce the flowability and permeability by 65% and 56% respectively	[26]
Montmorillonite	1%	OPC with 2.5% Hemp-Fabric	56th	Reinforcement the uplift density, flexural strength, fracture toughness and influence strength. Reduced porosity and water absorption and improved the thermal stability.	[27]
Montmorillonite	2%	OPC (class G)	28th with (37°, 50°, 60°, 80° and 90° C)	Improved rheological characterization and provided high shear stress, increased plastic viscosity and yield strength and enhanced the stability of cement slurry.	[28]
Montmorillonite	1%	OPC (class H)	24th hours, 7th and 28th day with (25, 55 and 85 °C)	Weight loss decreased to 1.03%, yield stress increased, Plastic viscosity increased by 13%, maximum shear stress increased by 15%, ultimate shear stress increased by 5% to 50%, the compressive strength increased by 43% and the density increased by 0.8%	[29]

RESULTS AND DISCUSSION

High pressure / High temperature Well Cementing Challenges

Deep Trek (US Department of Energy) defines an HPHT drilling operation as one in which the borehole static temperature (BHST) reaches 177° C (350 °F) and the pressure is in excess of 25,000 Psi. Drilling conditions will get harsher as the depth of the wells continues to rise, with temperatures reaching 315 °C (600 °F) and 40,000 Psi pressures [18]. In United Kingdom, the interpretation of HPHT wells definition is the bottomhole temperature utmost 300° F (149 °C) and porous formation is to be drill at a maximum pore pressure of 0.8 Psi/ft according to the Department of Trade and Industry. Norwegian Petroleum Directorate depicted HPHT well is one that has a pressure more than or equal to 690bar (10,000 Psi) and a temperature in excess of 150 °C (302 °F) [30].

HPHT wells present numerous economic, technical, operational, and HSE challenges. The majority of these issues related to material manufacturing characteristics and excessive loads. Research shows that the following list of parameters influenced in HPHT wells [31–36]:

1. High costs and budget, due to; harsh environments, specific required equipment, great cement and/or mud volumes, unscheduled events, long time rig operation, more fishing jobs, stuck pipe increased by 30% from conventional drilling, higher frequently kicks (2 times/well) and bigger Non-productive time (NPT) by 3 times from ordinary drilling.

2. The narrow margin between pore pressure and fracture gradient and sometimes it may not even exist present many challenges; over-pressured formations where kicks are easily taken, accurate modeling of drilling fluids, well control incident is between 100% and 200% with abnormal pressures.

3. Thermal effect, high temperature in HPHT wells can significantly influence wellbore stability and cause high reduction in yield strength of casing [hydrostatic wellbore pressure (inner pressure) acting on the inner walls of the casing, in addition to the increase in temperature]; thus, casing will undergo substantial thermal expansion. Depending on the rigidity of the rock, a 1 °F change in temperature causes 3–8 psi of tensile or compressive stress. In HPHT wells with a stress change of more than 1000 Psi, cooling or heating by 100–120 °F is possible.

4. Lost circulation as a result of bottomhole pressure and high equivalent circulating density (ECD).

5. In HPHT wells, static and/or dynamic barite sag is a common issue. This phenomenon is caused by a loss of circulation, torque and drag, ECD fluctuations, and other operations that require the mud to remain static for an extended period of time.

6. To avoid surge pressure in HPHT wells, it is critical to record the pressure required for gel breaking. If mud circulation resumed too quickly, circulation may be lost. In addition to the continuous circulation, keeping the casing at the bottom of the open hole at all times may completely prevent mud gelation.

7. Low cleaning efficiency and heavy solids content which is very critical issue because of long circulation times.

8. To push the limits of logging technologies, HPHT wells have required continuous improvement. Well logging equipment in these wells faces numerous challenges due to pressures and temperatures. Particularly when combined with the presence of H_2S gas.

9. Casing connections in HPHT wells must thoroughly investigated. Especially between the trapezoidal threads root and crest, Lubricants are currently blocking this phenomenon, but at high temperatures and pressures, the lubricant may skip within the helical path, causing a leak.

10. Casing wear, torque, and drag can all be significant issues in highly deviated and horizontal wells through highly compacted formations.

Quite evident, all these parameters have an impact by one way or more on cementing operation. O.A. Sanuade et al. [36], Fatemeh et al. [14], Al-Bagoury et al. [37] illustrated that, in HPHT conditions, with higher concentrations of high hydrocarbons (e.g., methane, propane, and ethane) pose significant challenges to the oil and gas industries. This is due to the fact, that these hydrocarbons are more volatile than liquid hydrocarbons. As a result, they can enter the micro-annuli, or cracks in the cement sheath. As a result, the pressure will change, which may jeopardize the wells safety. Predominantly, HPHT cementing requires effective additives. Filtration additives that also reduce gas migration risk and improve cement bonding are in great demand. As well as obtaining adequate zonal isolation with cement might be difficult at times. Mechanical failure, chemical assaults, durability concerns, prolonged casing pressure, shrinkage, and leakage are all challenges associated with well integrity.

In other hand, mud cake may cause a weak cement-formation link, compromising the integrity of well cement. To address this challenge, Sairam et al. [38] mentioned that, during cementing operations, it is critical to prepare the casing surface and the wellbore to accept cement slurry. Before cementing, a clean and water-wet casing surface is ticklish for ensuring perfect shear bond strength (SBS) and long-term wellbore integrity. Prior to cement application, spacer fluids are frequently circulated to clean the casing and wellbore surfaces and to assist minimize direct contact between cement and muds.

Al-Bagoury et al. [39], Jupe et al. [40] and Siwei et al. [41] studied the thermal effect on cement mortar. At temperatures, over 110 °C and pressures up to 51 Mpa (7400 Psi) a process known as "strength retrogression" occurs, causing the strength of calcium silicate cement quickly diminish owing to the metamorphosis of calcium silicate hydrate gel. An increase in cement permeability is caused by the crystallization of the Ca-rich phase into denser phases, such as α-C_2SH [Ca_2 ($HSiO_4$) OH] or hillebrandite [Ca_2 SiO_3 $(OH)_2$] which shrink, and subsequently the cement loses its integrity. The use of crystalline silica to reduce the CaO/SiO_2 (C/S) molar ratio in Portland cement to less than 1.5 gps (gallon per sack) recommended and effectively applied to minimize strength retrogression. The inclusion of silica flour (35–40% BWOC) ensures consistent compressive strength and low permeability at temperatures up to 250 °C, Fig. 1. Whereas Qin et al. [12] explained that, when the temperature exceeds 150 °C, 40% silica flour appears insufficient to mitigate strength retrogression, and several recent studies have recommended increasing the silica flour dosage (50–65% BWOC or more) at temperatures above 200 °C.

Eventually, Weideman et al. [42] demonstrated in figure 2 the possible leakage channels vicinity of the wellbore, rely upon circulation temperature, internal casing pressure, and cement hydrostatic pressure as operating conditions. Depending on their location, leaks classified as either primary or secondary. The activities and circumstances that occur during primary cementing cause main leakage channels, while secondary leakage paths occur after primary cementing completed. It is possible for fluid to seep into the wellbore or annulus via any of these leakage path-ways compromise the wellbore integrity. In certain cases, temperature variations during cementing operations might result in fluid loss, formation cracks, or formation fluid influxes in the near term. A minor fluid pressure modification may have a long-term impact on the wellbore's ability to handle future loads and stresses, resulting in a significantly more robust wellbore.

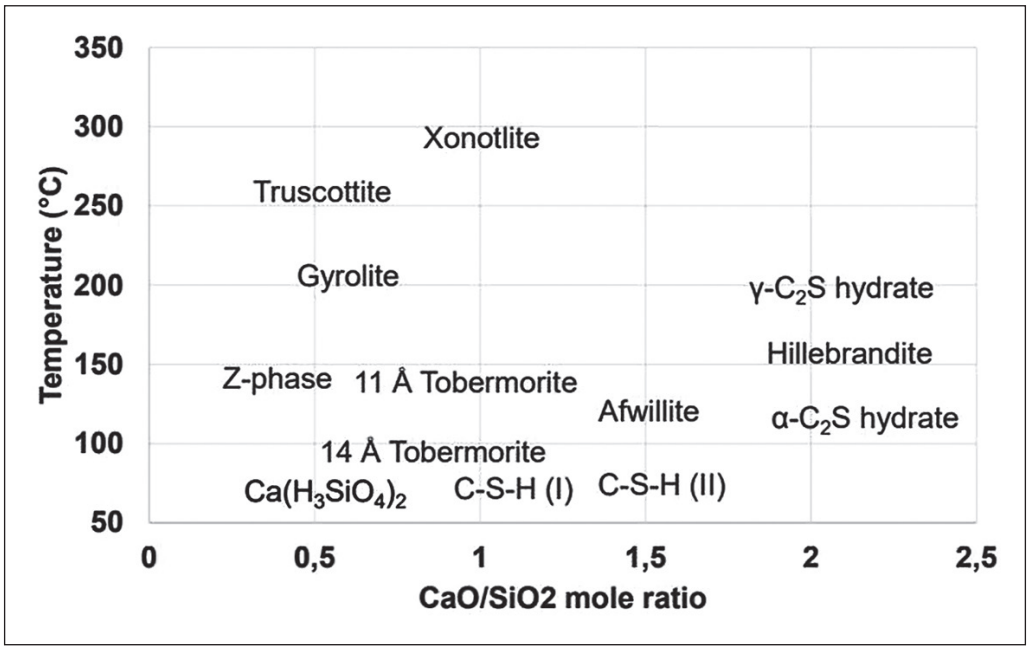


Fig. 1. **Portland cement/Calcium silicate phases as a function of temperature [39]**

Nanoclay Particles Modification Additives in HPHT Wells

Nanoclay Structure

Nano-clay is a pozzolanic material used to improve cement properties. Comprises of eight – layered (octahedral) design of alumina (AlO_6) embedded between four layers (tetrahedral) of silicon (SiO_2) known as (Platelets structure). The average dimensions are 1 nm thick and 70–150 nm wide [43, 44]. Classified in three ratios; First 1:1 ratio, one octahedral and one tetrahedral layer are platelet together by Van Der Waals attractive forces and hydrogen bonds such as in Halloysite and Kaolinite. Water cannot permeate between the layers due to the strength of the hydrogen bond; hence, kaolinite is normally non-swelling in water. The outer surface of the halloysite nanotubes resembles SiO_2, while the inner cylinder core resembles Al_2O_3, which may improve the cement matrix [26, 45].

Second ratio is 2:1; two plates of tetrahedral sandwiching in one octahedral plate such as Sepiolite and Montmorillonite. Montmorillonite is a crystalline hydrous phyllosilicate with a permanent negative charge that balanced by interlayer exchangeable inorganic cations (Na^+, Ca^{+2}). When water molecules penetrate and ingest water molecules, the outer layers of montmorillonite become swollen, loosely held together by weak Van Der Waals forces. As a result, before be employed in cement-based mixtures containing water, nanosized montmorillonite is commonly chemically treated to become hydrophobic by cation exchange. Third, 2:1:1 attribution (chlorite), which not estimated as clay fig 3. Clays and clay minerals (allophane, kaolinite, and montmorillonite) have found applications in many fields due to their abundance (in soils and sediments), low cost, and environmentally friendly nature [45–48].

Nanoclay effect in HPHT wells

Cementitious operations represent the barrier to meet the different conditions of wells such as pressure, temperature, liquids or gases flowing. When crossing the temperature barrier 110 °C, the hydration phase of Portland cement loses a significant amount of compression resistance, which caused decrease of the compressive strength over time and increased permeability [49]. C–S–H gel and Portlandite (CH) crystals, which chemically interact with each other when heated, are the primary sources of compressive strength in cement paste. The properties of cement paste after heat treatment are primarily affected by changes in water content, as well as mineral decomposition and fusion. at temperatures above 250 °C, most of the hydrate bonded water containing Al_2O_3 and Fe_2O_3 is lost, along with approximately 20% of the bonded water in the C–S–H gel, compressive and flexural strengths decrease appreciably [50, 51]. To address this challenge, clay nanoparticles have the endurance to mitigate this issue notably. Nanoclay can used to create an internal water reservoir. This is due to nanoclay ability to retain water. This provides internal water for more hydration, enhancing autogenous healing [36].

In view of this approach, Researchers agreed that Nanoclay has the ability to improve cement resistance to carbonation in geologic carbon storage (GCS) appli-

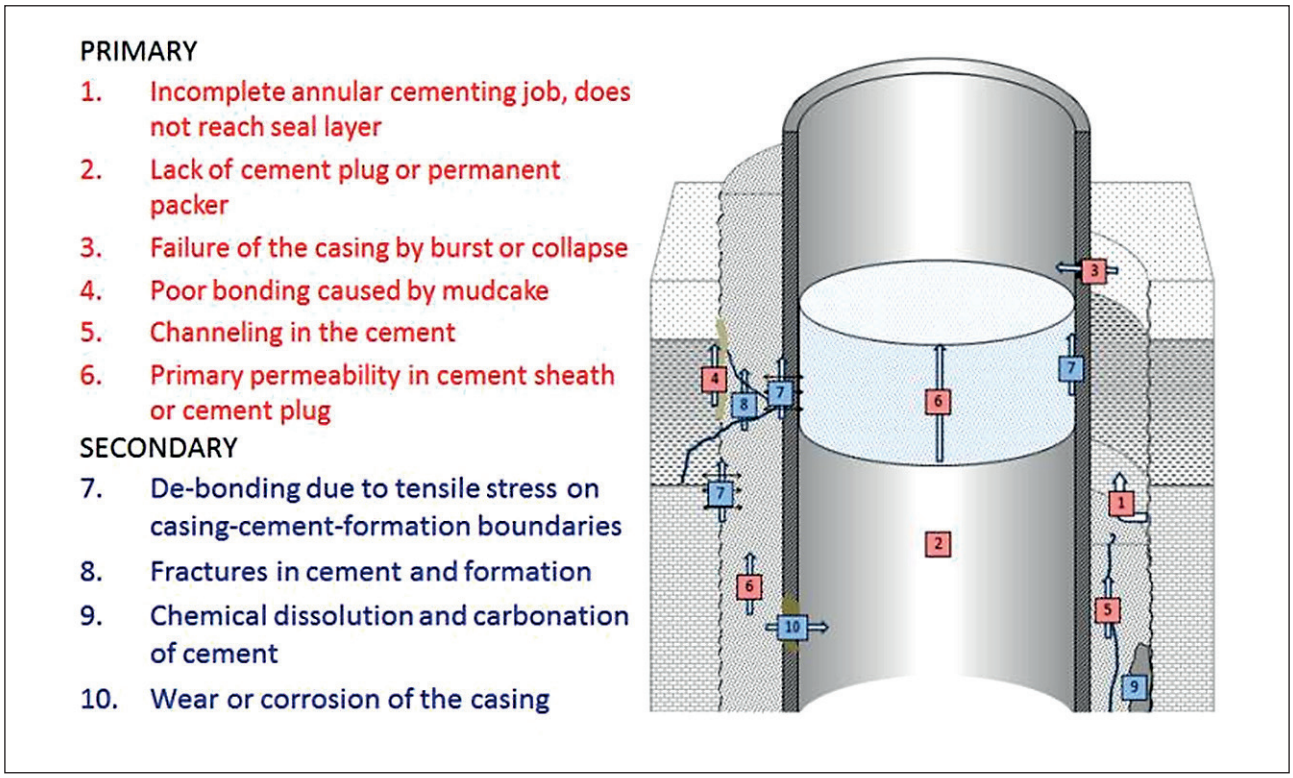


Fig. 2. **Wellbore leakage route [42]**

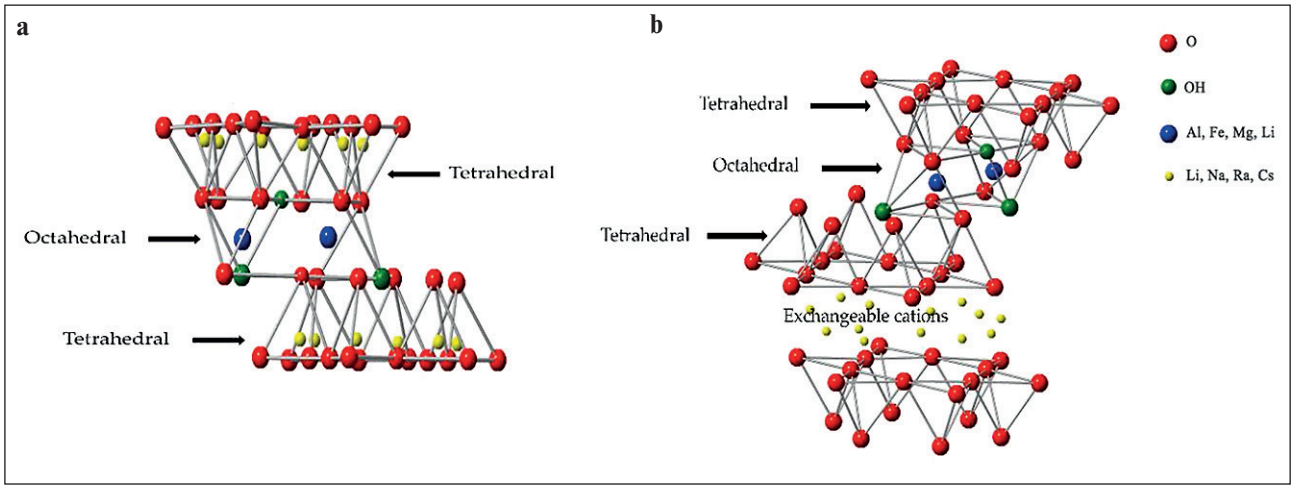


Fig. 3. **Clay mineral crystal structures:** (a) Halloysite 1:1 ratio; (b) Montmorillonite 2:1 ratio [48]

cations such as CO_2 migration to other formations and defilement groundwater. This ability approved through the laboratory work by Elkatatny et al. [52–54]. They noted that, 1% montmorillonite with OPC (class G) and 0.5 M (NaCl) submerged in CO_2 saturated brine for 5, 10, 20, 30 days (carbonation time) under 95 °C, 130 °C and 10 Mpa (1450 Psi) conditions, decreased the decline in compressive and tensile strength, then, increased by decrease the carbonation depth inside the cement sheath. The mechanism of nanoclay to improve carbonation resistance confirmed a decrease in Portlandite (CH) content and cement permeability, followed by an increase in the most thermodynamically stable calcium silicate hydrates (C–S–H) for the sample containing 1% NC. Fig 4

The use of nanoclay in high concentrations will result in nanoparticle agglomeration in the mixes. Because of these aggregations, weak zones form, which, prevents homogeneous hydrate formations from forming and drastically reduces cement strength retrogression resistance at high temperatures. Particularly in wells subjected to

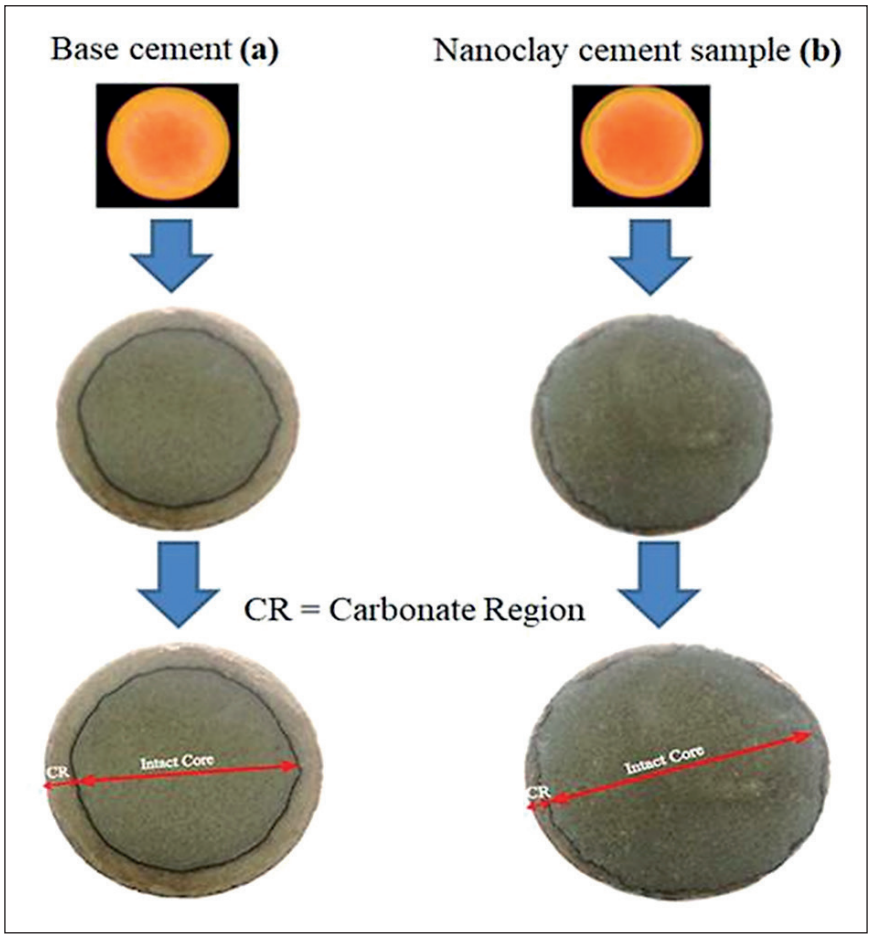


Fig. 4. **Nanoclay decrease the carbonation region outward in the cement samples:** (a) Cement sample with 0% nanoclay; (b) Cement sample with 1% nanoclay [52]

steam injection for enhanced oil recovery (EOR) applications, because the injected steam can reduce oil viscosity, increasing mobility and, ultimately, oil production. This was the subject of the two papers presented by Mahmoud et al. [55, 56]. Pointed out, through six cement samples (4 samples incorporating 1, 2, 3, and 4% BWOC of nanoclay with 35% BWOC silica flour, one sample cement with 35% silica flour and last sample without nanoclay and silica flour) for (7 and 28 days) curing under the (38 °C and 300 °C) temperature. The outcomes uncovered that the utilization of nanoclay (up to 3% BWOC) can forestall the oil well cement disintegration under amazingly high temperature conditions. Fusing over (3% BWOC) of nanoclay seriously harmed the concrete lattice microstructure because of the agglomeration of the nanoparticles. Consolidation of nanoclay particles expanded all the concrete slurry rheological properties. The microscope images confirmed that, nanoclay with (⩽ 3% BWOC) improved to fill cement matrix pore space, while with (⩾ 3% BWOC) affected on the cement structure by increasing the concentration of the pore space and increase in the permeability (Fig 5).

Nanoclay has the power for early developing the compressive strength and makes it robust. Cement rheology affected with addition of clay nanoparticles especially plastic viscosity PV (high PV made the cement ability more suitable to mud displacement), yield point YP (cement pumping become more sufficient with high YP) and Gel strength (a measure of the attractive forces between particles that cause gelation when flow is interrupted). It also describes the force required to restart circulation after it stopped). Researchers proved that, addition of nanoclay in amount (1–3% BWOC) enhanced the compressive strength to the value that, sufficient enough to support the steel casing prior to resuming the drilling operation under pressure 3000 Psi and temperature 140 °C. At the same conditions plastic viscosity, yield point and gel strength increased with nanoclay [57]. Table 2 and 3

It showed that, nanoclay particles have the ability to reduce fluid loss and prevent breakthrough for a longer period by blocking the pores in cement slurry at comparing with calcined clay. Nevertheless, in case of compressive Strength, plastic viscosity and yield points calcined clay more effective if compared with nanoclay. This approved

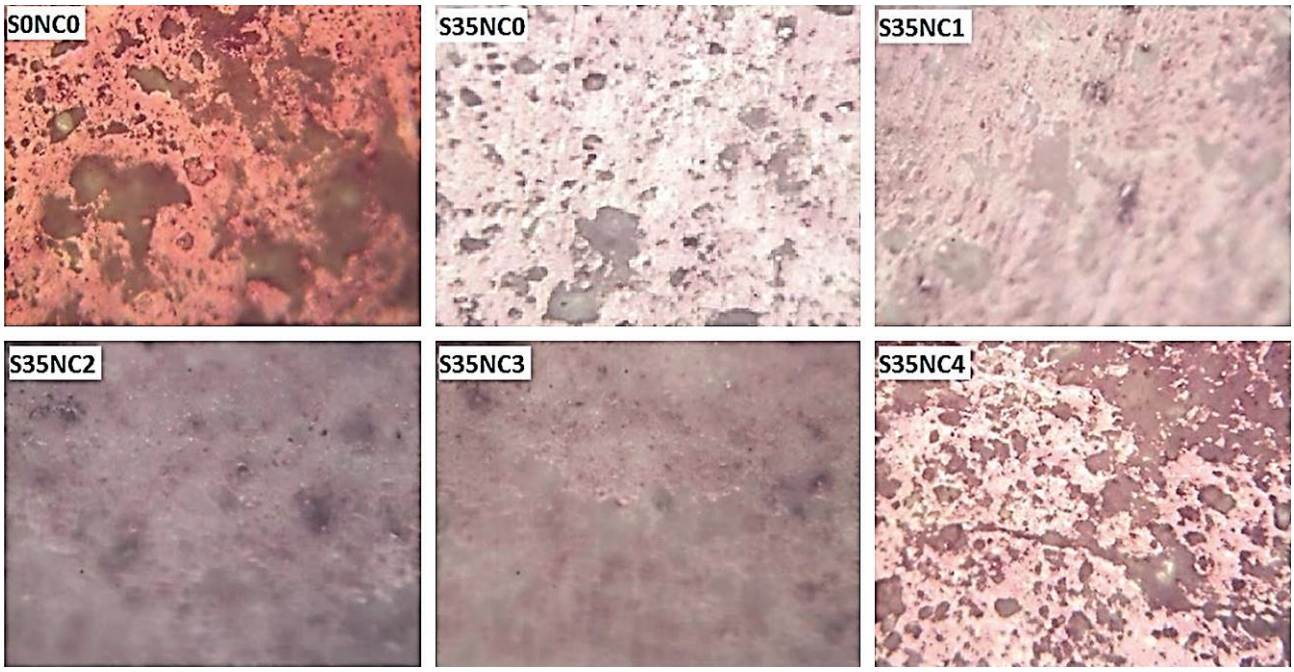


Fig. 5. **Optical microscopy images of the cement samples exposed to 300 °C.** Where S is Silica Flour, NC is NanoClay [56]

Table 2
Cement rheology admixed with nanoclay at (3000 Psi and 140 °C)

Properties	Glass G	Base Mix	1% NC	2% NC	3% NC
Plastic Viscosity (cp)	32.2	131.1	205.5	229	244.6
Yield Point ($Ib_f/100ft^2$	16.4	9.6	9.4	12.6	16.4

Table 3
Gel strengths for cement admixed with nanoclay

Gel Strength $Ib_f/100ft^2$	Glass G	Base Mix	1% NC	2% NC	3% NC
10 – Sec	7	9	9.5	10	13
10 – Min	20	27	27	29	35

in research paper introduced by M. Murtaza et al. [58]. 2% calcined clay impart the higher plastic viscosity and yield points. Calcined clay had a higher compressive strength after 5 days of curing under high-pressure high-temperature conditions than nanoclay and class G cement mixes. Fig 6.

CONCLUSION

This review presented the summarized and highlighted of HPHT well cementing challenges along with nanoclay influencing under these conditions. HPHT wells display numerous economic, technical, operational, and HSE challenges such as pressure, temperature, loss of circulation, high equivalent circulating density (ECD), low cleaning efficiency, logging tools, and casing wear. It known that, all these parameters have an impact by one way or more on cementing operation failure. Thermal effect causes strength retrogression for the slurry when crossing the temperature barrier 110° C, the hydration phase of Portland cement loses a significant amount of compression resistance by changes in water content, which caused decrease of compressive strength over time and increased permeability. While the narrow margin between the pore pressure and the fracture gradient reason for abnormal pressures and introduce a different Tensile stresses at the casing-cement and the cement-rock interface.

According to the researchers articles, clay nanoparticles have the endurance to mitigate the issue of thermal and pressure effect in HPHT wells notably. Nanoclay can used to create an internal water reservoir. This is due to nanoclay ability to retain water, which provides internal water for more hydration, enhancing autogenous heal-

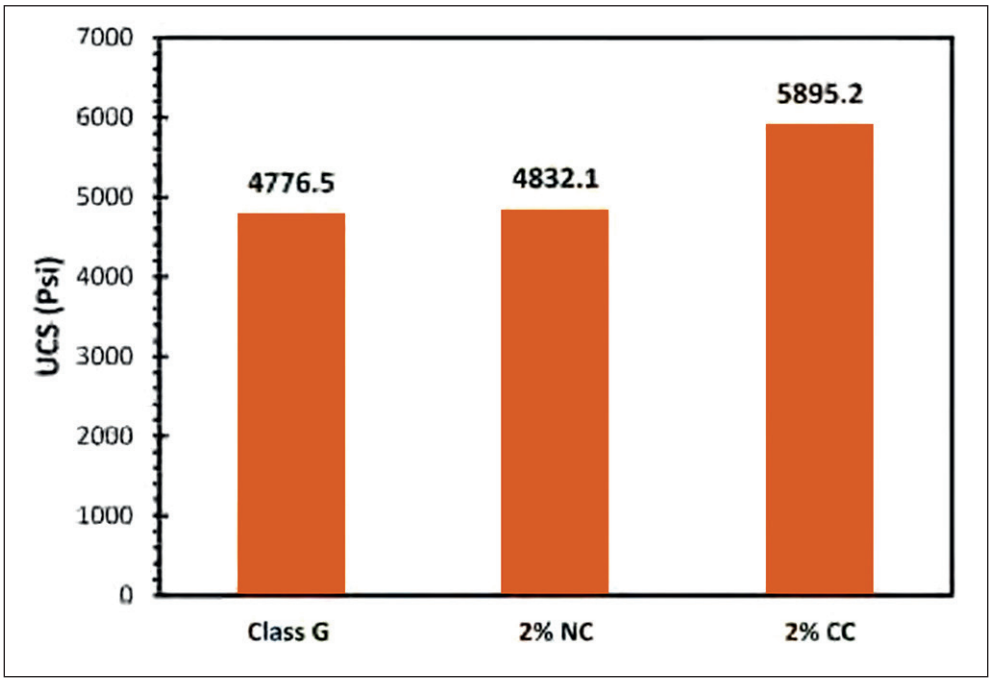


Fig. 6. **Uniaxial Compressive Strength results of calcined clay (CC) and nanoclay (NC) based cement slurries cured for 5 days**

ing, and encouraging in upgrading mechanical properties (nanoclay has the power for early developing the compressive strength and makes it robust) and rheological properties especially (plastic viscosity, yield point, and Gel strength) for cement slurry. Furthermore, nanoclay has the ability to improve cement resistance to carbonation in geologic carbon storage (GCS) applications such as CO_2 migration to other formations and defilement groundwater. It can also act as a plasticizer due to the presence of silicon in its chemical composition. In addition, have the ability to reduce fluid loss and prevent breakthrough time for a longer period by blocking the pores in cement slurry.

Generally, HPHT wells continue to present numerous difficult challenges and hazards that have not addressed by conventional drilling methods. The constant debate is about the critical need for new methodologies and remarkable advancements in the tools and equipment used in these harsh environments. Even with the use of nanomaterials, it is difficult to determine the optimum amount of nanoparticles to use as a rule in these environments, but it almost universally agreed that small amounts must use. All of the methodologies developed to date for HPHT wells are unable to solve the complex equation of cost, safety, and performance.

REFERENCES

1. Pubudu Gamage, Jay Deville (2013, February). Self-Degrading Gel for Downhole Applications in High Temperature Reservoirs. American Association of Drilling Engineers (AADE) National Technical Conference and Exhibition, Oklahoma; 2013. AADE-13-FTCE-13.

2. Wade Wise, William Gusler, Nels Hansen, Brian Teutsch, Dominic Thomas (2010, April). HP/HT Well: Fluid Selection, Planning and Lessons Learned. American Association of Drilling Engineers (AADE) Fluids Conference and Exhibition, Houston, Texas; 2010. AADE-10-DF-HO-38.

3. Mohamed Al-Bagoury, Martin Urraca, Tarek Fattah, Ben Wang (2019, April). Micronized Weighting Agents for Ultra-High-Density Oil Well Cementing. American Association of Drilling Engineers (AADE) National Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado; 2009. AADE-19-NTCE-027.

4. Mojtaba Labibzadeh, Behzad Zahabizadeh, Amin Khajehdezfuly (2010, January). Early-age compressive strength assessment of oil well class G cement due to borehole pressure and temperature changes. Journal of American Science. 2010; 6(7).

5. Phillip D. McElroy, Hossein Emadi, Marshall C. Watson, Habib K. Menouar (2020, April). Improving Cement Wellbore Integrity with Fiber Hybridization: Based on Response Surface Methodology. American Association of Drilling Engineers (AADE) Fluids Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas; 2020. AADE-20-FTCE-SPP-09.

6. A.S. Al-Suwaidi, A. Abou Soliman, K. Jammeli, M. Arif, B. Elatrache, T. Fattah, M. Agnani, E. Voon (2008, November). A New Cement Sealant System for Long-Term Zonal Isolation for Khuff Gas Wells in Abu Dhabi. Society of Petroleum Engineers., Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, Abu Dhabi; 2008. SPE 117116.

7. K. Ravi, M. Bosma, O. Gastebled (2002, February). Improve the Economics of Oil and Gas Wells by Reducing the Risk of Cement Failure. Society of Petroleum Engineers, IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, Texas; 2002. IADC/SPE 74497.

8. Runar Nygaard, Saeed Salehi, Benjamin Weideman (2012, April). Cement Failure and Potential Wellbore Leakage Induced by Injection Loads. American Association of Drilling Engineers (AADE) Fluids Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas 2012; AADE-12-FTCE-35.

9. Kris Ravi, David E. McMechan, B.R. Reddy, Ron Crook (2004, June). A Comparative Study of Mechanical Properties of Density- Reduced Cement Compositions. Society of Petroleum Engineers; 2004. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston., SPE 90068.

10. Joseph Huwel P.E., Faustino Villarreal, Russel Roberts (2014, April). Cement Compressive Strength Development Drastically Affected by Testing Procedure. American Association of Drilling Engineers (AADE) Fluids Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas; 2014. AADE-14-FTCE-22.

11. M. K. Rahman, W. A. Khan, M. A. Mahmoud (2016, March). MWCNT for Enhancing Mechanical and Thixotropic Properties of Cement for HPHT Applications. Offshore Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia; 2016. OTC-26465-MS.

12. Jiankun Qin, Xueyu Pang, Guodong Cheng, Yuhuan Bu, Huajie Liu (2021, October). Influences of different admixtures on the properties of oil well cement systems at HPHT conditions. Elsevier, Cement and Concrete Composites. 2021; 123:104202. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104202

13. M.A. Shahri, J.J. Schubert, M. Amani (2005, November). Detecting and Modeling Cement Failure in High-Pressure/High-Temperature (HP/HT) Wells, Using Finite Element Method (FEM). International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar; 2005. IPTC 10961.

14. Fatemeh K. Saleh, Catalin Teodoriu (2017, February). The mechanism of mixing and mixing energy for oil and gas wells cement slurries: A literature review and benchmarking of the findings. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2017; 38: 388-401. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.12.017

15. Jiang Yang, Sixue Ji, Ran Li, Wenlong Qin, Yongjun Lu (2015, June). Advances of nanotechnologies in oil and gas industries. Energy Exploration and Exploitation. 2015; 33 (5): 639–657.

16. C. Vipulanandan, A. Mohammed (2015, November). Smart cement modified with iron oxide nanoparticles to enhance the piezoresistive behavior and compressive strength for oil well applications. Smart Materials and Structures. IOPscience. 2015; 24 (12): 125020. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/24/12/125020

17. Ines Dejaeghere, Mohammed Sonebi, Geert De Schutter (2019, October). Influence of nano-clay on rheology, fresh properties, heat of hydration and strength of cement-based mortars. Elsevier. Construction and Building Materials. 2019; 222: 73-85. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.111

18. Sushant Agarwal, Phuoc Tran, Yee Soong, Donald Martello, Rakesh K. Gupta (2011, April). Flow Behavior of Nanoparticle Stabilized Drilling Fluids and Effect of High Temperature Aging. American Association of Drilling Engineers (AADE) National Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas,. AADE-11-NTCE-3.

19. Muhammad Hasibul Hasan, Md. Sazib Mollik (2015, November). Mechanical Performance of Montmorillonite Dispersed Jute Reinforced Composite. Advanced materials and properties. International Conference on Material Science and Engineering Technology (ICMSET). 2015; 30: 01007. https://doi.org/10.1051/matecconf/20153001007

20. Hugo Varela, Gonzalo Barluenga, Irene Palomar, Alberto Sepulcre (2021, September). Synergies on rheology and structural build-up of fresh cement pastes with nanoclays, nanosilica and viscosity modifying admixtures. Elsevier. Construction and Building Materials. 2021; 308: 125097. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125097

21. Cumaraswamy Vipulanandan, Ahmed Mohammed (2016, April). Nanoclay Modified Drilling Muds for HPHT Applications. American Association of Drilling Engineers (AADE) Fluids Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas; 2016. AADE-16-FTCE-85.

22. C. Vipulanandan, A. Mohammed (2018, May). Fluid Loss Control in Smart Bentonite Drilling Mud Modified with Nanoclay and Quantified with Vipulanandan Fluid Loss Model. Offshore Technology Conference, Houston, Texas; 2018. OTC-28947-MS.

23. M.S. Morsy, S.H. Alsayed, M. Aqel (2011, January). Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. Elsevier. Construction and Building Materials. 2011; 25(1): 145-149. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.046

24. S. Zhang, Y. Fan, N. Li. Pore structure and freezing resistance of nanoclay modified cement based materials. Materials Research Innovations. 2014; 18 (sup 2). https://doi.org/10.1179/1432891714Z.000000000434

25. Shiho Kawashima, Pengkun Hou, David J. Corr, Surendra P. Shah (2013, February). Modification of cement-based materials with nanoparticles. Elsevier. Cement and Concrete Composites. 2013; 36: 8-15. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.012

26. A. Hakamy, F. U. A. Shaikh, I. M. Low (2013, November). Thermal and mechanical properties of hemp fabric-reinforced nanoclay–cement nanocomposites. Springer. Journal of Materials Science. 2013; 49: 1684–1694. https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-013-7853-0

27. Zeeshan Tariq, Mobeen Murtaza, Mohamed Mahmoud (2020, July). Development of New Rheological Models for Class G Cement with Nanoclay as an Additive Using Machine Learning Techniques. American Chemical Society. ACS Publications. 2020; 5 (28): 17646–17657. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02122

28. Ahmed S. Mohammed (2018, September). Vipulanandan model for the rheological properties with ultimate shear stress of oil well cement modified with nanoclay. Elsevier. Egyptian Journal of Petroleum. 2018; 27(3): 335-347. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.05.007

29. Paul Fredericks, Ossama Sehsah, Fernando Gallo, Corrado Lupo. Practical Aspects and Value of Automated MPD in HPHT Wells. American Association of Drilling Engineers (AADE) National Technical Conference and Exhibition. New Orleans. Louisiana; 2009. AADE 2009NTCE-04-04.

30. Amr Radwan, Moji Karimi (2011, October). Feasibility Study of Casing Drilling Application in HPHT Environments; A Review of Challenges, Benefits, and Limitations. SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition, Muscat, Oman; 2011. SPE/IADC 148433.

31. H. Rabiaah Well Engineering and Construction Handbook; 2010.

32. Mohammed Reza Amighi, Khalil Shahbazi (2010, January). Effective Ways to Avoid Barite Sag and Technologies to Predict Sag in HPHT and Deviated Wells. SPE Deep Gas Conference and Exhibition, Manama, Bahrain; 2010. SPE 132015.

33. Aberdeen Drilling Schools and Well Control Training Center. High Pressure High Bottom Hole Temperature. https://www.aberdeendrilling.com/

34. Tom Proehl, Fred Sabins (2006, June). Drilling and Completion Gaps for HPHT Wells in Deep Water Final Report. U.S. Department of the Interior Minerals Management Service Offshore Minerals Management Technology Assessment and Research Program. Deep Star, 2006; CTR 7501.

35. Oluseun A. Sanuade, Salaheldin Elkatatny (2018, April). Cement Failure Modeling for High Pressure High Temperature Wells: Case Studies. SPE Annual Technical Symposium and Exhibition, Dammam, Saudi Arabia; 2018; SPE-192232- MS.

36. Mohamed Al-Bagoury (2018, April). Micro-composite as a Fluid Loss Additive for Oil Well Cementing. American Association of Drilling Engineers (AADE) Fluids Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas; 2018. AADE-18-FTCE-065.

37. Venkata Gopala Rao Palla, Abhimanyu Deshpande (2014, April). Is the Wellbore Prepared "Enough" for Cementing? Finding Answers using Electrochemical Impedance Spectroscopy. American Association of Drilling Engineers (AADE) Fluids Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas; 2014. AADE-14-FTCE-40.

38. Mohamed Al-Bagoury, Philippe Revil, Atle Kastad (2016, April). Silica Dispersion for HT Oil Well Cement. American Association of Drilling Engineers (AADE) Fluids Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas; 2016. AADE-16-FTCE-57.

39. Andrew C. Jupe, Angus P. Wilkinson, Karen Luke, Gary P. Funkhouser (2008, May). Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica. Elsevier. Cement and Concrete Research. 2008; 38 (5): 660-666. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.004

40. Siwei Ma, Shiho Kawashima (2019, August). A rheological approach to study the early-age hydration of oil well cement: Effect of temperature, pressure and nanoclay., Elsevier, Construction and Building Materials. 2019; 215:119-127. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.177

41. Benjamin Weideman, Runar Nygaard (2014, April). How Cement Operations affect your Cement Sheath Short- and Long-Term Integrity. American Association of Drilling Engineers (AADE) Fluids Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas; 2014. AADE-14-FTCE-20.

42. Gajanan Bhat, Raghavendra R. Hegde, M.G. Kamath, Bhushan Deshpande (2008, September). Nanoclay Reinforced Fibers and Nonwovens. Journal of Engineered Fibers and Fabrics. 2008; 3 (3). https://doi.org/10.1177/155892500800300303

43. Antonella D Alessandro, Annibale Luigi Materazzi, Filippo Ubertini. Nanotechnology in Cement-Based Construction. Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd.; 2020. https://www.jennystanford.com/

44. Shiho Kawashima, Kejin Wang, Raissa Douglas Ferron, Jae Hong Kim, Nathan Tregger, Surendra Shah (2021, September). A review of the effect of nanoclays on the fresh and hardened properties of cement based materials. Elsevier. Cement and Concrete Research. 2021; 147: 106502. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106502

45. M. Calabi Floody, B. K. G. Theng, P. Reyes, M. L. Mora (2009, June). Natural nanoclays: applications and future trends – a Chilean perspective. The Mineralogical Society. Clay Minerals. 2009; 44 (2): 161–176. https://doi.org/10.1180/claymin.2009.044.2.161

46. Mohammad Jawaid, Abou el Kacem Qaiss, Rachid Bouhfid. Nanoclay Reinforced Polymer Composites Nanocomposites and Bionanocomposites. Springer Science and Business Media Singapore. Pte Ltd.; 2016.

47. Feng Guo, Saman Aryana, Yinghui Han, Yunpeng Jiao (2018, September). A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites. MDPI. Applied Sciences. Appl. Sci. 2918; 8(9): 1696. https://doi.org/10.3390/app8091696

48. U. T. Bezerra, A. E. Martinelli, D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, V. G. Oliveira (2011, June). The strength retrogression of special class Portland oilwell cement. Ceramica. 2011; 57 (342): 150-154. https://www.researchgate.net/publication/262595843

49. M.S. Morsy, Y.A. Al-Salloum, H. Abbas, S.H. Alsayed (2012, October). Behavior of blended cement mortars containing nano- metakaolin at elevated temperatures. Elsevier. Construction and Building Materials. 2012; 35: 900-905. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.099

50. Wei-Chien Wang (2017, August). Compressive strength and thermal conductivity of concrete with nanoclay under Various High- Temperatures. Elsevier. Construction and Building Materials. 2017; 147: 305-311. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.141

51. Ahmed Abdulhamid Mahmoud, Salaheldin Elkatatny (2019, August). Mitigating CO2 reaction with hydrated oil well cement under geologic carbon sequestration using nanoclay particles. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2018; 68. (102902). https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.102902

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

A.Y. Abusal Yousef – Assistant, Department «Oil and Gas Well Drilling», Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, yousef-abusal@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-3550-6384

Ali I. M. Mohammedameen – Postgraduate student, Department «Oil and Gas Well Drilling», Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, alimestudent@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-0760-599X

Rustem A. Ismakov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of «Oil and Gas Well Drilling», Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, ismakovrustem@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7544-922X

Elmira D. Muftakhova – senior lecturer of "Fire and Industrial Safety", Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, il.elmira@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-6551-5286

Artur R. Yahin – Cand. Sci. (Eng.), Assistant professor, Department «Oil and Gas Well Drilling», Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, 9406622@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3748-0098

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

A.Y. Abusal Yousef – writing the original text; heterogeneity analysis and elaboration.

Ali I. M. Mohammedameen – scientific editing of the text; research concept.

Rustem A. Ismakov – scientific guidance, final conclusions.

Elmira D. Muftakhova – analysis of literature and previous studies; finalization of the text.

Artur R. Yahin – analysis of literature and previous studies; finalization of the text.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 07.10.2024; approved after reviewing 06.12.2024; accepted for publication 10.12.2024.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Научная статья
УДК 69.001.5
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-555-566

CC BY 4.0

Применение нанотехнологий при цементировании нефтяных скважин – обзор проблем, связанных с цементированием скважин в осложненных условиях

А.Ю. Абусал Юсеф*, Али Ибрахим Мухмамедамин, Рустэм Адипович Исмаков, Эльмира Дамировна Муфтахова, Артур Рамилевич Яхин
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
* Автор, ответственный за переписку: e-mail: yousef-abusal@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. В последние годы в нефтегазовой отрасли и эненргетике стало уделяться внимание нанотехнологиям как эффективному средству улучшения показателей бурения и увеличения производительности скважин, особенно в осложненных условиях, таких как сверхглубокие, геотермальные, наклонные и горизонтальные скважины, зоны высоких давлений/температуры (ВДВТ). В таких условиях возникает множество экономических, технических и эксплуатационных проблем, а также проблем в области охраны труда. Они требуют решения. В частности, операции по цементированию в сложных условиях играют важную роль, поскольку цементная оболочка служит барьером, отвечающим различным условиям эксплуатации скважины, включая давление, температуру и поток жидкостей или газов. Считается, что использование нанотехнологий позволит улучшить свойства цемента и его эксплуатационные характеристики в сложных условиях. **Методы и материалы.** В исследовании представлен анализ влияния давления и температуры на поведение и сложность операций цементирования в скважинах с высоким давлением. Представлены аналитические показатели основных характеристик наноглины (структурные и механические) и ее влияние на долговечность и прочность цементного раствора при строительстве скважин. **Результаты и обсуждения.** Результаты исследования позволяют сделать вывод о широком использовании наноглины в качестве добавки для повышения долговечности и свойств материалов на основе цемента в сложных условиях. Заключение. Результаты проведенного исследования представляют ценную информацию исследователям, инженерам и практикам в области цементирования нефтяных и газовых скважин, особенно при решении проблем, связанных с обеспечением наиболее выгодных условий эксплуатации скважин с длительным применением более прочного цементного камня.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: скважины с высоким давлением и температурой; портландцемент; нанотехнологии; наноглина; реологические характеристики.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2022-297 в рамках программы создания и развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:
Абусал Юсеф А.Ю., Мухмамедамин А. И., Исмаков Р.А., Муфтахова Э.Д., Яхин А.Р. Применение нанотехнологий при цементировании нефтяных скважин – обзор проблем, связанных с цементированием скважин в осложненных условиях // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 6. С. 555–566. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-555-566. – EDN: REARCK.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы разведки и добычи углеводородов перемещаются в ранее неисследованные, опасные и удаленные от инфраструктуры регионы из-за сокращения геологических подтвержденных запасов. В качестве примера рассмотрим условия, подобные тем, которые встречаются на сверхглубоких и неглубоких газовых месторождениях, в наклонных и горизонтальных скважинах, геотермальных зонах и зонах с высоким давлением/высокой температурой (ВДВТ). Строительство и освоение скважин такого типа сопряжено с уникальными трудностями, которые в большинстве случаев не наблюдаются при

© Абусал Юсеф А.Ю., Мухмамедамин А. И., Исмаков Р.А., Муфтахова Э.Д., Яхин А.Р., 2024

обычных операциях бурения. В результате дополнительные меры, принятые на этапе планирования, могут помочь решить некоторые ключевые проблемы, возникающие при бурении [1–3].

Основными проблемами при строительстве нетрадиционных скважин являются спуск обсадных колонн и цементирование. Успешное выполнение этих этапов значительно влияет на долговечность и эффективность добычи из скважины. Обсадная колонна защищает ствол скважины во время эксплуатации, а затрубное пространство между колонной и породой должно быть заполнено цементной смесью. Это позволяет предотвратить перемещение флюида между пластами и обеспечить зональную изоляцию.

Операции по цементированию также должны обеспечивать надежную защиту от ударных нагрузок и коррозии обсадной колонны [4]. Изменения внутрискважинных условий приводят к механо-химическому разрушению цемента, вызванному различными напряжениями из-за повышения давления в результате добычи газа, изменения объема бурового раствора после схватывания цемента и колебаний температуры. Эти напряжения могут привести к разрушению ствола скважины с различными сценариями, включая разрыв адгезионных соединений, появление каналов для движения флюида и образование трещин сдвига. Все эти сценарии приводят к миграции газа и жидкостей, постоянному давлению в кольцевом пространстве, опасной работе буровой установки и потере дохода от добычи [5–10].

Для предотвращения повреждения цементного камня в скважинах требуется, чтобы цементный раствор мог прокачиваться достаточно долго для его равномерного распределения, имел достаточную плотность для компенсации давления подземного пласта и тепловых нагрузок, требуемую прочность на сжатие, что оказывает значительное влияние на долговечность цемента и его долговременную целостность. Проницаемость должна быть низкой, чтобы жидкость не могла проходить через цемент. Кроме того, цементный раствор должен быть экологически чистым и не наносить вреда подземным водам.

Обычный портландцемент является наиболее часто используемым цементирующим материалом при добыче нефти и газа для герметизации затрубного пространства скважины между обсадной колонной и горными породами, составляющими стенки ствола. Условия приготовления и состав цементных растворов, их влияние на свойства имеют большое значение. Несмотря на широкое применение добавок, количество добавок, доступных для применения в системах ВДВТ, ограничено [10–14], но в последние годы активно начали применяться наноматериалы. Они обладают высокой прочностью, большой площадью поверхности, низкой плотностью, высокой коррозионной стойкостью и интересными химико-физическими свойствами, которые потенциально улучшают надежность материалов, применяемых в скважинах, буровом оборудовании и наземных сооружениях.

Нанокомпозитные материалы более стабильны в средах ВДВТ. В цементных материалах наночастицы с большей площадью поверхности обеспечивают высокую химическую активность, заполняют пустоты между зернами цемента, в результате чего материал получается более плотным. Эти воздействия обусловлены несколькими одновременными механизмами, способствующими влиянию наночастиц на свойства цементного раствора и камня:

Из-за небольшого размера наполнители улучшают микроструктуру и плотность укладки.

Из-за эффекта «зародышеобразования» они могут ускорить гидратацию цемента. Так, по данным исследователей, диаметр гидрата силиката кальция при гидратации цемента (C–S–H) составляет приблизительно 10 нм.

Образование дополнительного C–S–H имеет химический или пуццолановый эффект из-за реакции между наноматериалами и гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$ (наночастицы могут вступать в реакцию с гидроксидом кальция, побочным продуктом гидратации цемента, с образованием дополнительного C–S–H).

Если частицы порошка, заменяющего цемент, инертны, может наблюдаться эффект разбавления.

Наночастицы также могут быть гидрофобными, гидрофильными [15–18].

Одним из наиболее важных применений наноматериалов при цементировании является использование наноглинистых материалов. Наноглина повышает жесткость, прочность, усталостное сопротивление и термическую стабильность материалов. Благодаря высокому соотношению сторон наноглина имеет большую площадь поверхности раздела, что значительно улучшает ее армирующие свойства. Наноглина повышает модуль упругости гибридных композитов. Результаты исследований, представленные в табл. 1, показали эффективность применения наноглины в составе цементного раствора как в строительстве, так и в нефтегазовой промышленности.

В буровом растворе наноглины эффективно изменяют структуру раствора, действуя в качестве неорганических модификаторов реологических свойств. Ученый С. Випулананда [21, 22] и др. продемонстрировали и изучили влияние температуры на реологические свойства и электрическое сопротивление бурового раствора на водной основе с добавлением наноглины (бентонита 0,6–1%), что снизило удельное электрическое сопротивление и показатель фильтрации бурового раствора. С увеличением содержания бентонита и наноглины повышается также предел текучести, пластичность и условная вязкость.

Таблица 1
Эффективность применения наноглины в цементном растворе при строительстве скважин

Тип наноглины	Процент добавления % (по массе цемента)	Тип цемента	Время затвердевания, ч	Достигаемый эффект	Ссылки
Metakaolin (NMK)	6% + 0,02% CNT_s	Портланд цемент (OPC)	28	Повышение прочности на сжатие на 18% и энтальпия C–S–H	[23]
Metakaolin (NMK)	1%	OPC	28	Улучшает структуру пор и морозостойкость цементных материалов. Уменьшает пористость, потерю массы и прочности цементного раствора из-за циклов замораживания–оттаивания.	[24]
Nano-clay	0,33%	OPC с зольной пылью	24	Влияет на мгновенную прочность, образование хлопьев. Пониженное давление в результате работы в самоуплотняющемся бетоне (CSS).	[25]
Halloysite	3% и 2%	OPC с 5% пирогенным диоксидом кремния	7 и 28	Повышение прочности на сжатие до 24%, снижение текучести и проницаемости на 65% и 56% соответственно.	[26]
Montmorillonite	1%	OPC с 2,5% конопляной фиброй	56	Повышает плотность при подъеме, прочность на изгиб, трещиностойкость и ударопрочность. Уменьшает пористость и водопоглощение, а также улучшает термостойкость.	[27]
Montmorillonite	2%	OPC (класс G)	28 (37°, 50°, 60°, 80° и 90° C)	Улучшены реологические характеристики и обеспечено высокое напряжение сдвига, повышена пластическая вязкость и предел текучести, а также повышена стабильность цементного раствора.	[28]
Montmorillonite	1%	OPC (класс H)	24 ч, 7 и 28 день (25°, 55° и 85 °C)	Потеря массы снизилась до 1,03%, предел текучести увеличился, пластическая вязкость увеличилась на 13%, максимальное напряжение сдвига увеличилось на 15%, предельное напряжение сдвига увеличилось с 5% до 50%, прочность на сжатие увеличилась на 43%, а плотность увеличилась на 0,8%	[29]

В основе этого исследования лежит обзор влияния давления и температуры в скважинах ВДВТ на характеристики цементирования и связанных с этим проблем (табл. 1). Далее приводится обзор использования наноглины в качестве добавки для повышения долговечности материалов на основе цемента и их свойств в этих сложных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Проблемы с цементированием скважин при высоком давлении/высокой температуре

Министерство энергетики США определяет бурение в условиях ВДВТ как процесс, при котором статическая температура в скважине достигает 177 °C (350 °F), а давление превышает 170 МПа (25 000 фунтов на квадратный дюйм). Условия бурения будут становиться все более суровыми по мере увеличения глубин скважин, когда температура достигнет 315 °C (600 °F) и давление составит 275 МПа (40 000 фунтов на квадратный дюйм) [18]. В Соединенном Королевстве, согласно определению скважин ВДВТ, максимальная температура на забое скважины составляет 300 °F (149 °C), а пористый пласт должен буриться при максимальном поровом давлении 0,007 МПа (0,8 фунт/фут). Согласно документам Министерства торговли и промышленности и Норвежского нефтяного директората, скважины ВДВТ имеют давление более или равное 70 МПа (690 бар или 10 000 фунтов на квадратный дюйм) и температуру, превышающую 150 °C (302 °F) [30].

Строительство скважин ВДВТ сопряжено с многочисленными экономическими, техническими, эксплуатационными проблемами, проблемами охраны труда. Большинство из них связаны с механическими характеристиками материалов, проявляющимися в экстремальных условиях и чрезмерных нагрузках. Исследования показывают, что на скважины ВДВТ проявляются следующие особенности [31–36]:

1. Высокие затраты и бюджет, обусловленные суровыми условиями эксплуатации, специфическим необходимым оборудованием, большими объемами цемента и/или бурового раствора, незапланированными мероприятиями, длительной эксплуатацией буровой установки, увеличением количества прихватов труб на 30% по сравнению с обычным бурением, более частыми выбросами (выше в 2 раза при расчете на скважину) и большими простоями (в 3 раза больше, чем при обычном бурении).

2. Узкая граница между поровым давлением и градиентом трещинообразования, а иногда ее отсутствие создает множество проблем, особенно в пластах с аномально высоким пластовым давлением. В них легко возникают скачки давления, сложно обеспечить точное моделирование буровых растворов, а аварийность при управлении скважиной составляет от 100 до 200% по сравнению с обычными условиями.

3. Тепловое воздействие, высокая температура в скважинах ВДВТ может существенно повлиять на стабильность ствола скважины и привести к значительному снижению предела прочности обсадной колонны из-за высокого гидростатического давления в стволе скважины (внутреннего давления), действующего на внутренние стенки обсадной колонны, в дополнение к повышенной температуре, приводящей к значительному тепловому расширению материалов. В зависимости от твердости горной породы, изменение температуры на 0,55 °C (1 °F) вызывает напряжение растяжения или сжатия на 3–8 фунтов на квадратный дюйм. В скважинах HPHT с изменением напряжения более 6,8 МПа (1000 фунтов на квадратный дюйм) возможно охлаждение или нагрев на 38–49 °C (100–120 °F).

4. В скважинах ВДВТ статическое и/или динамическое осаждение барита является распространенной проблемой. Это явление вызывается потерей циркуляции, крутящим моментом и лобовым сопротивлением, колебаниями и другими операциями, которые требуют, чтобы буровой раствор оставался неподвижным в течение длительного периода времени.

5. Чтобы избежать резкого повышения давления в скважинах ВДВТ, важно отслеживать давление, необходимое для разрушения структуры бурового раствора и возобновлять циркуляцию плавно.

6. Чтобы расширить возможности технологий каротажа, скважины ВДВТ требуют постоянного совершенствования. Оборудование для каротажа в этих скважинах сталкивается с многочисленными проблемами, связанными с давлением и температурой, особенно критично в сочетании с присутствием газа H_2S.

7. Соединения обсадных труб в скважинах ВДВТ должны быть тщательно подобраны, особенно для трапециевидной резьбы, в том числе в части разработки и применения специальных смазочных материалов, поскольку при высоких температурах и давлении смазка может просачиваться по спиральному каналу резьбы, вызывая потерю герметичности соединений в целом.

Совершенно очевидно, что все эти факторы так или иначе влияют на процесс цементирования. О.А. Сануаде и др. [36], Фатиме и др. [14], Аль-Багури и др. [37] продемонстрировали, что в условиях ВДВТ более высокие концентрации углеводородов (например, метана, пропана и этана) создают значительные проблемы для отрасли. Это связано с тем, что эти углеводороды более летучие, чем жидкие углеводороды. В результате они могут попасть в микроканалы или трещины в цементной оболочке, давление изменится, что может поставить под угрозу безопасность скважин, устьевого оборудования и персонала. В основном для цементирования ВДВТ требуются эффективные добавки. Фильтрующие добавки, которые также снижают риск миграции газа и улучшают сцепление с цементом, пользуются большим спросом. Кроме того, иногда бывает сложно обеспечить надлежащую зональную изоляцию с помощью цемента. Механические повреждения, химические воздействия, проблемы с долговечностью, длительное давление в обсадной колонне, усадка и утечки – все это проблемы, связанные с сохранением целостности скважины.

С другой стороны, толстая глинистая корка на стенках может привести к ослаблению адгезии цемента, нарушая целостность крепи скважины. Чтобы решить эту проблему, Сайрам и др. [38] отметили, что во время операций цементирования крайне важно подготовить поверхность обсадной колонны и ствол скважины к приему цементного раствора. Перед цементированием необходимо тщательно очистить и смочить водой поверхность обсадной колонны, чтобы обеспечить идеальную прочность сцепления и долговременную целостность ствола скважины. Перед нанесением цемента часто используют разделительные жидкости для очистки поверхностей обсадной колонны и ствола скважины для сведения к минимуму прямого контакта цемента с буровыми растворами.

Аль-Багури и др. [39], Юп и др. [40] и Сивей и др. [41] изучали тепловое воздействие на цементный раствор. При температуре выше 110 °C и давлении

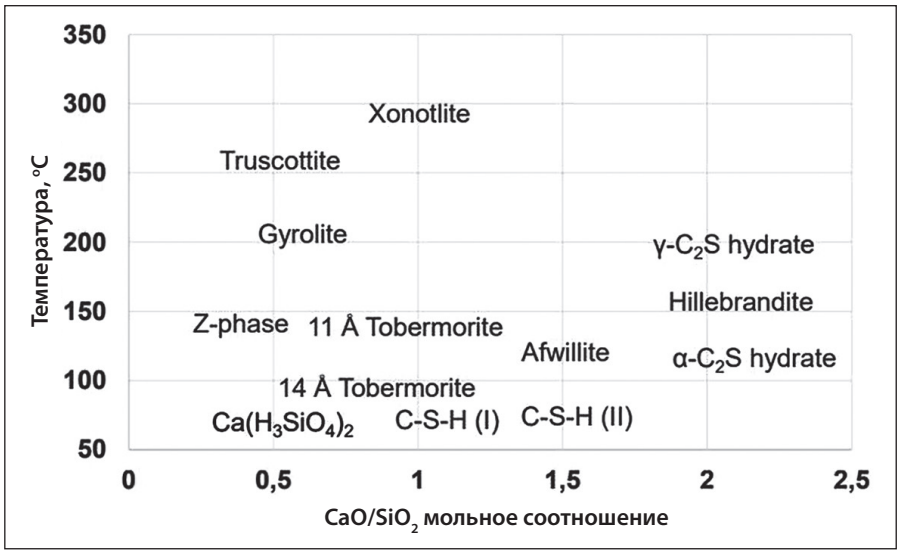


Рис. 1. **Фазы портландцемента/силиката кальция в зависимости от температуры [39]**

до 51 Мпа (7400 фунтов на квадратный дюйм) происходит процесс, известный как «снижение прочности», в результате которого прочность цемента быстро снижается. Увеличение проницаемости цемента вызывается кристаллизацией фазы, богатой кальцием, в более плотные фазы, такие как α-C_2SH [$Ca_2(HSiO_4)OH$] или хиллебрандит [$Ca_2SiO_3(OH)_2$], которые дают усадку, и впоследствии цемент теряет свою целостность. Использование кристаллического диоксида кремния для снижения молярного соотношения CaO/SiO_2 (C/S) в портландцементе до менее чем 1,5 г/л (галлон на мешок) рекомендуется и эффективно применяется для минимизации снижения прочности. Добавление кремнеземной муки (35–40%) обеспечивает постоянную прочность на сжатие и низкую проницаемость при температурах до 250 °C (см. рис. 1). В то же время Qinetal [12] отмечает, что, когда температура превышает 150 °C, введение 40% кремнеземной муки оказывается недостаточно для сохранения прочности и в нескольких недавних исследованиях было рекомендовано увеличить дозировку кремнеземной муки до 50–65% или более (при температурах выше 200 °C).

Вайдеман и др. [42] продемонстрировали (рис. 2) возможные каналы утечки вблизи ствола скважины, которые зависят от температуры циркуляции, внутреннего давления в обсадной колонне и гидростатического давления цемента в качестве условий эксплуатации. В зависимости от их местоположения утечки классифицируются как первичные или вторичные.

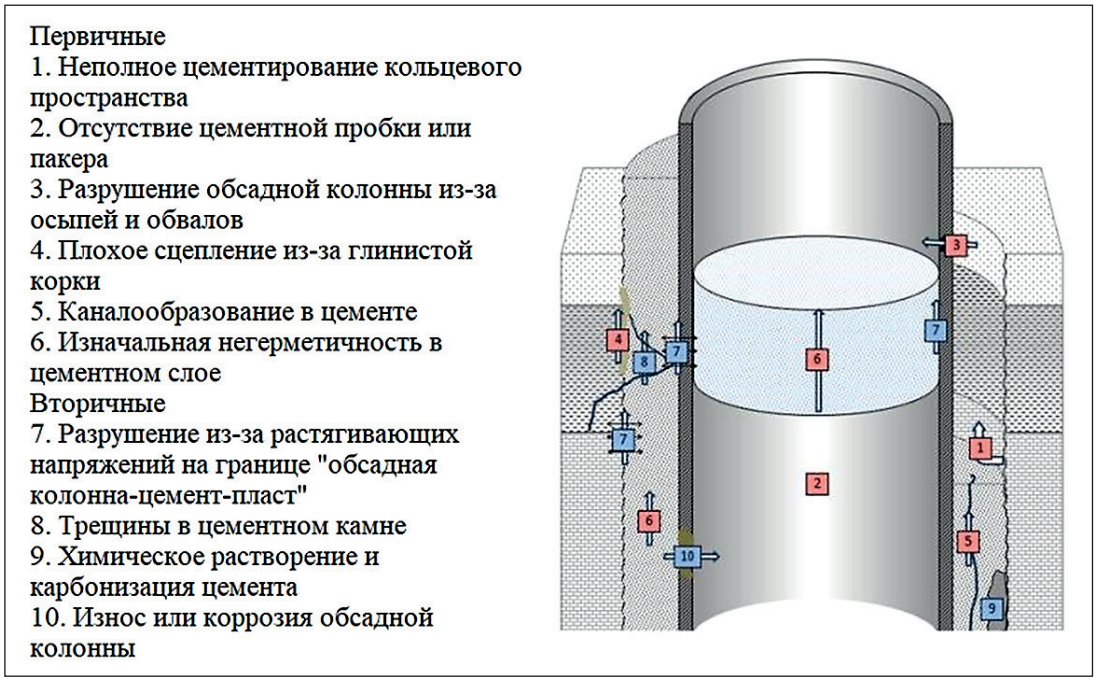


Рис. 2. **Схема межколонных перетоков [42]**

Действия и обстоятельства, возникающие во время первичного цементирования, приводят к возникновению основных каналов утечек, в то время как вторичные пути утечек возникают после завершения первичного цементирования. Возможно, что жидкость просачивается в ствол скважины или затрубное пространство по любому из этих путей утечек, что нарушает герметичность крепи. В некоторых случаях колебания температуры во время операций по цементированию могут привести к потере жидкости, появлению трещин в пласте или притоку пластовой жидкости из ближайших зон в последующем. Незначительное изменение давления жидкости может оказать долгосрочное влияние на способность стволов скважин выдерживать будущие нагрузки и напряжения, что приведет к значительному снижению надежности ствола скважины.

Добавки, модифицирующие частицы наноглины в скважинах ВДВТ

Структура наноглины

Наноглина – это пуццолановый материал, используемый для улучшения свойств цемента. Состоит из восьмислойной (октаэдрической) конструкции из оксида алюминия (AlO_6), встроенной между четырьмя (тетраэдрическими) слоями кремния (SiO_2), известной как пластинчатая структура. Средние размеры составляют 1 нм в толщину и 70–150 нм в ширину [43, 44]. Классифицируется в трех соотношениях: первое соотношение 1:1, один октаэдрический и один тетраэдрический слои соединяются друг с другом за счет ван-дер-ваальсовых сил притяжения и водородных связей, как в галлуазите и каолините. Вода не может проникнуть между слоями из-за прочности водородной связи; следовательно, каолинит обычно не набухает в воде. Внешняя поверхность галлуазитовых нанотрубок напоминает SiO_2, в то время как внутренняя цилиндрическая сердцевина напоминает Al_2O_3, что может улучшить качество цементной матрицы [26, 45].

Второе соотношение составляет 2:1; две тетраэдрические пластины помещены в одну октаэдрическую пластину, такую как сепиолит и монтмориллонит. Монтмориллонит - это кристаллический водный филлосиликат с постоянным отрицательным зарядом, который уравновешивается межслойными обменными неорганическими катионами (Na^+, Ca^{+2}). Когда молекулы воды проникают внутрь, внешние слои монтмориллонита набухают и слабо удерживаются вместе слабыми Ван-дер-ваальсовыми силами. В результате, перед использованием в смесях на основе цемента, содержащих воду, наноразмерный монтмориллонит обычно подвергается химической обработке для придания ему гидрофобности путем катионного обмена. В-третьих, соотношение 2:1:1 (хлорит), который не считается глиной, рис. 3. Глины и глинистые минералы (аллофан, каолинит и монтмориллонит) нашли применение во многих областях благодаря их обилию (в почвах и донных отложениях), низкой стоимости и экологичности [45–48].

Эффект наноглины в скважинах ВДВТ

Операции по цементированию обеспечивают соответствие различным условиям эксплуатации скважин, таким как давление, температура, поток жидкостей или газов. При переходе температурного барьера в 110 °C фаза гидратации портландцемента значительно снижает сопротивление сжатию,

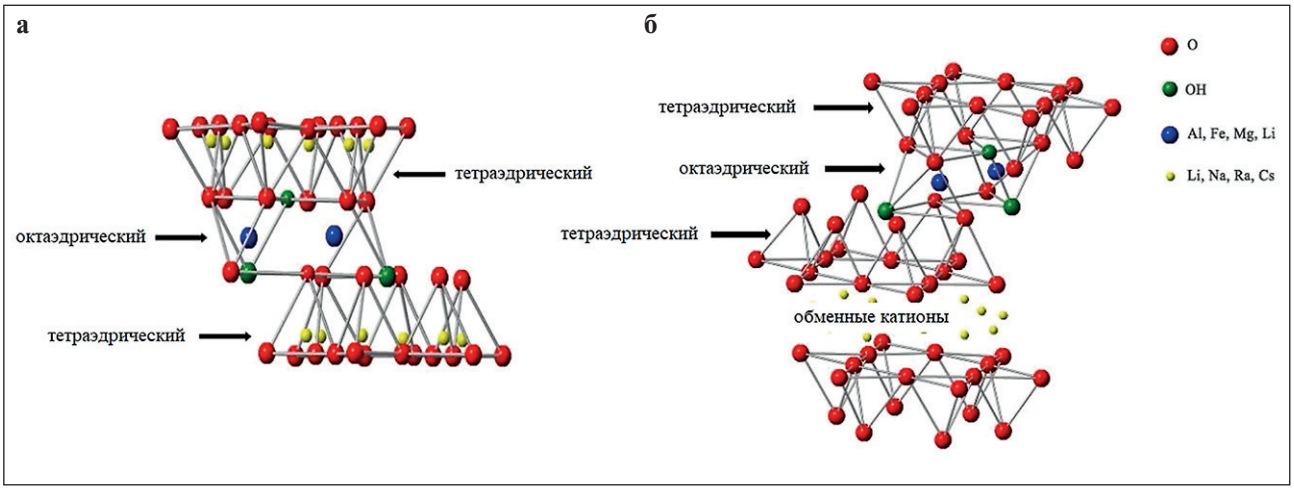


Рис. 3. **Кристаллические структуры глинистых минералов:** (а) соотношение Halloysite 1:1; (б) соотношение Montmorillonite 2:1 [48]

что со временем приводит к снижению прочности на сжатие и повышению проницаемости цементного камня [49]. Гель C–S–H и кристаллы портландита (CH), которые химически взаимодействуют друг с другом при нагревании, являются основными источниками прочности цементного теста на сжатие после его застывания. На свойства цементного теста после термической обработки, в первую очередь, влияют изменения содержания воды, а также разложение минералов при температурах выше 250 °C, теряется большая часть воды, связанная гидратами, содержащая Al_2O_3 и Fe_2O_3, а также примерно 20% связанной воды в C–S–H геле. Прочность на сжатие и изгиб камня заметно снижается [50, 51]. Чтобы решить эту проблему, наночастицы глины обладают достаточной прочностью и могут использоваться для создания внутреннего резервуара для воды. Это связано со способностью наноглины удерживать воду, что обеспечивает внутреннюю смачиваемость, усиливая аутогенное заживление [36].

Принимая во внимание этот подход, исследователи пришли к выводу, что наноглина обладает способностью повышать устойчивость цемента к карбонизации в геологических хранилищах углерода (GCS), таких как миграция CO_2 в другие пласты и загрязнение подземных вод. Эта способность была подтверждена в ходе лабораторной работы Elkatatny и соавторов [52–54]. Ими отмечено, что погружение 1% монтмориллонита с OPC (класс G) и 0,5 M (NaCl) в рассол, насыщенный CO_2, на 5, 10, 20, 30 дней (время карбонизации) при температуре 95 °C, 130 °C и давлении 10 МПа (1450 фунтов на квадратный дюйм) уменьшает снижение давления при сжатии. Таким образом, прочность на разрыв повышается за счет уменьшения глубины карбонизации внутри цементной оболочки. Механизм повышения стойкости наноглины к карбонизации подтверждает снижение содержания портландита (CH) и проницаемости цемента с последующим увеличением содержания наиболее термодинамически стабильных гидратов силиката кальция (C–S–H) в образце, содержащем 1% NC (рис. 4).

Использование наноглины в высоких концентрациях приведет к агломерации наночастиц в смесях. Из-за таких скоплений образуются слабые зоны, которые препятствуют образованию однородных гидратных образований и резко уменьшают устойчивость к снижению прочности цемента при высоких температурах. Особенно это касается скважин, где применяется закачка пара для повышения нефтеотдачи пластов (EOR), поскольку закачиваемый пар может снижать вязкость нефти, увеличивая ее подвижность и, в конечном счете, добычу нефти. Этому были посвящены две статьи, представленные Махмудом и соавторами [55, 56], которые отмечают,

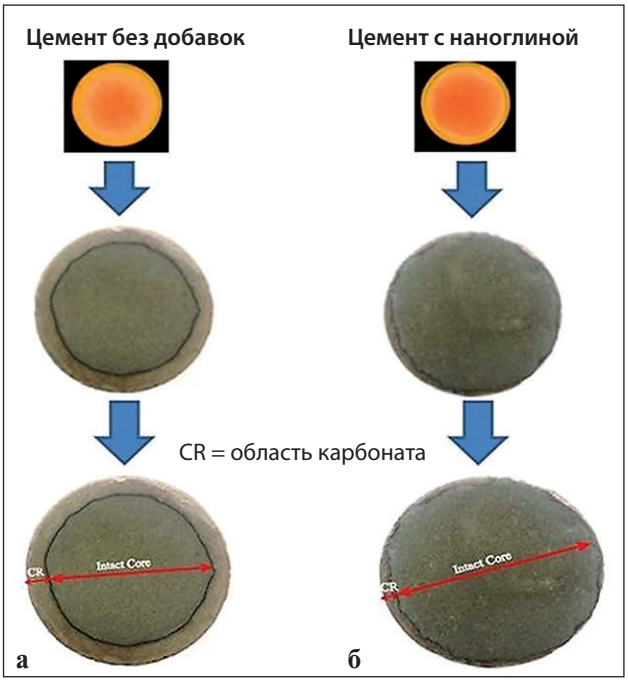


Рис. 4. **Эффект от применения наноглины – уменьшение области карбонизации в образцах цемента:** а) образец цемента с 0% наноглины; б) образец цемента с 1% наноглины [52]

что шесть образцов цемента (4 образца, содержащие 1, 2, 3 и 4% БВОЦ наноглины с добавлением 35% БВОЦ кремнеземной муки, один образец цемента с добавлением 35% кремнеземной муки и последний образец без наноглины и кремнеземной муки) отверждались (7 и 28 дней) при температуре 38 °C и 300 °C.

Результаты показали, что использование наноглины (до 3%) может предотвратить разрушение цемента нефтяной скважины в условиях высоких температур. Оплавление наноглины (более 3%) серьезно повредило решетчатую микроструктуру бетона из-за агломерации наночастиц. Уплотнение частиц наноглины улучшило все реологические свойства бетонного раствора. Микроскопические исследования подтвердили, что наноглина с содержанием ($\leqslant$ 3%) улучшает заполнение порового пространства цементной матрицы, в то время как наноглина с содержанием ($\geqslant$ 3%) влияет на структуру цемента, увеличивая концентрацию порового пространства и увеличивая проницаемость (рис. 5).

Наноглина обладает способностью быстро повышать прочность при сжатии, и ее добавление повлияло на реологические свойства цемента, особенно на пластическую вязкость PV (высокая PV делает цемент более пригодным для вытеснения бурового раствора), предел текучести YP (при высокой YP перекачка цемента становится более эффективной) и прочность геля (показатель сил притяжения между

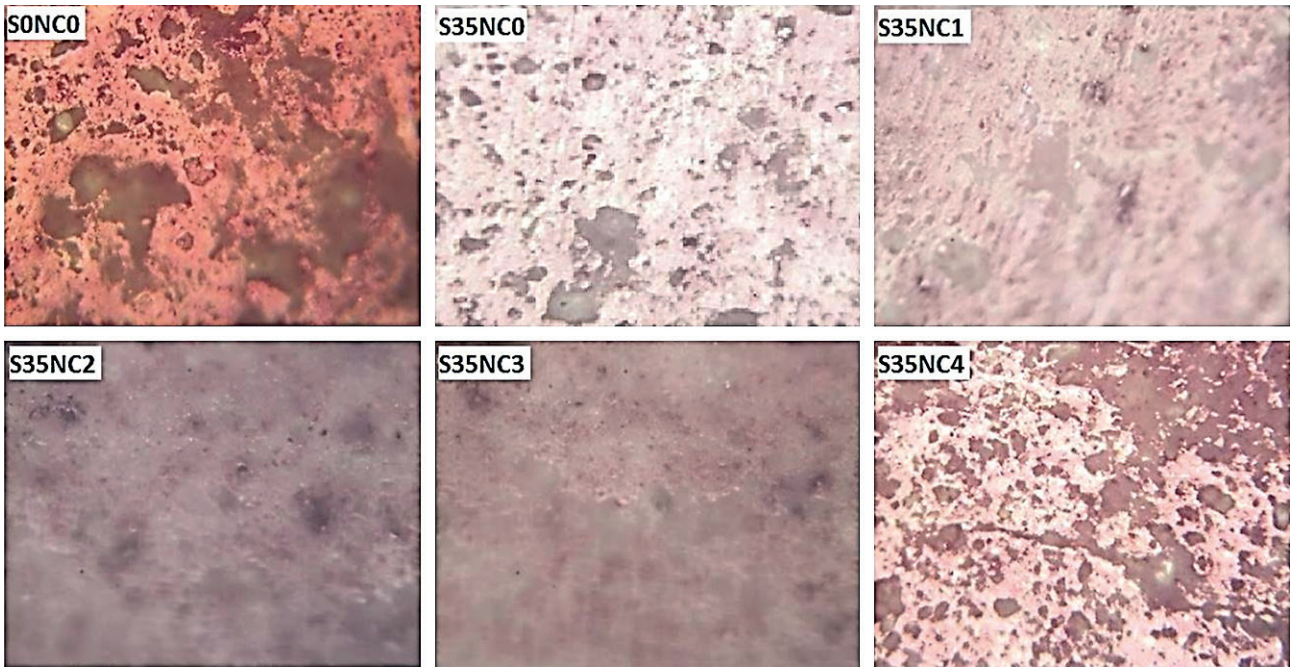


Рис. 5. **Оптические микроскопические изображения образцов цемента, подвергнутых воздействию температуры 300 °C, где S-кремнеземная мука, наноглина NCis [56]**

частицами, которые вызывают гелеобразование при прерывании потока). Исследователи доказали, что добавление наноглины в количестве (1–3%) повышает прочность на сжатие до величины, достаточной для поддержания стальной обсадной колонны при давлении 20 МПа (3000 фунтов на квадратный дюйм) и температуре 140 °C. При тех же условиях пластическая вязкость, предел текучести и прочность геля увеличивались при использовании наноглины (см. табл. 2 и 3) [57].

Это показало, что частицы наноглины обладают способностью уменьшать потерю жидкости и предотвращать прорыв на более длительный период, закупоривая поры в цементном растворе по сравнению с обожженной глиной. Тем не менее, в отношении прочности на сжатие, пластической вязкости и предела текучести обожженная глина более эффективна по сравнению с наноглиной. Это подтверждено в исследовательской работе, представленной М. Муртазой с соавторами [58]. 2%-ная обожженная глина обеспечивает более высокую пластическую вязкость и предел текучести. Обожженная глина имела более высокую прочность на сжатие после 5 дней отверждения в условиях высокого давления и высокой температуры, чем наноглина и цементные смеси класса G (рис. 6).

Таблица 2
Реология цемента, смешанного с наноглиной при температуре (3000 psi и 140 °C)

Свойства	Смесь класса G	Базовая смесь	1% наноглины	2% наноглины	3% наноглины
Пластическая вязкость (ср)	32,2	131,1	205,5	229	244,6
Предел текучести ($Ib_f/100ft^2$)	16,4	9,6	9,4	12,6	16,4

Таблица 3
Прочность цемента, смешанного с наноглиной

Прочность геля $Ib_f/100ft^2$	Смесь класса G	Базовая смесь	1% наноглины	2% наноглины	3% наноглины
10 – сек	7	9	9.5	10	13
10 – мин	20	27	27	29	35

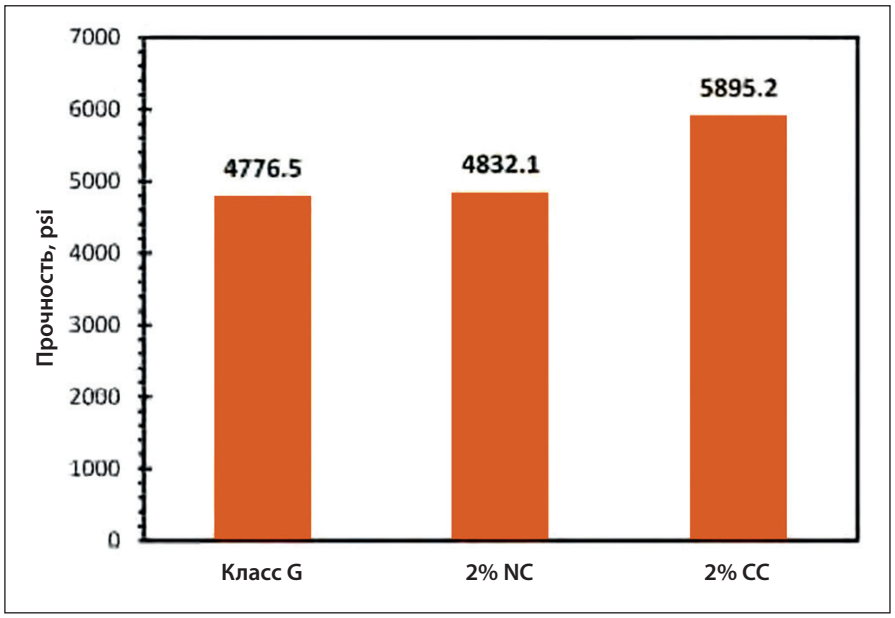


Рис. 6. **Результаты определения прочности при одноосном сжатии цементных растворов на основе обожженной глины(CC) и наноглины(NC), отвержденных в течение 5 дней**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлено обобщение проблем цементирования скважин в условиях ВДВТ, а также влияние наноглины на эти процессы. Скважины ВДВТ связаны с многочисленными экономическими, техническими, эксплуатационными проблемами и проблемами охраны окружающей среды, а также проблемами высоких давления и температуры, рисками потери циркуляции бурового раствора, высокой эквивалентной плотности циркуляции, низкой эффективностью очистки, износом обсадных колонн. Известно, что все эти факторы так или иначе влияют на нарушение процесса цементирования. Тепловое воздействие приводит к снижению прочности цемента при переходе температурного барьера в 110 °C, а фаза гидратации портландцемента значительно снижает сопротивление сжатию из-за изменения содержания воды, что со временем приводит к снижению прочности при сжатии и повышению проницаемости камня.

Согласно проведенному исследованию, наночастицы глины обладают достаточной прочностью, что позволяет значительно снизить влияние температуры и давления в скважинах ВДВТ. Наноглина может быть использована для создания внутреннего «резервуара» для воды. Это связано со способностью наноглины удерживать воду, которая обеспечивает увлажнение, ускоряет самовосстановление, способствует улучшению механических (наноглина обладает способностью повышать прочность при сжатии на ранних стадиях) и особенно реологических свойств (пластическая вязкость, предел текучести и прочность геля) цементного раствора. Кроме того, наноглина обладает способностью повышать стойкость цемента к карбонизации в геологических хранилищах углеводородов, таких как миграция CO_2 в другие пласты и загрязнение грунтовых вод. Она также может выступать в качестве пластификатора благодаря наличию кремния в ее химическом составе.

Скважины ВДВТ по-прежнему представляют собой множество сложных проблем и опасностей, которые не решаются традиционными методами при строительстве скважин. Даже при использовании наноматериалов трудно определить оптимальное количество наночастиц для использования в таких условиях, но исследователи согласны с тем, что необходимо использовать небольшие количества.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Пубуду Гамаге, Джей Девилль. Саморазлагающийся гель для применения в скважине в высокотемпературных коллекторах // Национальная техническая конференция и выставка Американской ассоциации буровых инженеров (AADE). Оклахома. 2013. AADE-13-FTCE-13.

2. Ваде Висе, Гуслер Виллиам, Хансен Нелс, Теутсч Брайен, Томас Доминис. Скважины HP/HT: Выбор жидкости, планирование и извлеченные уроки // Конференция и выставка по жидкостям Американской ассоциации буровых инженеров (AADE). Хьюстон, Техас. 2010. AADE-10-DF-HO-38.

3. Mohamed Al-Bagoury, Martin Urraca, Tarek Fattah, Ben Wang (2019, April). Micronized Weighting Agents for Ultra-High-Density Oil Well Cementing. American Association of Drilling Engineers (AADE) National Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado; 2009. AADE-19-NTCE-027.

4. Лабибзаде Мотаба, Захабизаде Безад, Кхаедезфулу Амин. Оценка прочности на сжатие в раннем возрасте цемента класса G для нефтяных скважин в связи с изменением давления и температуры в скважине // Журнал американской науки. 2010. 6 (7).

5. Филлип Д.М., Хоссейн Эмади, Маршалл К.У., Хабиб К. Менуар. Улучшение целостности цементного ствола скважины с помощью гибридизации волокон: На основе методологии поверхности отклика // Техническая конференция и выставка жидкостей Американской ассоциации буровых инженеров (AADE). Хьюстон, Техас. 2020. AADE-20-FTCE-SPP-09.

6. Аль-Сувайди А.С., Солиман А. Абу, Джаммели К., Ариф М., Элатраче Б., Фаттах Т., Агнани М., Вун Э. Новая система цементного герметика для долгосрочной зональной изоляции газовых скважин Хуфф в Абу-Даби // Общество инженеров-нефтяников. Международная нефтяная выставка и конференция в Абу-Даби. Абу-Даби. 2008. SPE 117116.

7. Рави К., Босма М., Гастеблед О. Улучшение экономики нефтяных и газовых скважин путем снижения риска разрушения цемента // Общество инженеров-нефтяников, конференция по бурению IADC/SPE. Даллас, Техас. 2002. IADC/SPE 74497.

8. Нугаард Р., Салехи С., Вейдеман Б. Разрушение цемента и потенциальная утечка из ствола скважины, вызванная нагнетательными нагрузками // Техническая конференция и выставка жидкостей Американской ассоциации буровых инженеров (AADE). Хьюстон, Техас. 2012. AADE-12-FTCE-35.

9. Рави К., МакМехан Д.Э., Редди Б.Р., Крук Р. Сравнительное исследование механических свойств цементных композиций с пониженной плотностью // Общество инженеров-нефтяников, Ежегодная техническая конференция и выставка SPE. Хьюстон. 2004. SPE 90068.

10. Джозеф Х., Вилларел Ф., Робертс Р. На развитие прочности цемента на сжатие сильно влияет процедура испытания // Техническая конференция и выставка жидкостей Американской ассоциации буровых инженеров (AADE). Хьюстон, Техас. 2014. AADE-14-FTCE-22.

11. Рахман М.К., Хан В.А., Махмуд М.А. MWCNT для улучшения механических и тиксотропных свойств цемента для применения в HPHT // Конференция по морским технологиям. Куала-Лумпур, Малайзия. 2016. OTC-26465-MS.

12. Кин Я., Панг Х., Ченг Г., Гу Ю., Ли Х. Влияние различных добавок на свойства цементных систем нефтяных скважин в условиях HPHT // Эльзевир. Термические характеристики и микроструктура цементных растворов. 2021. (123). 104202. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.

13. Шахри М.А., Шуберт Дж.Дж., Амани М. Обнаружение и моделирование разрушения цемента в скважинах с высоким давлением и высокой температурой (HP/HT) с помощью метода конечных элементов (МКЭ) // Международная конференция по нефтяным технологиям. Доха, Катар. 2005. IPTC 10961.

14. Фатемех К. С., Каталин Т. Механизм перемешивания и энергия перемешивания цементных растворов для нефтяных и газовых скважин: Обзор литературы и сравнительный анализ полученных результатов // Наука и техника природного газа. 2016. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.12.017.

15. Цзян Ян, Сисюэ Цзи, Ран Ли, Вэньлун Цинь, Юнцзюнь Лу Достижения нанотехнологий в нефтегазовой промышленности // Разведка и эксплуатация энергоресурсов. 2015.

16. Випуланандан С., Мохаммед А. «Умный» цемент, модифицированный наночастицами оксида железа для улучшения пьезорезистивных свойств и прочности на сжатие в нефтяных скважинах.// «Умные» материалы и конструкции. IOPscience. 2015.

17. Дежагере И., Сонеби М., Герт де Шуттер. Влияние наноклина на реологические свойства, свежесть, теплоту гидратации и прочность растворов на основе цемента // Строительство и строительные материалы. 2019. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.111

18. Сушант Агарвал, Фуок Тран, Йи Сун, Мартелло Д., Гупта Р.К. Поведение буровых растворов, стабилизированных наночастицами, и эффект высокотемпературного старения// Национальная техническая конференция и выставка Американской ассоциации инженеров по бурению (AADE), Хьюстон, Техас. 2011. AADE-11-NTCE-3.

19. Хасан М.Х., Моллик С. Механические характеристики композита, армированного джутом с добавлением дисперсного монтмориллонита // Международная конференция по материаловедению и инженерным технологиям (ICMSET). 2015. https://doi.org/10.1051/matecconf/20153001007

20. Варела У., Барлуэнга Г., Паломар И., Сепулькре А. Синергетический эффект наноклина, нанокремния и добавок, модифицирующих вязкость, на реологические свойства и структуру свежих цементных паст // Строительство и строительные материалы. 2021. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125097

21. Випуланандан Кумарасвами, Мохаммед Ахмед. Буровые растворы, модифицированные наноклином для использования в HPHT // Техническая конференция и выставка жидкостей Американской ассоциации инженеров по бурению (AADE). 2016. AADE-16-FTCE-85.

22. Випуланандан С., Мохаммед А. Контроль потерь жидкости в интеллектуальном бентонитовом буровом растворе, модифицированном с помощью nanogline, и их количественная оценка с использованием модели потерь жидкости Випуланандана // Конференция по морским технологиям. Хьюстон, Техас. 2018. OTC-28947-МИСС.

23. Морси М.С., Альсайд С.Х., Акел М. Гибридное влияние углеродных нанотрубок и наноглины на физико-механические свойства цементных растворов // Строительство и строительные материалы. 2011. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.046

24. Чжан С., Фан Ю., Ли Н. Пористая структура и морозостойкость материалов на основе цемента, модифицированных наноклином // Инновации в исследованиях материалов. 2014. https://doi.org/10.1179/1432891714Z.0

25. Кавасима Шихо, Хоу Пенгкун, Дэвид Дж., Сурендра П. Шах. Модификация материалов на основе цемента с использованием наночастиц // Эльзевир. Термические характеристики и микроструктура цементных растворов. 2011. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.012

26. Хаками А., Шейх Ф. У. А., Лоу И. М. Тепловые и механические свойства нанокомпозитов, изготовленных из конопляной ткани, армированной наноглином и цементом // Прыгун. Журнал материаловедения. 2014. https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-013-7853-0

27. Тарик Зишан, Муртаза Мобин, Махмуд Мохаммед. Разработка новых реологических моделей цемента класса G с наноклином в качестве добавки с использованием методов машинного обучения. Американское химическое общество. 2020. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02122

28. Ахмед С. Мохаммед. Модель Випуланандана для определения реологических свойств с учетом предельного напряжения сдвига цемента для нефтяных скважин, модифицированного наноклином // Элизевир. Египетский нефтяной журнал. 2020. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.05.007

29. Фредерикс Пол, Сехса Оссама, Галло Фернандо, Лупо Коррадо. Практические аспекты и ценность автоматизированного бурения скважин методом MPD в HPHT // Национальная техническая конференция и выставка Американской ассоциации инженеров по бурению (AADE). 2009. AADE 2009NTCE-04-04.

30. Амр Радван, Моджи Карими. Технико-экономическое обоснование применения обсадного бурения в условиях высоких температур; обзор проблем, преимуществ и ограничений // Конференция и выставка технологий бурения на Ближнем Востоке SPE/IADC. 2011. SPE/IADC 148433.

31. Рабия Х. Руководство по проектированию и строительству скважин. 2007.

32. Амиджи Мохаммад Реза, Шахбази Халил. Эффективные способы предотвращения оседания барита и технологии прогнозирования оседания в скважинах высокого давления и с отклоняющимися скважинами // Конференция и выставка SPE Deep Gas. 2010. SPE 132015.

33. Абердинские школы бурения и учебный центр по управлению скважинами. Высокое давление и высокая температура в скважине. 2008. https://www.aberdeendrilling.com/.

34. Проэл Том, Сэбинс Фред. Бурение и завершение глубоководных скважин HPHT // Программа оценки и исследования технологий управления морскими минеральными ресурсами Министерства внутренних дел США. 2006.

35. Олусеун А. Сануаде, Элкататный Салахельдин. Моделирование разрушения цемента в скважинах с высоким давлением и высокой температурой: тематические исследования // Ежегодный технический симпозиум и выставка SPE. 2018.

36. Аль-Багури Мохамед. Микрокомпозит в качестве добавки для снижения потерь жидкости при цементировании нефтяных скважин // Техническая конференция и выставка жидкостей Американской ассоциации инженеров по бурению (AADE). 2018.

37. Рао Палла Венката Гопала, Дешпанде Абхиманью. Достаточно ли подготовлена скважина для цементирования? Поиск ответов с помощью электрохимической импедансной спектроскопии // Техническая конференция и выставка жидкостей Американской ассоциации инженеров по бурению (AADE). 2014.

38. Аль-Багури Мохамед, Ревиль Филипп, Кастад Атле. Дисперсия кремнезема для высокотемпературного цемента для нефтяных скважин // Техническая конференция и выставка жидкостей Американской ассоциации инженеров по бурению (AADE). 2016.

39. Эндрю С. Джуп, Ангус П. Уилкинсон, Карен Люк, Гэри П. Фанкхаузер. Гидратация цемента класса H при температуре 180°C и высоком давлении в присутствии диоксида кремния // Эльзевир. Исследование цемента и бетонных смесей. 2008. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.004

40. Ма Сивэй, Кавасима Шихо. Реологический подход к изучению гидратации цемента нефтяных скважин в раннем возрасте: влияние температуры, давления и наноглины // Эльзевир. Строительство и строительные материалы. 2019. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.177

41. Вайдеман Бенджамин, Найгаард Рунар. Как операции по производству цемента влияют на краткосрочную и долгосрочную целостность цементной оболочки // Техническая конференция и выставка жидкостей Американской ассоциации инженеров по бурению (AADE). Хьюстон, Техас. 2014. AADE-14-FTCE-20.

42 Гаджанан. Бхат, Рагхавендра Р. Хегде, Камат М.Г., Дешпанде Бхушан. Волокна и нетканые материалы, армированные наноклином // Журнал инженерных волокон и тканей. 2008. https://doi.org/10.1177/155892500800300303

43. Антонелла Д. Алессандро, Аннибале Луиджи Матерацци, Филиппо Убертини. Нанотехнологии в строительстве на основе цемента // Издательство Дженни Стэнфорд. ООО. 2020. https://www.jennystanford.com/.

44. Кавасима Шихо, Ван Кеджин, Райсса Дуглас Феррон, Чжэ Хонг Ким, Треггер Натан, Сурендра Шах. Обзор влияния наноглины на свойства материалов на основе цемента в свежем виде и при затвердевании // Эльзевир. Исследование цемента и бетона. 2021. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106502

45. Калаби Флади М., Тенг Б.К.Г., Рейес П., Мора М.Л. Природные наноклинали: применение и будущие тенденции – взгляд Чили // Минералогическое общество. Глинистые минералы. 2009. https://doi.org/10.1180/claymin.2009.044.2.16

46. Джавейд Мохаммад, Абу эль-Касем Каисс, Рашид Бухфид. Полимерные композиты, армированные наноглиной, нанокомпозиты и бионанокомпозиты // Springer Science and Business Media, Сингапур. Pte Ltd. 2016.

47. Фэн Го, Арьяна Саман, Хан Инхуэй, Цзяо Юньпэн. Обзор синтеза и применения полимерно-наноглиняных композитов. MDPI. // Прикладные науки. Приложение № 8 (9) 1696. 2018. https://doi.org/10.3390/app8091696

48. Безерра У.Т., Мартинелли А.Э., Мело Д.М.А., Мело М.А.Ф., Оливейра В.Г. Снижение прочности портландцемента специального класса для нефтяных скважин // Керамика. 2011. https://www.researchgate.net/publication/262595843.

49. Морси М.С., Аль-Саллум Ю.А., Аббас Х., Альсайд С.Х. Поведение цементных растворов, содержащих нанометакаолин, при повышенных температурах // Эльзевир. Строительство и строительные материалы. 2012. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.099

50. Вэй-Цзянь Ван. Прочность на сжатие и теплопроводность бетона с наноглином при различных высоких температурах // Эльзевир. Строительство и строительные материалы. 2017. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.141

51. Абдулхамид Махмуд Ахмед, Салахельдин Элкататны. Смягчение реакции CO_2 с помощью гидратированного цемента для нефтяных скважин в условиях геологической изоляции углерода с использованием частиц наноглины // Журнал науки и техники о природном газе. 68 (102902). 2019. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.102902

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абусал Юсеф А.Ю. – инженер-исследователь отделения НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты», кафедра «Бурение нефтяных и газовых скважин», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, yousef-abusal@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-3550-6384

Мухмамедамин Али Ибрахим – аспирант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, alimestudent@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-0760-599X;

Исмаков Рустэм Адипович – доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник отделения НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты», профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, ismakovrustem@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7544-922X

Муфтахова Эльмира Дамировна – ассистент кафедры пожарной и промышленной безопасности, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, il.elmira@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-6551-5286

Яхин Артур Рамилевич – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник отделения НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, 9406622@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3748-0098

ВКЛАД АВТОРОВ

Абусал Юсеф А.Я. – написание оригинального текста; анализ и проработка гетерогенности.

Мухаммадамин Али И.М. – научное редактирование текста; концепция исследования.

Исмаков Рустэм Адипович – научное руководство, формулировка окончательных выводов.

Муфтахова Эльмира Дамировна – анализ литературных источников и предыдущих исследований; оформление текстового материала в соответствии с требованиями журнала.

Яхин Артур Рамилевич – анализ литературных источников и научных исследований российских и международных ученых; доработка текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 07.10.2024; одобрена после рецензирования 06.12.2024; принята к публикации 10.12.2024.

SYSTEM SOLUTIONS FOR TECHNOLOGICAL PROBLEMS

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-567-575

CC BY 4.0

Drilling challenges and technological solutions in the development of oil deposits in fractured carbonate reservoirs

Alexander V. Melnikov[1], Shamil Kh. Sultanov[3], Almaz A. Makhmutov[2], Alexander V. Chibisov[2]*

[1] Gazpromneft STC, St. Petersburg, Russia
[2] Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia
[3] World-class scientific center "Rational development of liquid hydrocarbon reserves of the planet", Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

* Corresponding author: e-mail: z077@mail.ru

ABSTRACT

Introduction. Currently, carbonate reservoirs play an increasingly significant role in the global hydrocarbon balance. Most of the deposits discovered in recent years are fractured carbonate reservoirs. The potential for effective development of carbonate reservoirs lies in the development and application of new high-tech methods and advanced well drilling technologies. The article highlights the challenges of developing productive deposits in the Paleozoic basement of Tomsk region deposits represented by fractured carbonate reservoirs. The article considers the mining and geological conditions of carbonate reservoirs in the Paleozoic basement and the challenges that arise when using traditional drilling technologies. The article presents the results of an analytical review on the application of advanced technologies for drilling wells with horizontal completion. Some aspects of the application of nano drilling fluids for conditions of low-permeability carbonate reservoirs are highlighted. The content of the article is based on the author's research and analysis of publicly available literature. **Methods and materials.** The work is based on the generalization, systematization and analysis of factual material, scientific publications, and results of analytical studies. **Results.** Based on the generalization and analysis of geological and field data, the authors established that in the conditions of the identified group of fields, when developing fractured carbonate reservoirs, the productivity of a well depends on the number of natural cracks opened during drilling that penetrate carbonate rocks. Fault tectonics had a major impact on the development of highly fractured zones of carbonate reservoirs, which are the main reason for frequent absorption of drilling fluid when drilling wells with a horizontal end. Clustering of the well stock of the development object in carbonate reservoirs allowed to identify 3 groups of wells, opening up deposits with different filtration-capacity characteristics. It was established that the nature of the distribution of porosity and permeability depends on the development of reservoir fracturing associated with the position of tectonic faults. Analytical studies in the perimeter of Russian oil and gas companies have shown that the efficiency of well drilling technologies in fractured carbonate reservoirs is achieved through an integrated approach: detailing the geological structure of the target object, adapted drilling technology with the ability to regulate differential pressure in the well-formation system, as well as selecting optimal drilling fluids.

KEY WORDS: carbonates, fracturing, reservoir, deposit, field, productivity, drilling technology, pressure drop, nano particles, nano drilling fluids.

FOR CITATION:
Melnikov A.V., Sultanov Sh.Kh., Makhmutov A.A., Chibisov A.V. Drilling challenges and technological solutions in the development of oil deposits in fractured carbonate reservoirs. *Nanotechnology in construction*. 2024. Vol. 16, No. 6: 567–575. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-567-575. – EDN: JDBAZF.

INTRODUCTION

Today, the prospects for the development of Russia's resource base are closely linked to the active involvement of hydrocarbon deposits in carbonate reservoirs in the development. Carbonate reservoirs are characterized by the complexity of the structure of the void space, the ambiguous distribution of the properties of the natural

© Melnikov A.V., Sultanov Sh.Kh., Makhmutov A.A., Chibisov A.V., 2024

fracturing of the reservoir (fracture orientation, intensity of mass exchange with the matrix), and complex mechanisms of hydrodynamic interaction with the system of tectonic faults. Uncertainties associated with the insufficient degree of study of carbonate reservoirs have a significant impact on the efficiency of their primary opening and subsequent development [4, 5].

As the experience of oil workers shows, the use of traditional well drilling technologies in such conditions is accompanied by a number of complications. When drilling wells with a horizontal end, cases of large volume absorption of process fluid in zones of high fracturing of reservoir rocks are common, which negatively affects the characteristics of the wells laid down in the project.

Geological structure and challenges for development of fractured carbonate reservoirs of the Paleozoic basement. The oil and gas potential of the Paleozoic basement of the West Siberian oil and gas province is confirmed by a number of small fields discovered in the Tomsk region [2,7]. The target horizons are confined to carbonate and clay-carbonate deposits of the Upper Devonian and Lower Carboniferous. Productive strata are represented by dense compact limestones of the cavernous-porous and fractured types. Two layers are distinguished in the structure of the deposits: M – weathering crust and M1 – carbonate platform. Figure 1 shows an example of the structure of a deposit in carbonate deposits of the Paleozoic basement.

Horizon M1 is represented mainly by limestones of the Gerasimov suite: organogenic, amphiporic, massive, fractured. Bauxite-like siliceous rocks of the weathering crust (horizon M) do not occur everywhere on these deposits [3].

The influence of active fault tectonics in the early Mesozoic and post-Jurassic periods can be traced at the research site: a sublatitudinal fault divides the deposit into two blocks (Figure 2); a large influence of natural fracturing and secondary porosity, expressed in high lateral heterogeneity of the reservoir properties in adjacent wells.

The identification and tracing of fault surfaces (Figure 3) was carried out using:

1) visual assessment – identification in the wave field based on signs of shifting phase axes, loss of correlation, and also based on changes in the pattern of the seismic record;

2) analysis of maps on the reflecting horizon M1 on cubes of seismic attributes related to the regularity of the wave pattern (coherence and covariance). High-amplitude faults are distinguished quite clearly, the position and distribution of faults with lower amplitude inside the blocks requires attribute analysis.

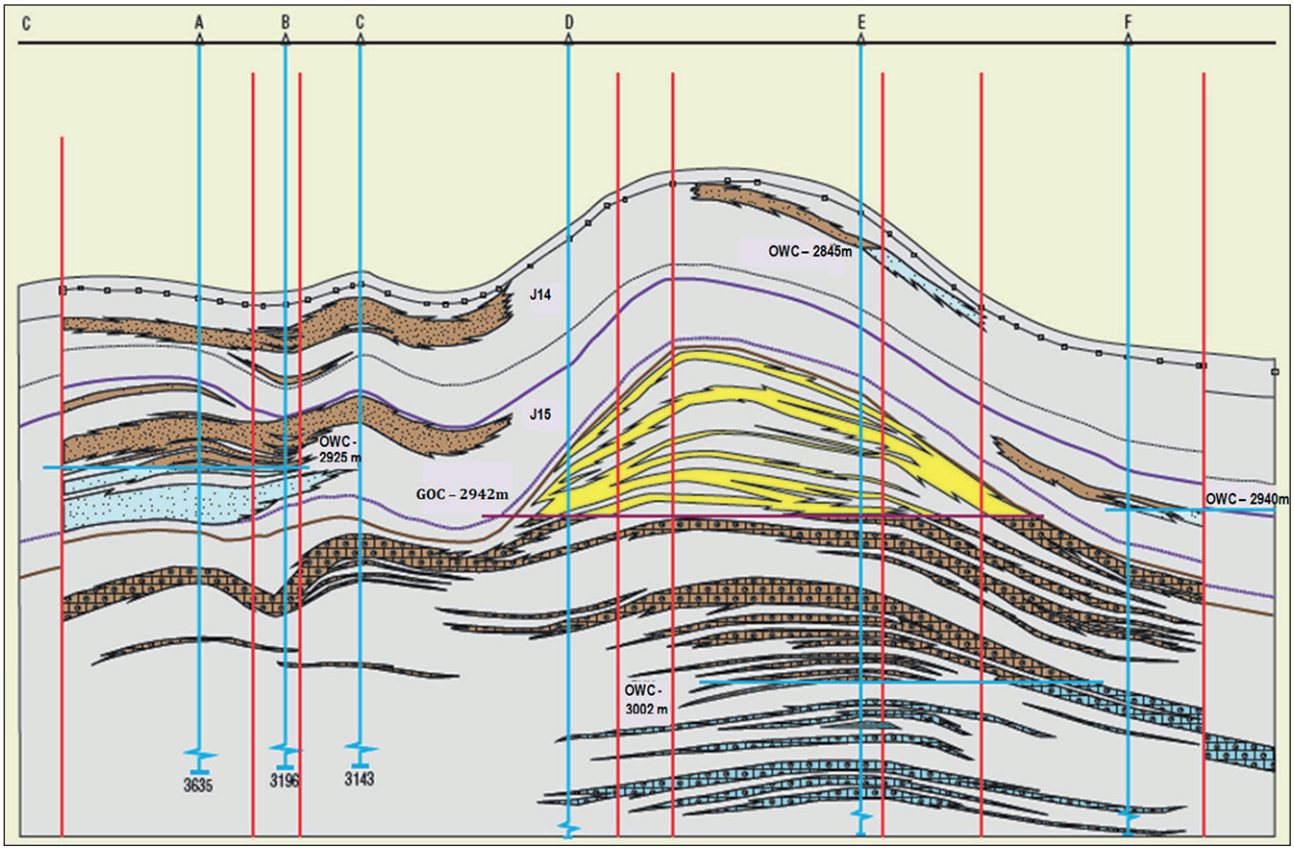


Fig. 1. **Geological section of the N deposit**

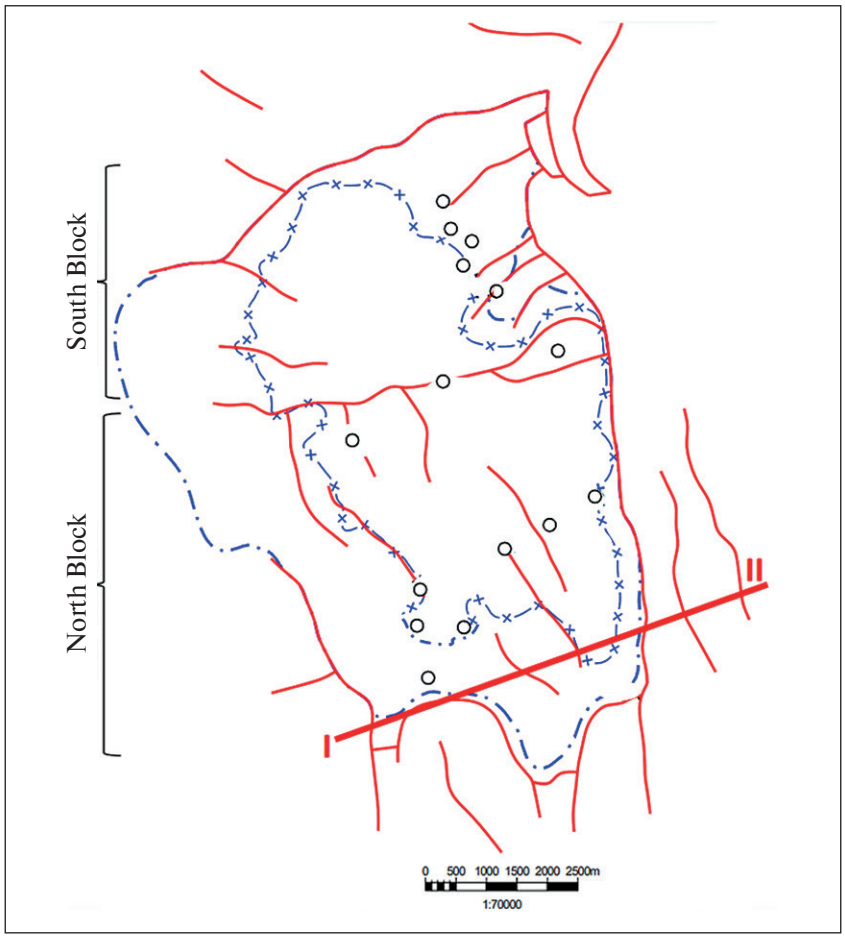


Fig. 2. **Scheme of tectonic disturbances of the deposit in carbonate reservoirs of the M1 formation**

The reservoir rocks of the N field are hydrophobic, therefore, at high water saturation, water will "move" along the crack system and will not penetrate into the matrix. The process of drainage of the matrix block will occur when the external pressure difference exceeds the capillary pressure (Figure 4). Establishing the critical size of the matrix block, i.e. the minimum size at which gas or water will "bypass" the block and oil will remain inside this block, plays a significant role. The calculations performed indicate the impossibility of gravity drainage of oil by water. The values of the height of the matrix blocks vary in the range from 0.01 to 5 m [3].

One of the difficult tasks in this group of fields is the division of fractured reservoirs into lithotypes. Prediction of filtration-capacitive properties based on the results of inversion is physically impossible due to the low quality of material processing (high background of multiple waves, high proportion of noise component).

Based on the application of the methodology of geological and geophysical data integration, creation of DFN models, attribute analysis of seismic exploration results for the N field, a conceptual model of reservoir properties was created, reflecting a high degree of difference in the properties of the matrix and fractures (the difference in permeability and fractures from 1 to 3 orders of magnitude), which allows for a more accurate description of fluid displacement. The fault model of the site was detailed, taking into account screening faults, and a model of dual porosity and permeability of the M1 formation was built [3, 5].

The authors have classified the well stock of the N field using cluster analysis, on the basis of which 3 groups of wells were identified, penetrating deposits with different filtration-capacity characteristics. As a result of clustering, it was established that the nature of the distribution of porosity and permeability depends on the development of fracturing of reservoirs associated with the position of tectonic faults.

The wells of the first group open undisturbed blocks of organogenic-detrital pelitomorphic limestones. Based on the comparison of the group with the results of classification according to the method of R.A. Nelson [6], this group falls into the areas of type 1 and 2 of the collector, the main void space of which is determined by fracturing.

The second group is confined to the areas of development of tectonic disturbances and is represented by

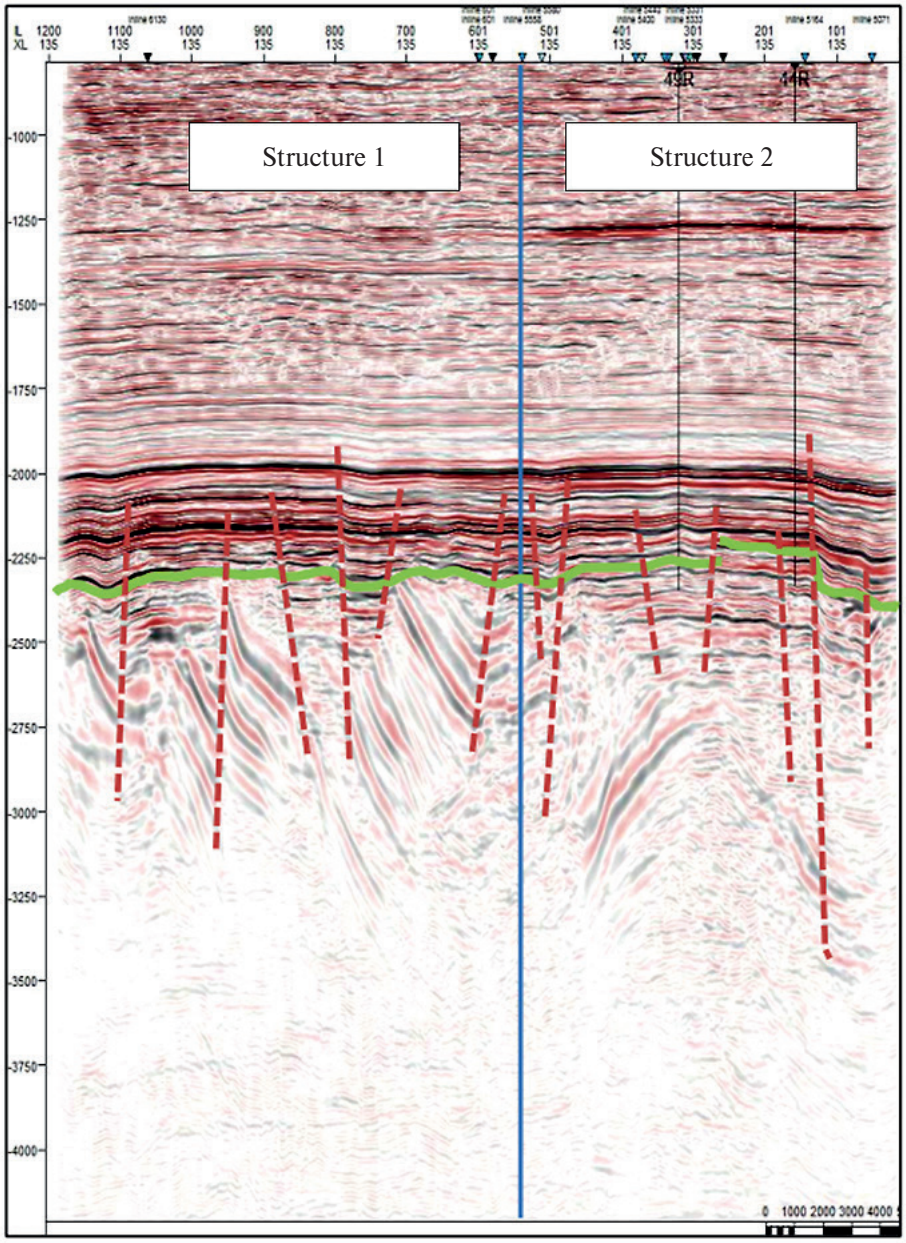


Fig. 3. **Seismic cube after specialized processing**

fractured varieties of organogenic-detrital limestones. According to Nelson's classification, this group corresponds mainly to type 3 and partially to type 4 collectors, the filtration of fluid of which occurs through pore channels.

The third group is also characterized by the development of fractured reservoirs, the fractures themselves being predominantly filled with calcite. For this group of wells, mainly 4, as well as 2 and 3 types of reservoirs are distinguished according to Nelson's classification. Thus, this group is characterized by the most complex structure of the void space, formed by both fractured and sediment matrix.

Based on the generalization and analysis of geological and production data, the authors have established that in the conditions of the analyzed group of deposits, during the development of fractured carbonate reservoirs, the number of natural cracks opened by drilling is closely related to productivity.

In the process of studying the deposits of the N field by the traditional drilling method, a certain number of problems were identified:

– high mud losses caused by extensive reservoir fracturing;
– cavings and well walls collapses; - presence of sticking hazardous zones;

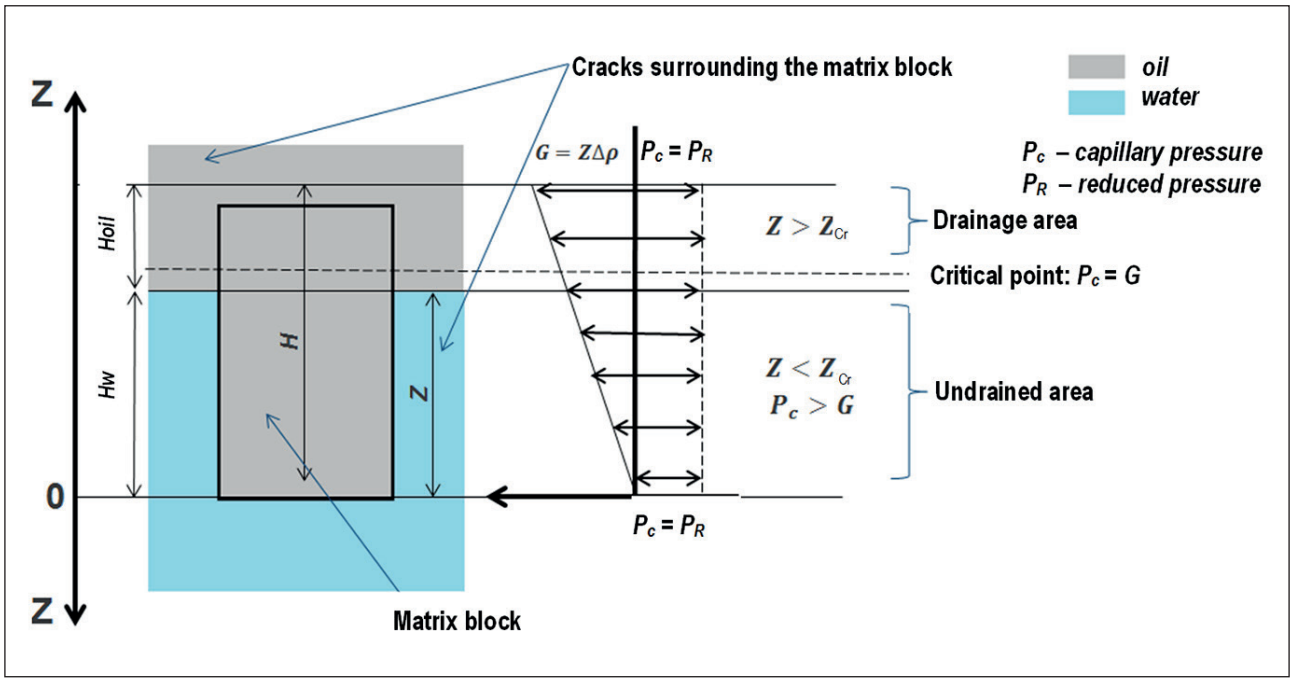


Fig. 4. **Gravity drainage scheme in the matrix block**

– low rates of penetration per bit and mechanical drilling speed due to increased oppressive pressure on the well bottom [8-10]. The unsuccessful experience in developing carbonates was subsequently studied in detail and taken into account when drilling a neighboring field with similar conditions, which made it possible to avoid many errors and complications [3].

Advanced well drilling technologies for the development of oil deposits in carbonate reservoirs.

As experience with traditional well drilling has shown, the main reason for frequent absorption of drilling fluid is a developed fault system and the associated high fracturing of the reservoir. The flow of drilling fluid into the reservoir cracks occurs due to the large pressure difference in the well and in the formation. The volumes of drilling fluid absorption are so large that further drilling becomes impossible (loss of signal from geosteering equipment, strong heating of the bit). Under these conditions, it is possible to open only 1–2 reservoir cracks. In addition, the high speed of fluid movement along the system of cracks inside the formation created the risk of water breakthroughs to the wells. This fact was taken into account by specialists of PJSC Gazprom Neft when developing similar objects in carbonate reservoirs [1, 3].

In recent years, the company has made significant progress in the development of fractured carbonate reservoirs of the Urmano-Archinskaya group of fields. High drilling efficiency is achieved through an integrated approach: detailing the geological structure of the target object, using advanced drilling technologies with the ability to regulate differential pressure in the well-formation system, as well as selecting optimal drilling solutions.

In zones of intense fracturing, corresponding mainly to areas of tectonic fault locations (example in Fig. 2), the main goal is to open the maximum number of fractures intersecting the formation. This task is difficult to accomplish when drilling directional wells. One of the main problems with directional drilling with design parameters that take into account the optimal angle of entry into the target productive formation (on average 10–15°) is the poorly predictable probability of opening several formation intervals with increased fracture permeability at once. Therefore, the most optimal drilling option was adopted for the carbonate reservoirs of the Paleozoic complex. First of all, they began to drill mainly wells with horizontal endings, which allowed to significantly increase productivity due to the opening of a larger number of cracks in the formation [13]. This technology made it possible to enter the upper intervals of the formation, covered by weathering crust rocks at an angle of 60–70°, with subsequent drilling on a casing column on a tail pipe with a natural drop in angle at full reservoir capacity [23].

The technology of drilling on a liner and casing string has been known to mining companies for many years. Due to its advantages over traditional drilling (reduced drilling time and elimination of complications), it is widely known and is considered a progressive method of well drilling. Prevention of complications in the wellbore is achieved by simultaneous drilling and casing of the wellbore with casing pipes directly during the drilling process. As experience in drilling in carbonates has shown, the length of

an open hole with a liner diameter of 127 mm averaged 260 m, while the number of absorptions and other complications was reduced, which affected the average duration of well drilling (up to 20 days per well, with traditional drilling – 35 days) [23].

The advantage of casing drilling technology is the possibility of continuing drilling below the liner in the event of tool sticking [23].

As a review of sources in the open press has shown, the Company has gained successful experience in drilling horizontal wells using the Underbalanced Drilling (UBD) technology [13–18]. A schematic description of the UBD technology is shown in Figure 5. This technology is based on the principle of creating a negative pressure differential, in which the reservoir pressure exceeds the pressure of the liquid column in the wellbore. Under these conditions, the filtrate or killing fluid from the drilling mud does not enter the formation and does not worsen the filtration and capacity characteristics of the formation [12, 14, 15]. This approach eliminates most of

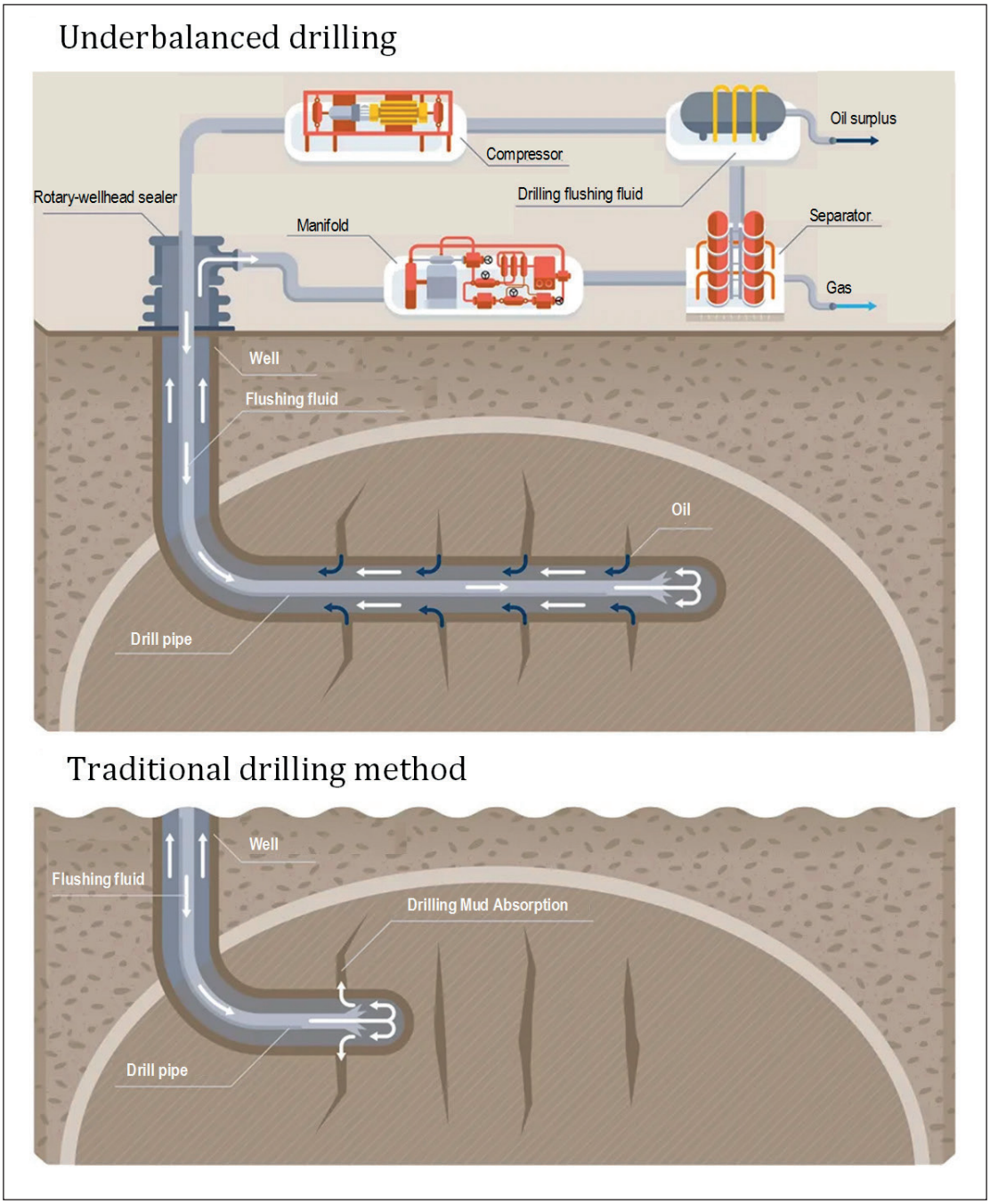


Fig. 5. **Schematic description of Underbalanced Drilling technology [13,14]**

the problems associated with traditional drilling, mainly due to the ability to regulate a given differential pressure in the well-formation system [16, 17, 20].

The main advantage of this solution is the ability to open a greater number of oil-producing cracks than with traditional methods of drilling wells with horizontal tailing-in.

Selection of drilling fluids for primary drilling of low-permeability carbonate reservoirs.

It is known that during the drilling process, finely dispersed phases of various components of terrigenous deposits penetrate into the pores of the formation along with the filtrate of the drilling mud, creating colmatation screens inside the reservoir and a filter cake on the walls of the well, which helps to reduce the permeability of the bottomhole zone of the formation.

The use of nanoparticles as an additive prevents the penetration of solid particles into the formation and promotes high-quality opening of a low-permeability reservoir.

Some advantages of using nano-drilling fluids:

– reduced friction of drill pipes against the borehole walls;
– reduced filtration losses of drilling fluid;
– improved conditions for cuttings removal;
– strengthening of borehole walls when passing through weakly cemented rocks;
– changing in the wettability of rocks and reducing likelihood of equipment corrosion.

In the work [21] it was shown that the addition of nanoparticles of silicon, aluminum, and titanium oxides to the drilling fluid leads to a significant improvement in the transport of cuttings. The concentration of particles in the solutions varied from 0.25 to 4 wt.%, and their size from 5 to 190 nm. It was found that with a decrease in the size of the nanoparticles and an increase in the wellbore inclination angle, the positive effect of the additive increases (Figure 6).

In the work [22] it is shown that even small additions of nanoparticles significantly improve the rheological characteristics of drilling fluids, and the effect of the additive depends not only on the concentration, but also on the size and material of the nanoparticles. At the same time, the addition of nanoparticles changes not only the viscous, but also the elastic properties of drilling fluids and makes these characteristics more stable depending on the temperature.

In relation to the mining and geological conditions of the occurrence of oil-productive strata of the fields of the Tomsk region with pronounced fracturing of the reservoirs, Gazprom Neft uses water-based drilling fluids that have the ability to lose rheological properties in a static position. One of these systems causes a screening effect due to an increase in the viscosity of the liquid at low shear rates, preventing the destruction of the wellbore walls in unstable formations.

DISCUSSIONS

Development of fractured and carbonate reservoirs is associated with a number of difficulties. Fractured reservoirs are highly heterogeneous, which complicates forecasting and management of development. The nature and density of fractures, their relationship with the pore space, as well as the properties of the host rocks have a strong influence on the filtration and capacity properties. Car-

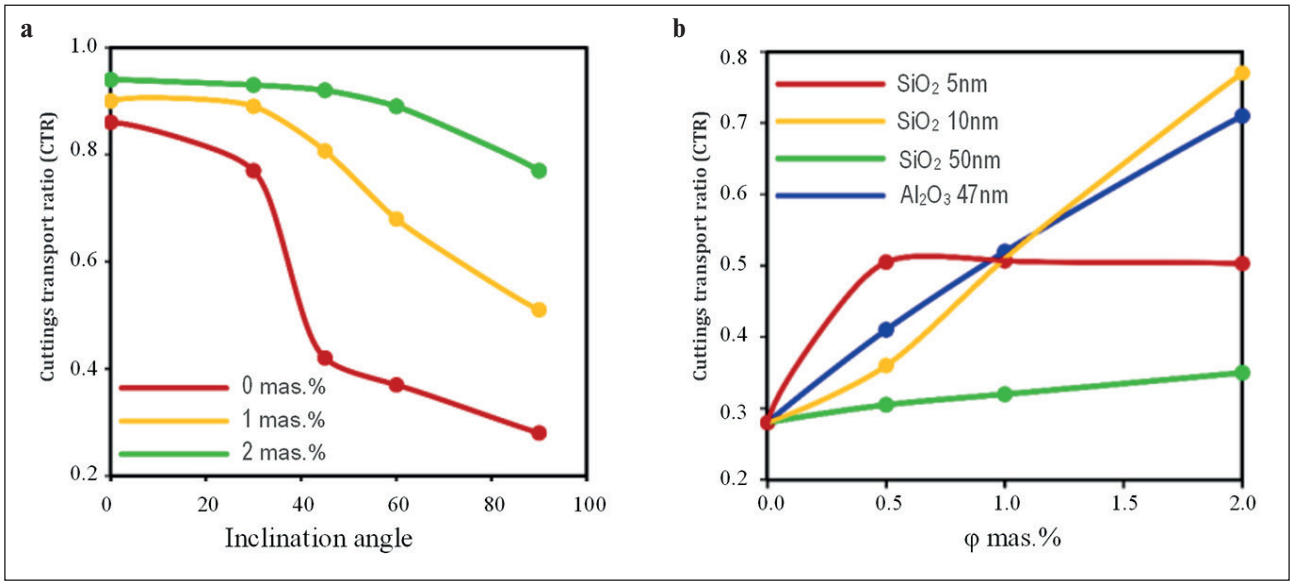


Fig. 6. **Dependence of the efficiency coefficient of sludge removal on:** a) the well inclination angle for different concentrations of nanoparticles; b) the concentration of nanoparticles of different materials and sizes [22]

bonate reservoirs are also characterized by a complex structure and heterogeneity. Complex rock textures, the presence of caverns, caves, internal and external permeability barriers make forecasting the filtration regime difficult. Unpredictability of fluid behavior in such reservoirs leads to ineffective drainage, and forecasting reserves and calculating reserves is difficult.

The prerequisites for the absorption of drilling fluid during drilling of wells of the Urmano-Archinskaya group were too high density of drilling fluid (1.06 g/cm^3) in combination with poor quality of wellbore cleaning. In this regard, the characteristics (minimum density) of the used drilling fluid were revised taking into account the real "drilling window" – the pressure range between the pore pressure and the formation hydraulic fracturing pressure, the absorption onset pressure and the collapse pressure were identified, which made it possible to draw a conclusion about the real drilling window. Ultimately, optimal approaches were developed within the drilling strategy.

Firstly, at the stage of drilling carbonate deposits of the Paleozoic basement with pronounced fracturing and cavernous reservoirs, a new drilling scheme and well completion technology were implemented [18].

Secondly, the technology of well underbalanced drilling (UBD technology) was successfully tested.

Thirdly, research is underway to select technologies for high-quality concealment of low-permeability carbonates and preservation of their primary filtration-capacitive properties.

CONCLUSION

Based on the generalization and analysis of geological and field data, the authors established that in the conditions of the identified group of fields, when developing fractured carbonate reservoirs, the productivity of a well depends on the number of natural cracks opened during drilling that penetrate carbonate rocks. Fracture tectonics had a major impact on the development of highly fractured zones of carbonate reservoirs, which are the main reason for frequent absorption of drilling fluid when drilling wells with horizontal tailing-in.

Clustering of the well stock of the development object in carbonate reservoirs allowed to identify 3 groups of wells, opening up deposits with different filtration-capacity characteristics. It was established that the nature of the distribution of porosity and permeability depends on the development of reservoir fracturing associated with the position of tectonic faults.

Analytical studies in the perimeter of Russian oil and gas companies have shown that the efficiency of well drilling technologies in fractured carbonate reservoirs is achieved through an integrated approach: detailing the geological structure of the target object, adapted drilling technology with the ability to regulate differential pressure in the well-formation system, as well as selecting optimal drilling fluids. Due to their high specific surface area and size, nanomaterials help improve the filtration and rheological properties of the drilling fluid.

REFERENCES

1. Efimov A.S., Zaitseva A.Yu., Maslennikov M.A., Smirnov E.V. State and development prospects of the hydrocarbon raw material base. Mineral resources of Russia. Economics and management. 2017; 3: 19-41.

2. Stupakova A.V., Sokolov A.V., Soboleva E.V. Geological study and oil and gas potential of Paleozoic deposits of Western Siberia. Georesources. 2015; 61(2): 63-76.

3. Akhmerova, A.V. Evolution of a conceptual model of a low-permeability fractured reservoir / A.V. Akhmerova, D.Ch. Galliamova, A.V. Melnikov. Oil and Gas Business. 2019;17(5): 6-14.

4. Maerten, F. iBem3D, a three-dimensional iterative boundary element method using angular dislocations for modeling geologic structures / Maerten F., Maerten, L., Pollard, D.D. Comput. Geosci. 2014; 72: 1-17.

5. Akhmerova A.V. et al. Evolution of a conceptual model of a low-permeability fractured reservoir / Bulletin of Tomsk Polytechnic University. Georesources Engineering. 2020; 331(9): 39–48.

6. Willis, M.E. Reservoir Fracture Orientation and Density from Reflected and Scattered Seismic Energy / Willis M.E, Pearce F., Burns D.R., Byun J., Minsley B. 66th EAGE Conference & Exhibition. Extended abstract; 2004.

7. Nelson R.A. Geological analysis of naturally fractured reservoirs.– Houston, TX: Gulf Professional Publishing; 2001.

8. Abrosimova O.O., Belova E.V. Hydrocarbon reservoirs in erosion-tectonic protrusions of pre-Jurassic rocks of the southeastern part of the West Siberian Plate [Tomsk Region]. Geology of oil and gas. 2000; 3: 17-21.

9. Kayurov N.K., Glinskikh V.N., Sukhorukova K.V. Characteristics of complex Paleozoic reservoirs of the Archinskoye field (Tomsk region) according to GIS data. INTEREXPO GEO-SIBERIA. 2016; V. 2(2): 202–206

10. Efficiency and development. History of the Archinskoye deposit [Electronic resource]. URL: https://obzor.city/article/650222---goluboe-zoloto-s-drevnego-rifa.-istorija-archinskogo-mestorozhdenija (date of access: 03/15/2022).

11. Corbett P., Svirsky D., Ryazanov A., Pankov M., Posysoev A. Hydraulic Flow Inots Resolve Reservoir Description Challenges in a Siberian Oil Field. SPE 87056.

12. Conquering the Paleozoic. Gazpromneft-Vostok successfully develops the Urmanskoye field [Electronic resource]. URL: https://www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2008-october/1104630/ (date of access: 03/15/2022).

13. Ortin, I.V. Experience of drilling under depression in Paleozoic deposits of Tomsk region / I.V. Ortin; scientific director D.V. Konoshonkin. Problems of geology and subsoil development: proceedings of the XXVI International Symposium named after Academician M.A. Usov of students and young scientists, dedicated to the 90th anniversary of N.M. Rasskazov, the 120th anniversary of L. L. Khalfin, the 50th anniversary of the scientific youth conferences named after Academician M.A. Usov, Tomsk, April 4-8, 2022: in 2 volumes. Tomsk: TPU Publishing House; 2022: 211-212.

14. Underbalanced and overbalanced drilling wells [Electronic resource]. URL: https://neftegaz.ru/science/development/331508-burenie-skvazhin-na-depressii-i-represii/ (date of access: 02/19/ 2022).

15. Siberian oil. Underbalanced drilling is a modern well construction technology that allows for more efficient development of complex reserves [Electronic resource]. URL: https://inlnk.ru/goNDAK (date of access: 03/18/2022).

16. https://www.slb.com/reservoir-characterization/surface-and-downhole logging/wireline-openhole-logging (date of access : 06/29/2024)

17. https://www.rogtecmagazine.com/газпром-нефть-инновации-на-горизонте/?lang=ru (date of access: 06/29/2024)

18. Neftegaz.ru Underbalanced and overbalanced drilling wells [Electronic resource]. URL: https://neftegaz.ru/science/development/331508-burenie-skvazhin-na-depressii-i-represii/ (date of access: 02/19/2022)

19. www.gazprom-neft.ru Siberian oil. Underbalanced drilling is a modern well construction technology that allows for more efficient development of complex reserves [Electronic resource]. URL: https://inlnk.ru/goNDAK (date of access: 03/18/2022).

20. Catalog of the company "M-I SWACO" Drilling fluid systems and reagents. 2014: 13.

21. Minakov A.V., Mikhienkova E.I., Zhigarev V.A., Neverov A.L., Rudyak V.Ya. Study of the influence of nanoparticle additives on the properties of drilling fluids. Colloid Journal. 2018;80(4): 435–444.

22. Mikhienkova, E.I. Study of the filtration characteristics of drilling fluids with nanoparticle additives. Problems of Geology and Subsoil Development. 2018; 2: 509-510.

23. Malyukov V.P., Traore M.A. Application of casing drilling technology to open productive horizons of hydrocarbon deposits. Bulletin of Peoples' Friendship University of Russia. Series: "Engineering Research". 2017; 18(4):472-479.

24. OOO Gazpromneft STC. Company news. PROneft. Professionally about oil. 2018; 3 (9): 3-11. EDN XZFBZJ.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexander V. Melnikov – Head of Programs "Gazpromneft STC", St. Petersburg, Russia, alv.melnikov@gmail.com, https://orcid.org/0009-0001-8041-2026

Shamil Kh. Sultanov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Scientific Director of the Department of the Scientific Center of Mining and Metallurgical Engineering "Rational Development of Liquid Hydrocarbon Reserves of the Planet", Professor, Department of Geology and Exploration of Oil and Gas Fields, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, ssultanov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3481-9519

Almaz A. Makhmutov – Dr Sci. (Geol.-Mineral.), Professor, Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan, Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, makhmutov_aa@mail.ru, https://orcid.org/0009-0004-3694-5484

Aleksandr V. Chibisov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Senior Researcher of the Department of the the World-Class Research Center "Rational Development of Liquid Hydrocarbon Reserves of the Planet", Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, z077@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1382-2391

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

A.V. Melnikov – formation of the concept of scientific research, formulation of scientific conclusions.

Sh.Kh. Sultanov – formation of the concept of scientific research, final approval of the version for publication.

A.A. Makhmutov – formation of the concept of scientific research and summing up.

A.V. Chibisov – analytical research, preparation of scientific publication.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 04.11.2024; approved after reviewing 02.12.2024; accepted for publication 06.12.2024.

СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Научная статья
УДК 622.276, 622.245
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-567-575

CC BY 4.0

Проблемы бурения и технологические решения при освоении залежей нефти в трещиноватых карбонатных коллекторах

Александр Викторович Мельников[1], Шамиль Ханифович Султанов[3], Алмаз Аксанович Махмутов[2], Александр Вячеславович Чибисов[2]*

[1] Газпромнефть НТЦ, Санкт-Петербург, Россия
[2] Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия
[3] Научный центр мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: z077@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. На сегодняшний день все более существенную роль в мировом балансе углеводородов играют карбонатные коллекторы. Большая часть открытых в последние годы месторождений относится к трещиноватым карбонатным коллекторам. Перспективы эффективного освоения карбонатов связаны с развитием и внедрением новых высокотехнологичных методов и передовых технологий бурения скважин. В статье освещены проблемы освоения продуктивных отложений в палеозойском фундаменте месторождений Томской области, представленных трещиноватыми карбонатными коллекторами. Рассмотрены горно-геологические условия залегания карбонатных коллекторов в палеозойском фундаменте и проблемы, возникающие при использовании традиционных технологий бурения. Представлены результаты аналитического обзора по применению передовых технологий бурения скважин с горизонтальным окончанием. Освещены некоторые аспекты применения нанобуровых растворов для условий низкопроницаемых карбонатных коллекторов. Материал статьи подготовлен на основе авторских исследований и анализа опубликованных открытых источников литературы. **Методы и материалы.** Работа выполнена на основе обобщения, систематизации и анализа фактического материала, научных публикаций, результатов аналитических исследований. **Результаты.** На основе обобщения и анализа геолого-промысловых данных авторами установлено, что в условиях выявленной группы месторождений при освоении трещиноватых карбонатных коллекторов продуктивность скважины зависит от количества вскрытых при бурении природных трещин, которые пронизывают карбонатные породы. Разрывная тектоника оказала основное влияние на развитие зон высокой трещиноватости карбонатных коллекторов, являющихся основной причиной частых поглощений бурового раствора при бурении скважин с горизонтальным окончанием. Кластеризация фонда скважин объекта разработки в карбонатных коллекторах позволила выделить 3 группы скважин, вскрывающие отложения, имеющие различные фильтрационно-емкостные характеристики. Установлено, что характер распределения пористости и проницаемости зависит от развития трещиноватости коллекторов, связанной с положением тектонических разрывных нарушений. Аналитические исследования в периметре российских нефтегазовых компаний показали, что эффективность технологий бурения скважин в трещиноватых карбонатных коллекторах достигается путем комплексного подхода: детализации геологического строения целевого объекта, адаптированной технологии бурения с возможностью регулирования дифференциального давления в системе скважина-пласт, а также подбора оптимальных буровых растворов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Карбонаты, трещиноватость, коллектор, залежь, месторождение, продуктивность, технология бурения, перепад давления, наночастицы, нанобуровые растворы.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:
Мельников А.В., Султанов Ш.Х., Махмутов А.А., Чибисов А.В. Проблемы бурения и технологические решения при освоении залежей нефти в трещиноватых карбонатных коллекторах // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 6. С. 567–575. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-567-575. – EDN: JDBAZF.

© Мельников А.В., Султанов Ш.Х., Махмутов А.А., Чибисов А.В., 2024

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день перспективы развития ресурсной базы России тесно связаны с активным вовлечением в разработку залежей углеводородов в карбонатных коллекторах. Карбонатные коллекторы характеризуются сложностью строения пустотного пространства, неоднозначным распределением свойств естественной трещиноватости коллектора (трещинная ориентация, интенсивность массообмена с матрицей), сложными механизмами гидродинамического взаимодействия с системой тектонических разломов. Неопределенности, связанные с недостаточной степенью изученности карбонатных коллекторов, оказывают существенное влияние на эффективность их первичного вскрытия и последующей разработки [4, 5].

Как показывает опыт нефтяников, использование традиционных технологий бурения скважин в таких условиях сопровождается рядом осложнений. При бурении скважин с горизонтальным окончанием распространены случаи больше объемных поглощений технологической жидкости в зонах высокой трещиноватости пород-коллекторов, что негативно сказывается на заложенные проектом характеристики скважин.

Геологическое строение и проблемы освоения трещиноватых карбонатных коллекторов палеозойского фундамента

Нефтегазоносность палеозойского фундамента Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции подтверждена рядом открытых мелких месторождений в Томской области [2,7]. Целевые горизонты приурочены к карбонатным и глинисто-карбонатным отложениям верхнего девона и нижнего карбона. Продуктивные пласты представлены плотными известняками каверно-порового и трещинного типов. В строении залежей выделены два пласта: М – кора выветривания и М1 – карбонатная платформа. На рис. 1 приведен пример строения залежи в карбонатных отложениях палеозойского фундамента.

Горизонт $М_1$ представлен преимущественно известняками герасимовской свиты: органогенными, амфипоровыми, массивными, трещиноватыми. На данных отложениях не повсеместно залегают бокситоподобные кремнистые породы коры выветривания (горизонт М) [3].

На объекте исследования прослеживается влияние активной разрывной тектоники в ранее мезозойское и постюрское время: разлом субширотного простирания делит залежь на два блока (рис. 2); большое

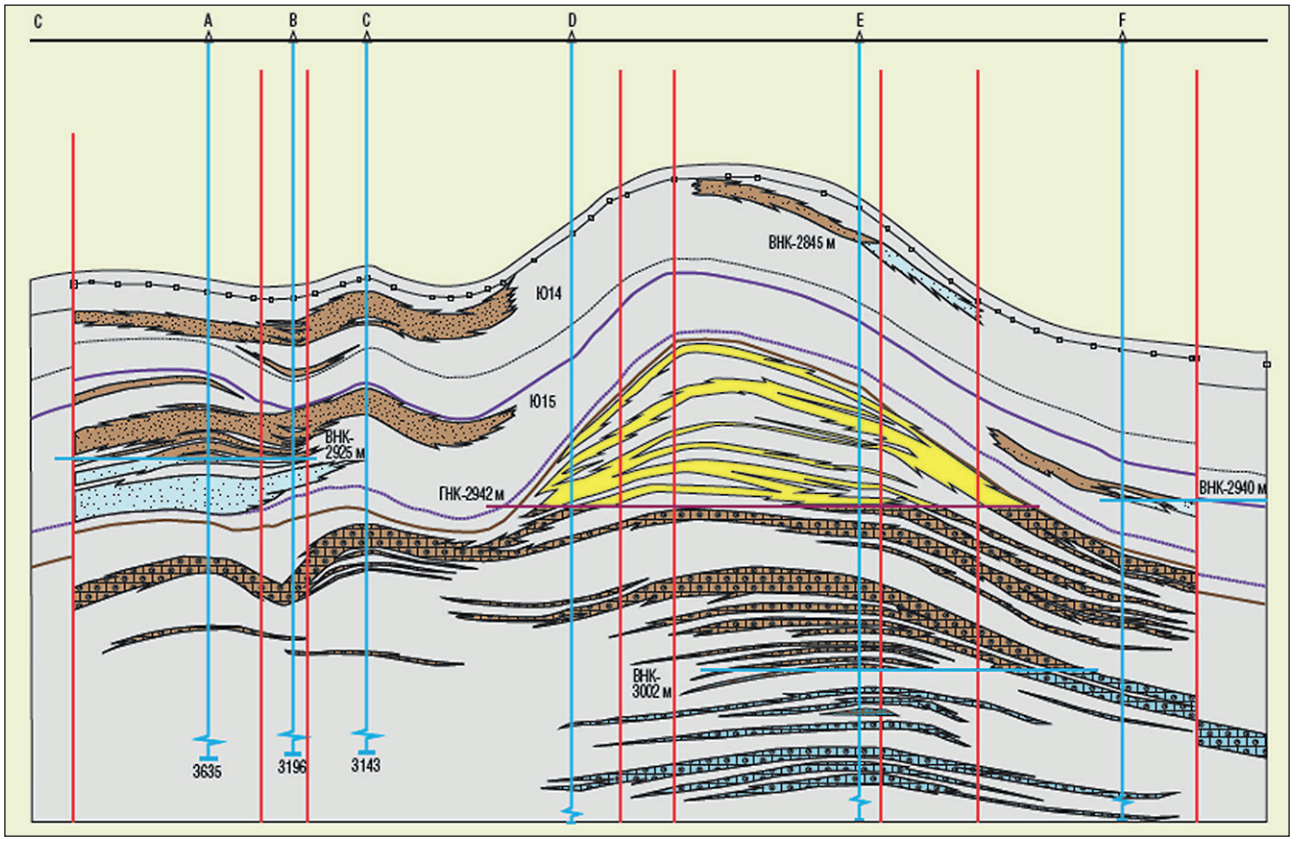


Рис. 1. **Геологический разрез месторождения N**

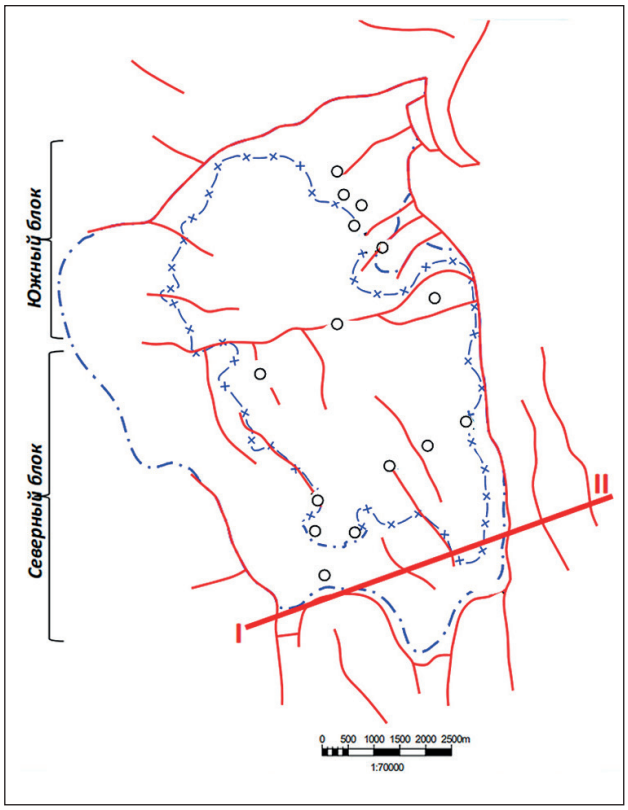


Рис. 2. **Схема тектонических нарушений залежи в карбонатных коллекторах пласта М1**

влияние естественной трещиноватости и вторичной пористости, выражающихся в высокой латеральной неоднородности ФЕС в соседних скважинах.

Выделение и трассирование поверхностей разломов (рис. 3) проводилось с помощью:

1) визуальной оценки – выделения в волновом поле по признакам смещения осей синфазности, потери корреляции, а также по изменению рисунка сейсмической записи;

2) анализа карт по отражающему горизонту М1 по кубам сейсмических атрибутов, связанных с регулярностью волновой картины (когерентность и ковариантность). Высокоамплитудные разломы выделяются достаточно явно, положение и распространение разломов с меньшей амплитудой внутри блоков требует проведения атрибутного анализа.

Породы-коллекторы месторождения N являются гидрофобными, соответственно, при высокой водонасыщенности вода будет «передвигаться» по системе трещин и не будет проникать в матрицу. Процесс дренирования блока матрицы будет происходить в том случае, когда внешний перепад давления превышает капиллярное давление (рис. 4). Установление критического размера блока матрицы, т.е. минимального размера, при котором газ или вода будут «обходить» блок и нефть, будет оставаться внутри этого блока, играет существенную роль. Выполненные расчеты указывают на невозможность гравитационного дренирования нефти водой. Значения высоты блоков матрицы изменяются в интервале от 0,01 до 5 м [3].

Одной из трудно решаемых задач на данной группе месторождений является разделение трещинных коллекторов на литотипы. Прогнозирование фильтрационно-емкостных свойств по результатам инверсии физически невозможно по причине низкого качества обработки материала (высокий фон кратных волн, высокая доля шумовой компоненты).

На основе применения методологии комплексирования геолого-геофизических данных, создания DFN моделей, атрибутного анализа результатов сейсморазведочных работ для месторождения N создана концептуальная модель ФЕС, отражающая высокую степень отличия свойств матрицы и трещин (разница проницаемости и трещин от 1 до 3 порядков), что позволяет более точно описывать вытеснение флюидов. Выполнена детализация разломной модели участка, учитывающая экранирующие разрывные нарушения, а также построена модель двойной пористости и проницаемости пласта М1 [3, 5].

Авторами проведена классификация фонда скважин месторождения N с использованием кластерного анализа, на основе которой были выделены 3 группы скважин, вскрывающие отложения, имеющие различные фильтрационно-емкостные характеристики. В результате кластеризации установлено, что характер распределения пористости и проницаемости зависит от развития трещиноватости коллекторов, связанной с положением тектонических разрывных нарушений.

Скважины первой группы вскрывают ненарушенные блоки органогенно-обломочных пелитоморфных известняков. Исходя из сопоставления группы с результатами классификации по методике Р.А. Нельсона [6], данная группа попадает в области 1 и 2 типа коллектора, основное пустотное пространство которого определяется трещиноватостью.

Вторая группа приурочена к областям развития тектонических нарушений и представлена трещиноватыми разностям органогенно-обломочных известняков. По классификации Нельсона данной группе соответствует в основном 3 и частично 4 тип коллектора, фильтрация флюида которых проходит по поровым каналам.

Третья группа также характеризуется развитием трещиноватости коллекторов, сами трещины при этом преимущественно заполнены кальцитом. Для данной группы скважин выделяется преимущественно 4, а также 2 и 3 тип коллектора по классификации Нельсона. Таким образом, данная группа характеризуется наиболее сложным строением пустотного

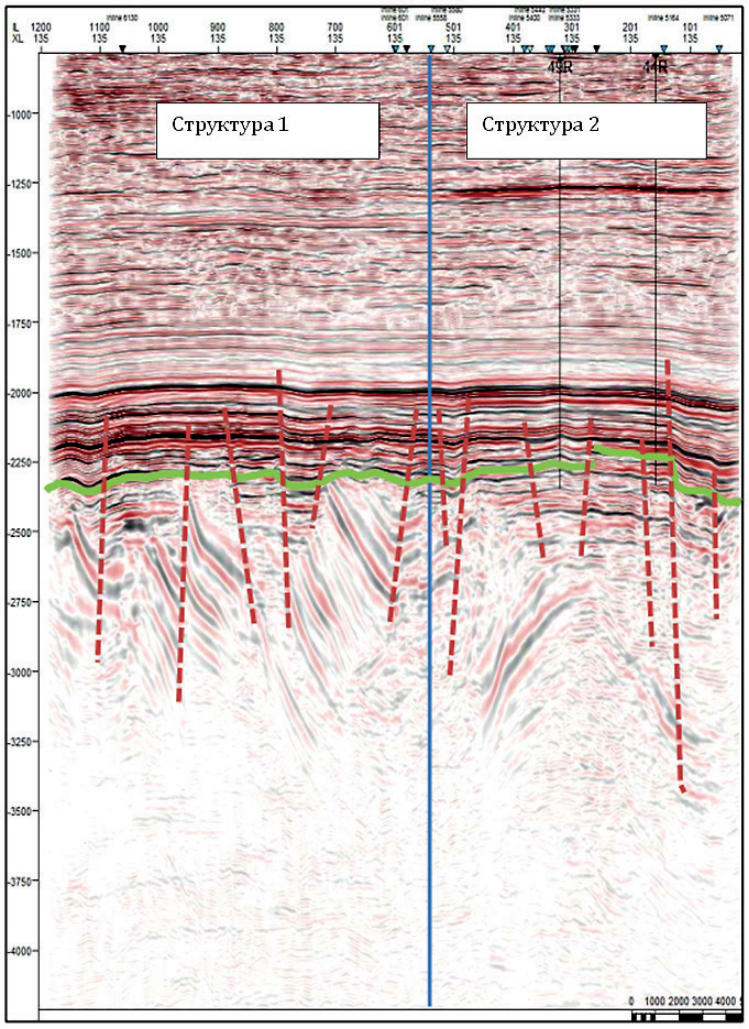


Рис. 3. **Сейсмический куб после специализированной обработки**

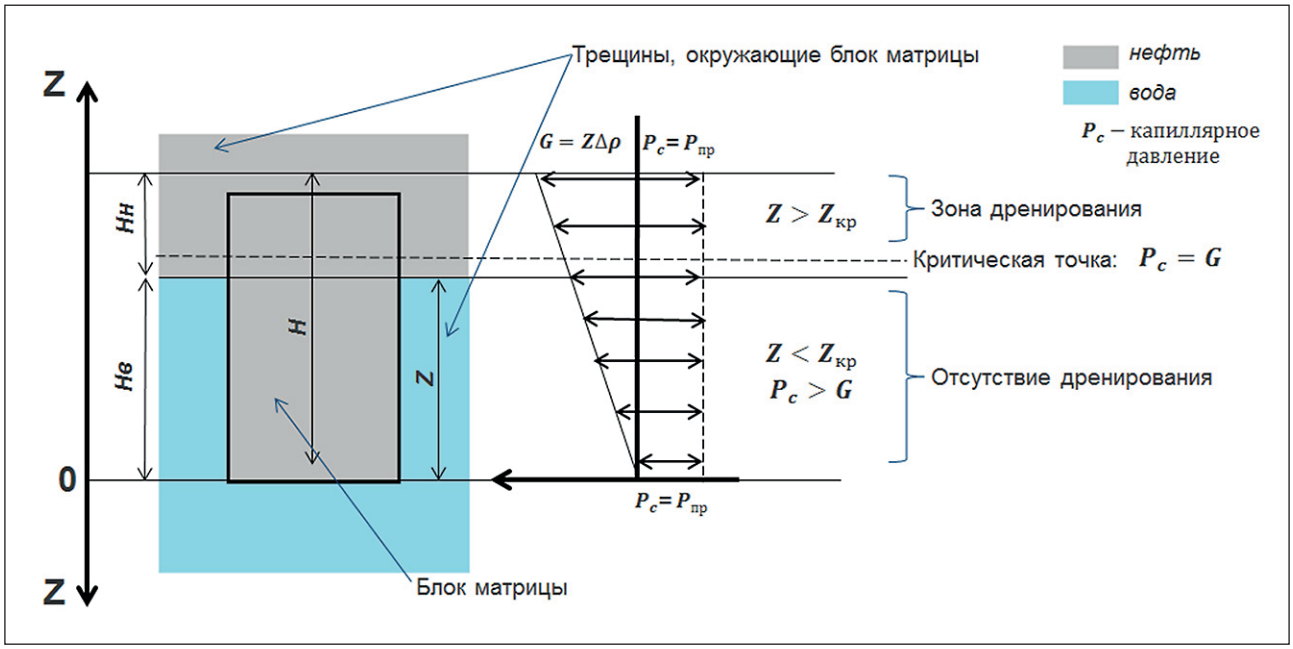


Рис. 4. **Схема гравитационного дренирования в блоке матрицы**

пространства, образованным как трещиноватостью, так и матрицей отложений.

На основе обобщения и анализа геолого-промысловых данных, авторами установлено, что в условиях анализируемой группы месторождений при освоении трещиноватых карбонатных коллекторов количество вскрытых бурением естественных трещин тесно связано с продуктивностью.

В процессе исследования залежей месторождения N традиционным способом бурения был выявлен определенный ряд проблем:

– высокие поглощения бурового раствора, вызванные обильной трещиноватостью коллектора;
– осыпи и обвалы стенок скважины;
– наличие прихватоопасных зон;
– низкие показатели проходки на долото и механической скорости бурения вследствие повышенного угнетающего давления на забой скважины [8–10]. Неуспешный опыт при освоении карбонатов в дальнейшем был детально изучен и учтен при разбуривании схожего по условиям соседнего месторождения, что позволило избежать многих ошибок и осложнений [3].

Передовые технологии бурения скважин при освоении залежей нефти в карбонатных коллекторах

Как показал опыт традиционного бурения скважин, основной причиной частых поглощений бурового раствора является развитая система разломов и связанная с ней высокая трещиноватость коллектора. Уход бурового раствора в трещины коллектора происходит за счет большого перепада давления в скважине и в пласте. Объемы поглощения промывочной жидкости настолько велики, что дальнейший процесс бурения становится невозможен (потери сигнала геонавигационного оборудования, сильный разогрев долота). В этих условиях удается вскрыть всего 1–2 трещины коллектора. Кроме того, высокая скорость движения жидкости по системе трещин внутри пласта создавала риск прорывов воды к скважинам. Этот факт был учтен специалистами компании ПАО «Газпром нефть» при освоении объектов-аналогов в карбонатных коллекторах [1, 3].

За последние годы компания существенно продвинулась в области освоения трещиноватых карбонатных коллекторов Урмано-Арчинской группы месторождений. Высокая эффективность бурения достигается путем комплексного подхода: детализации геологического строения целевого объекта, применения передовых технологий бурения с возможностью регулирования дифференциального давления в системе скважина-пласт, а также подбора оптимальных буровых растворов.

В зонах интенсивной трещиноватости, соответствующей преимущественно областям локации тектонических разломов (пример на рис. 2), основной целью является вскрытие максимального количества секущих пласт трещин. Такая задача трудновыполнима при бурении наклонно-направленных скважин. Одной из основных проблем при наклонно-направленном бурении при проектных параметрах, учитывающих оптимальный угол входа в целевой продуктивный пласт (в среднем 10–15°), является слабо прогнозируемая вероятность вскрытия сразу нескольких интервалов пласта с повышенной проницаемостью трещин. Поэтому применительно к карбонатным коллекторам палеозойского комплекса был принят наиболее оптимальный вариант бурения. Прежде всего, стали бурить преимущественно скважины с горизонтальным окончанием, что позволило существенно увеличить продуктивность за счет вскрытия большего количества трещин в пласте [13]. Данная технология позволила осуществлять вход в верхние интервалы пласта, перекрываемые породами коры выветривания под углом 60–70°, с последующим бурением на обсадной колонне на хвостовике с естественным падением угла при полной емкости коллектора [23].

Сама технология бурения на хвостовике и обсадной колонне известна добывающим компаниям уже много лет. Благодаря своим преимуществам в сравнении с традиционным бурением (сокращение времени бурения и устранения осложнений) она широко известна и относится к прогрессивным методам бурения скважин. Предупреждение осложнений в стволе скважины достигается за счет одновременного бурения и обсаживания ствола скважины обсадными трубами непосредственно в процессе бурения. Как показал опыт бурения, в карбонатах длина открытого ствола при диаметре хвостовика 127 мм составила в среднем 260 м, при этом сокращено количество поглощений и прочих осложнений, что отразилось на средней продолжительности бурения скважин (до 20 суток на скважину, при традиционном бурении – 35 суток) [23].

Преимуществом технологии бурения на обсадной колонне является возможное продолжение бурения ниже хвостовика в случае прихвата инструмента [23].

Как показал обзор источников в открытой печати, успешный опыт был получен компанией при бурении горизонтальных скважин по технологии бурения на депрессии Underbalanced Drilling (UBD) [13–18]. Схематическое описание технологии UBD приведено на рис. 5. Данная технология основана на принципе создания отрицательного перепада давления, при котором пластовое давление превышает давление столба жидкости в стволе скважины. В этих условиях фильтрат или жидкость глушения из бурового раствора не попадает в пласт и не ухудшает

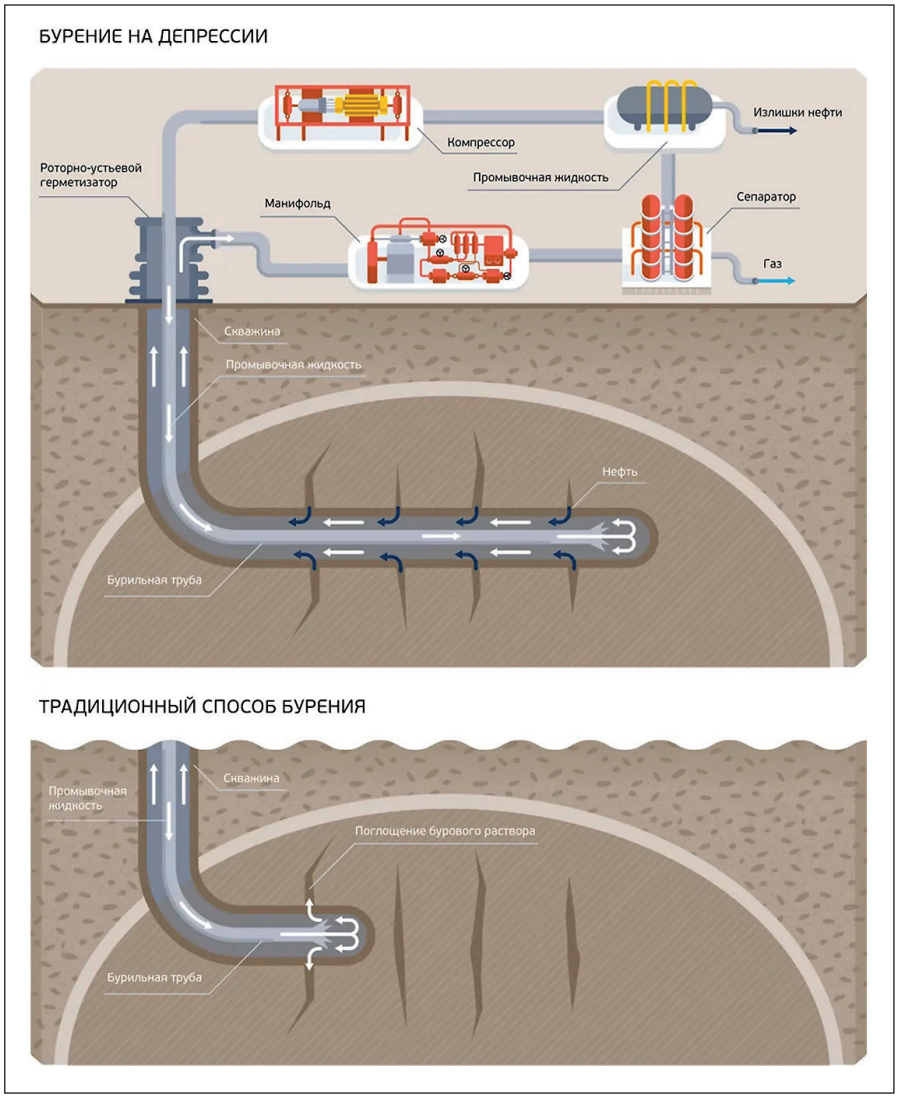


Рис. 5. **Схематическое описание технологии Underbalanced Drilling [13, 14]**

фильтрационно-емкостных характеристик пласта [12, 14, 15]. Такой подход исключает большую часть сопутствующих при традиционном бурении проблем, главным образом за счет возможности регулирования заданного дифференциального давления в системе скважина-пласт [16, 17, 20].

Основным преимуществом такого решения является возможность вскрытия наибольшего количества нефтепродуктивных трещин, чем при традиционных методах бурения скважин с горизонтальным окончанием.

Подбор буровых растворов для первичного вскрытия низкопроницаемых карбонатных коллекторов

Известно, что в процессе бурения вместе с фильтратом бурового раствора в поры пласта проникают тонкодисперсные фазы различных компонентов терригенных отложений, создавая кольматационные экраны внутри коллектора и фильтрационную корку на стенках скважины, что способствует снижению проницаемости призабойной зоны пласта.

Использование в качестве добавки наночастиц препятствует проникновению твердых частиц в пласт и способствует качественному вскрытию низкопроницаемого коллектора.

Некоторые преимущества использования нанобуровых растворов:

- снижение трения буровых труб о стенки скважины;
- уменьшение фильтрационных потерь промывочной жидкости;
- улучшение условий выноса шлама;
- укрепление стенок скважины при прохождении слабосцементированных горных пород;
- изменение смачиваемости горных пород и уменьшение вероятности коррозии оборудования.

В работе [21] показано, что добавка наночастиц оксидов кремния, алюминия и титана в буровой

раствор приводит к существенному улучшению транспорта шлама. Концентрация частиц в растворах варьировалась от 0.25 до 4 мас.%, а их размер от 5 до 190 нм. Установлено, что с уменьшением размера наночастиц и увеличением угла наклона скважины положительный эффект от добавки усиливается (рис. 6).

В работе [22] показано, что даже малые добавки наночастиц значительно улучшают реологические характеристики буровых растворов, а влияние добавки зависит не только от концентрации, но и от размеров и материала наночастиц. При этом добавка наночастиц изменяет не только вязкие, но и упругие свойства буровых растворов и делает эти характеристики более стабильными в зависимости от температуры.

Применительно к горно-геологическим условиям залегания нефтепродуктивных пластов месторождений Томской области с выраженной трещиноватостью коллекторов компанией «Газпром нефть» применяются буровые растворы на водной основе, обладающие способностью утрачивать реологические свойства в статичном положении. Одна из таких систем вызывает экранирующий эффект за счет увеличения вязкости жидкости при низких скоростях сдвига, предотвращающий разрушение стенок ствола скважины в неустойчивых пластах.

ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка трещиноватых и карбонатных коллекторов сопряжена с рядом сложностей. Трещиноватые коллекторы отличаются высокой неоднородностью, что затрудняет прогнозирование и управление разработкой. Характер и плотность трещин, их взаимосвязь с поровым пространством, а также свойства вмещающих пород оказывают сильное влияние на фильтрационно-емкостные свойства. Карбонатные коллекторы также характеризуются сложным строением и неоднородностью. Сложные текстуры пород, наличие каверн, пещер, внутренних и внешних барьеров проницаемости делают прогнозирование режима фильтрации непростым. Непредсказуемость поведения флюидов в таких коллекторах приводит к неэффективному дренированию, а прогнозирование запасов и подсчет запасов оказывается затруднительным.

Предпосылками поглощений бурового раствора при бурении скважин Урмано-Арчинской группы стала слишком высокая плотность бурового раствора (1,06 г/см^3) в сочетании с низким качеством очистки ствола. В этой связи были пересмотрены характеристики (минимальная плотность) применяемого бурового раствора с учетом реального «окна бурения» – диапазона давлений между поровым давлением и давлением гидроразрыва пласта, выявлены давление начала поглощения и давление обрушения, что позволило дать заключение о реальном окне бурения. В конечном итоге, были разработаны оптимальные подходы в рамках стратегии бурения.

Во-первых, на этапе разбуривания карбонатных залежей палеозойского фундамента с выраженной трещиноватостью и кавернозностью коллекторов была реализована новая схема бурения и технология закачивания скважин [18].

Во-вторых, успешно была апробирована технология бурения скважин на депрессии (технология UBD).

3) В-третьих, ведутся исследования по подбору технологий качественного скрытия низкопроница-

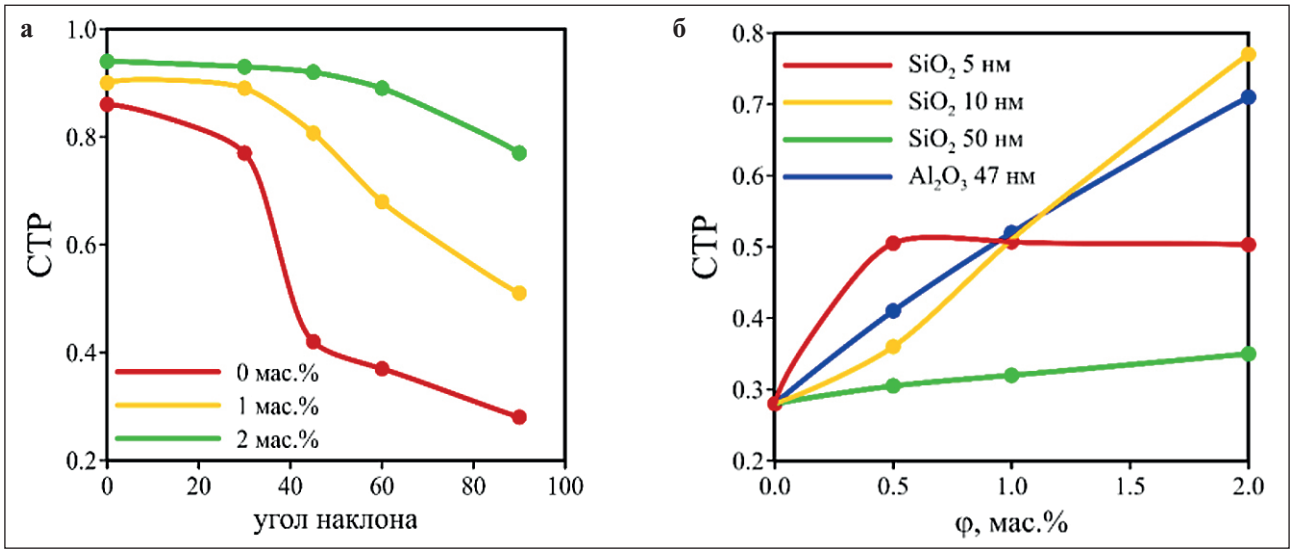


Рис. 6. **Зависимость коэффициента эффективности выноса шлама от:** а) угла наклона скважины для различных концентраций наночастиц; б) концентрации наночастиц различного материала и размера [22]

емых карбонатов и сохранения их первичных фильтрационно-емкостных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе обобщения и анализа геолого-промысловых данных авторами установлено, что в условиях выявленной группы месторождений при освоении трещиноватых карбонатных коллекторов продуктивность скважины зависит от количества вскрытых при бурении природных трещин, которые пронизывают карбонатные породы. Разрывная тектоника оказала основное влияние на развитие зон высокой трещиноватости карбонатных коллекторов, являющихся основной причиной частых поглощений бурового раствора при бурении скважин с горизонтальным окончанием.

Кластеризация фонда скважин объекта разработки в карбонатных коллекторах позволила выделить 3 группы скважин, вскрывающие отложения, имеющие различные фильтрационно-емкостные характеристики. Установлено, что характер распределения пористости и проницаемости зависит от развития трещиноватости коллекторов, связанной с положением тектонических разрывных нарушений.

Аналитические исследования в периметре российских нефтегазовых компаний показали, что эффективность технологий бурения скважин в трещиноватых карбонатных коллекторах достигается путем комплексного подхода: детализации геологического строения целевого объекта, адаптированной технологии бурения с возможностью регулирования дифференциального давления в системе скважина-пласт, а также подбора оптимальных буровых растворов. За счет своей высокой удельной поверхности и размера наноматериалы способствуют улучшению фильтрационных и реологических свойств бурового раствора.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ефимов А.С., Зайцева А.Ю., Масленников М.А., Смирнов Е.В. Состояние и перспективы развития сырьевой базы углеводородов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2017. № 3. С. 19–41.

2. Ступакова А.В., Соколов А.В., Соболева Е.В. Геологическое изучение и нефтегазоность палеозойских отложений Западной Сибири // Георесурсы. 2015. Т. 61, № 2. С. 63–76.

3. Ахмерова А. В. Эволюция концептуальной модели низкопроницаемого трещиноватого коллектора / А.В. Ахмерова, Д.Ч. Галлямова, А.В. Мельников // Нефтегазовое дело. 2019. Т. 17, № 5. С. 6–14.

4. Maerten, F. iBem3D, a three-dimensional iterative boundary element method using angular dislocations for modeling geologic structures / Maerten F., Maerten, L., Pollard, D.D.. Comput. Geosci. 2014; 72: 1-17.

5. Ахмерова А.В. и др. Эволюция концептуальной модели низкопроницаемого трещиноватого коллектора // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 9. С. 39–48.

6. Willis, M.E. Reservoir Fracture Orientation and Density from Reflected and Scattered Seismic Energy / Willis M.E, Pearce F., Burns D.R., Byun J., Minsley B. 66th EAGE Conference & Exhibition. Extended abstract; 2004.

7. Nelson R.A. Geological analysis of naturally fractured reservoirs. – Houston, TX: Gulf Professional Publishing; 2001.

8. Абросимова О.О., Белова Е.В. Резервуары углеводородов в эрозионно-тектонических выступах доюрских пород юговосточной части Западно-Сибирской плиты [Томская область] // Геология нефти и газа. 2000. № 3. С. 17–21.

9. Каюров Н.К., Глинских В.Н., Сухорукова К.В. Характеристика сложнопостроенных палеозойских коллекторов Арчинского месторождения (Томская область) по данным ГИС // Интерэкспо гео-Сибирь. 2016. Т 2. № 2. С. 202–206

10. Эффективность и развитие. История Арчинского месторождения [Электронный ресурс]. URL: https://obzor.city/article/650222---goluboe-zoloto-s-drevnego-rifa.-istorija-archinskogo-mestorozhdenija (дата обращения: 15.03.2022).

11. Corbett P., Svirsky D., Ryazanov A., Pankov M., Posysoev A. Hydraulic Flow Inots Resolve Reservoir Description Challenges in a Siberian Oil Field. SPE 87056.

12. Победить палеозой. «Газпромнефть-Восток» успешно осваивает Урманское месторождение [Электронный ресурс]. URL: https://www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2008-october/1104630/ (дата обращения: 05.03.2022).

13. Ортин И.В. Опыт бурения на депрессии в палеозойских отложениях Томской области / И.В. Ортин; науч. рук. Д.В. Коношонкин // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXVI Международного симпо-

зиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященный 90-летию со дня рождения Н.М. Рассказова, 120-летию со дня рождения Л.Л. Халфина, 50-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова. Томск, 4–8 апреля 2022 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2022. С. 211–212.

14. Бурение скважин на депрессии и репресии [Электронный ресурс]. URL: https://neftegaz.ru/science/development/331508-burenie-skvazhin-na-depressii-i-represii/ (дата обращения: 19.02.2022).

15. Сибирская нефть. Бурение на депрессии – современная технология строительства скважин, которая позволяет более эффективно разрабатывать сложные запасы [Электронный ресурс]. URL: https://inlnk.ru/goNDAK (дата обращения: 18.03.2022).

16. https://www.slb.com/reservoir-characterization/surface-and-downhole logging/wireline-openhole-logging (дата обращения 29.06.2024).

17. https://www.rogtecmagazine.com/газпром-нефть-инновации-на-горизонте/?lang=ru (дата обращения 29.06.2024).

18. Neftegaz.ru Бурение скважин на депрессии и репресии [Электронный ресурс]. URL: https://neftegaz.ru/science/development/331508-burenie-skvazhin-na-depressii-i-represii/ (дата обращения: 19.02.2022).

19. www.gazprom-neft.ru Сибирская нефть. Бурение на депрессии — современная технология строительства скважин, которая позволяет более эффективно разрабатывать сложные запасы [Электронный ресурс]. URL: https://inlnk.ru/goNDAK (дата обращения: 18.03.2022).

20. Системы буровых растворов и реагенты // Каталог компании «M-I SWACO». 2014. С. 13

21. Минаков А.В., Михиенкова Е.И., Жигарев В.А., Неверов А.Л., Рудяк В.Я. Исследование влияния добавки наночастиц на свойства буровых растворов // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80, № 4. С. 435–444.

22. Михиенкова Е.И. Исследование особенностей фильтрации буровых растворов с добавками наночастиц // Проблемы геологии и освоения недр. 2018. № 2. С. 509–510.

23. Малюков В.П., Траоре М.А. Применение технологии бурения на обсадных трубах для вскрытия продуктивных горизонтов углеводородных месторождений // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: «Инженерные исследования». 2017. Т. 18. № 4. С. 472–479.

24. ООО Газпромнефть Научно-Технический Центр. Новости компании // PROнефть. Профессионально о нефти. 2018. № 3(9). С. 3–11. – EDN XZFBZJ.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мельников Александр Викторович – руководитель программ «Газпромнефть НТЦ», Санкт-Петербург, Россия, alv.melnikov@gmail.com, https://orcid.org/0009-0001-8041-2026

Султанов Шамиль Ханифович – доктор технических наук, профессор, научный руководитель отделения НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты», профессор кафедры геологии и разведки нефтяных и газовых месторождений, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, ssultanov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3481-9519

Махмутов Алмаз Аксанович – доктор геолого-минералогических наук, профессор Академии наук Республики Башкортостан, доцент, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, makhmutov_aa@mail.ru, https://orcid.org/0009-0004-3694-5484

Чибисов Александр Вячеславович – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник отделения НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, z077@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1382-2391

ВКЛАД АВТОРОВ

Мельников А.В. – формирование концепции научного исследования, формулировка научных выводов.

Султанов Ш.Х. – формирование концепции научного исследования, окончательное утверждение версии для публикации.

Махмутов А.А. – формирование концепции научного исследования и подведение итогов.

Чибисов А.В. – аналитическое исследование, подготовка научной публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 04.11.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024; принята к публикации 06.12.2024.

SYSTEM SOLUTIONS FOR TECHNOLOGICAL PROBLEMS

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-576-586

CC BY 4.0

The influence of nano-additives on the technical properties of drilling mud for drilling and well reconstruction

A.Y. Abusal Yousef[1]*, Irina A. Chetvertneva[1], Rustem A. Ismakov[1], Artur R. Yakhin[1], Marianna E. Loginova[2]

[1] Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia
[2] NPF Geofizika, Ufa, Russia

* Corresponding author: e-mail: yousef-abusal@mail.ru.

ABSTRACT

Introduction. Drilling and reconstruction of oil and gas wells are key stages in the development of hydrocarbon fields. One of the most significant technological elements that greatly influences the efficiency of the process is the drilling fluid (DF). It performs many functions, including cooling and lubrication of rock-cutting and special tools, bottomhole cleaning from drilled rock, maintaining well wall stability and many others. In recent years, special attention has been paid to the use of nanomaterials in the DF drilling fluid composition. Nanoscale additives can significantly improve technological properties of water-based muds, increase their efficiency and reduce drilling costs. **Methods and Materials.** The influence of additives on general technological parameters of Clay-Free Drilling Mud (CFDM) was evaluated. Special attention was paid to revealing the influence of the developed experimental additives on the friction coefficient and antifriction properties of (CFDM), which were determined using modified friction machine AI5018. **Results and discussion.** This study focuses on the investigation of the impact of nano-additives on the technical properties of water-based mud (WBs) and their effectiveness for drilling and well reconstruction. In the course of the work, comprehensive laboratory studies have been carried out to evaluate the effect of nano-additives of different nature, such as nano-graphite and nano-carbon materials, on the lubricating properties of water-based mud (WBs), which helps to reduce the wear of drilling equipment, increase the mechanical speed of drilling and, as a consequence, reduce the time and financial costs of well construction and re-construction. **Conclusion.** The introduction of nano-additives allowed significantly in improving the technological properties of drilling fluid DF. The obtained results can be used to improve the compositions of solutions based on the use of nanomaterials, which will increase the efficiency and reliability of well drilling processes.

KEYWORDS: drilling, nano additives, drilling mud, well injection, lubricating additives

ACKNOWLEDGEMENTS: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under Agreement No. 075-152022-297 within the framework of the program of creation and development of NCMU "Rational development of liquid hydrocarbon reserves of the planet".

FOR CITATION:
Abusal Yousef A.Y., Chetvertneva I.A., Ismakov R.A., Yakhin A.R., Loginova M.E. The influence of nano-additives on the technical properties of drilling mud for drilling and well reconstruction. *Nanotechnologies in Construction.* 2024; 16 (6): 576–586. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-576-586. – EDN: PCRKCQ.

INTRODUCTION

Nowadays, nanotechnology has become a rapidly developing field of research with both new scientific and practical applications. The properties of the created nanomaterials differ from the properties of macromaterials with the same chemical composition at the nanoscale.

Drilling of oil and gas wells is a complex and expensive process due to great depths, high pressures and geographical conditions. The study of the effect of various additives, including nano-additives, on the technological parameters of water-based drilling fluids is promising, especially for well reconstruction by sidetracking. A large number of scientific and experimental studies by Russian and foreign scientists are carried out in this area. Thus, conceptual studies in the field of physical and chemical properties of drilling fluids are reflected in the scientific works of Ovchinnikov V.P. [1], Konesev V.P. [1], Kone-

© Abusal Yousef A.Y., Chetvertneva I.A., Ismakov R.A., Yakhin A.R., Loginova M.E., 2024

sev V.P. [2]. [1], Konesev G.V. [2], A.S. Savenkov. [3], Ismakov R.A. [4, 5], Gray J.R. [6], Mahamathozhaev D.R. [7], Konate N. and other scientists [8].

To develop further research in the field of additives influence on drilling mud properties, the authors of the article chose water-based biopolymer drilling mud (WBM), because this initial system allows to overcome effectively complicated drilling intervals and to open productive formations qualitatively. As lubricating additives we used graphene oxide nanoplates (G-T1), sawdust (in the form of flour) and lubricating additive Sonbur 1101.

Nano-graphene G-T1 (manufacturer RUSGRAFEN LLC), is a black powder with particles of 3–10 nm in size. Three concentrations of graphene oxide RG-T1 (0.05; 0.100 and 0.50% by weight of the initial CFDM) were used to study the effect of graphene oxide RG-T1 on the solution structure, its physical, mechanical and rheological properties.

Sonbur 1101 is a mixture of: salt of monoethanolamine and crude tall oil – 10–12 wt.%; toluene (GOST 14710-78) – 5–20 wt.%; oxal (TU 38.103429-83); polyglycols (TU 38.30214-88) – the rest.

Experimental studies to determine the optimum ratio of lubricant additive ingredients

Using the developed mathematical apparatus and correlation analysis method by domestic scientists from Ufa State Petroleum Technical University [9, 10], experimental studies were carried out.

To specify the concentrations of chemical reagents: clay powder and lubricating additive No. 2 (nano-graphite), the experiment planning matrix was used, and calculations were performed in the statgraphics program and manually.

In order to regulate the properties of the drilling fluid and to select the optimum concentrations, a simple 2k type full-factor experiment was used in which all factors are varied at two levels. The concentrations of two reagents, clay powder (X_1) and lubricant number 2 (X_2), were chosen as the varying factors. The variation interval, upper and lower levels of reagent concentrations for clay powder were 2.5, 3.5, 2.5% and for grease number 2 were 0.05, 0.2, 0.05% respectively. The experiment planning matrix is presented in Table 1.

Further calculations were carried out in the statgraphics program. The obtained data are presented in tabular form (Table 2). The obtained value of the Cochran criterion is 0.36 and the hypothesis of homogeneity of dispersions is accepted.

Let us calculate the coefficients of the regression equation by formula (1):

$$b_i = \frac{1}{N}\sum x_0 y_u \quad (1)$$

$$b_0 = \frac{1}{N}\sum x_0 y_u = \frac{1}{4}\cdot(2{,}45 + 3{,}45 + 2{,}3 + 3{,}3) = 2;$$

$$b_1 = \frac{1}{N}\sum x_1 y_u = \frac{1}{4}\cdot(-2{,}45 + 3{,}45 - 2{,}3 + 3{,}3) = 0{,}5;$$

Table 1
Significance of Variable Factors

Level of varying factors	Code designation	Clay powder, %	Grease No. 2, %
		X_1	X_2
Basic level	0	1	0.15
Variation interval	ΔX_i	2.5	0.05
Upper level	+1	3.5	0.2
Lower level	– 1	2.5	0.05

Table 2
Experimental data and results obtained

Experience number	Y_{u1}	Y_{u2}	Y_n	$Y_u - Y_n$		$(Y_u - Y_n)^2$		S_u^2
				$Y_{u1} - Y_n$	$Y_{u2} - Y_n$	$(Y_{u1} - Y_n)^2$	$(Y_{u2} - Y_n)^2$	
1	2.5	0.05	2.45	0.05	-2.4	0.0025	5.76	5.7625
2	3.5	0.05	3.45	0.05	-3.4	0.0025	11.56	11.5625
3	2.5	0.2	2.3	0.2	-2.1	0.04	4.41	4.45
4	3.5	0.2	3.3	0.2	-3.1	0.04	9.61	9.65
The sum of Σ			11.5					31.425

$$b_2 = \frac{1}{N}\sum x_1 y_u = \frac{1}{4}\cdot(-2{,}45 - 3{,}45 + 2{,}3 + 3{,}3) = -0{,}075;$$

$$b_{12} = \frac{1}{N}\sum x_1 y_u = \frac{1}{4}\cdot(2{,}45 - 3{,}45 - 2{,}3 + 3{,}3) = 0.$$

Further in the program statgraphics and having carried out calculations manually for definition of mathematical description of the influence of two chemical reagents on properties of drilling mud, the received model of the first order has the form:

$$Y = 2.875 + 0.5X_1 - 0.075X_2 + 0.0X_1X_2. \quad (2)$$

Statistical significance of the equation coefficients is checked by the condition $b_i \leqslant 2\Delta b_i$, where $2\Delta b_i$ is the confidence interval. If this condition is met, the coefficients are insignificant and the equation terms with insignificant coefficients are discarded.

The boundary of the confidence interval is determined by formula (3):

$$\Delta b_i = t_{кр} \cdot S(b_i), \quad (3)$$

where $S(b_i)$ – is the mean square error of the regression equation coefficients; $t_{кр}$ – critical value of Student's criterion.

$$S(b_i) = \frac{S(y)}{\sqrt{N \cdot r}} = \frac{2{,}80}{\sqrt{4 \cdot 2}} = 0{,}98, \quad (4)$$

where $S(y)$ – is the experimental error determined by formula (5):

$$S(y) = \sqrt{S^2(y)} = \sqrt{7{,}85} = 2{,}80, \quad (5)$$

where $S^2(y)$ – is the variance of reproducibility, determined by formula (6):

$$S^2(y) = \frac{1}{N}\sum S_u^2 = \frac{1}{4}\cdot 31{,}425 = 7{,}85. \quad (6)$$

The critical value of Student's criterion is chosen according to Table 5 depending on the number of degrees of freedom $f = N \cdot (r-1)$ and the given significance level $p = 0.05$. In our case $f = 4 \cdot (2-1) = 4$.

Then $\Delta b_i = t_{кр} \cdot S(b_i) = 2{,}78 \cdot 0{,}98 = 2{,}72$ and $2\Delta b_i = 5{,}44$.

Consequently, the coefficients b_1, b_2, b_{12} are statistically insignificant, and the equation takes the form: $Y = 0$.

The hypothesis of adequacy of the regression equation is tested by the condition: $F_p \leqslant F_т$ where F_p and $F_т$ – are the values of Fisher's criterion.

Calculated value F_p is determined by formula 7:

$$F_p = \frac{S^2_{ад}}{S^2(y)}, \quad (7)$$

where $S_{ад}^2$ – is the adequacy variance, determined by formula 8:

$$S^2_{ад} = \frac{r}{N-\lambda}\sum(\tilde{y}_u - y_u)^2, \quad (8)$$

where λ is the number of significant coefficients of the regression equation;

$\tilde{y}_u$ – calculated value of the optimization parameter for each experiment.

The presented results of the obtained calculations on The results of the obtained equations reflecting the optimal concentrations of additives on the properties of drilling mud are presented in Table 3. To obtain the values of parameters for each experiment, the values of X_1, X_2, X_1X_2 from Table 3 were substituted into the obtained equations and the values of y_u and the adequacy variance were determined.

(a) Including all coefficients:

$$S^2_{ад} = \frac{r}{N-\lambda}\sum(\tilde{y}_u - y_u)^2 = \frac{2}{4-0}\cdot 0 = 0;$$

b) taking into account significant coefficients:

$$S^2_{ад} = \frac{r}{N-\lambda}\sum(\tilde{y}_u - y_u)^2 = \frac{2}{4-3}\cdot 0{,}09 = 0{,}18.$$

Let's determine the calculated values of Fisher's criterion:

(a) Including all coefficients:

$$F_p = \frac{S^2_{ад}}{S^2(y)} = \frac{0}{7{,}85} = 0;$$

Table 3

Calculated and experimental values of parameters

Experience number	Taking into account the coefficients				Excluding coefficients			
	$\tilde{y}_u$	y_u	$\tilde{y}_u - y_u$	$(\tilde{y}_u - y_u)^2$	$\tilde{y}_u$	y_u	$\tilde{y}_u - y_u$	$(\tilde{y}_u - y_u)^2$
1	2.45	2.45	0	0	2.45	2.3	0.15	0.0225
2	3.45	3.45	0	0	3.45	3.3	0.15	0.0225
3	2.3	2.3	0	0	2.3	2.45	–0.15	0.0225
4	3.3	3.3	0	0	3.3	3.45	–0.15	0.0225
The sum of Σ				0				0.09

b) taking into account significant coefficients:

$$F_p = \frac{S^2_{ад}}{S^2(y)} = \frac{0{,}18}{7{,}85} = 0{,}022.$$

The tabular value of Fisher's criterion is determined for the corresponding degrees of freedom $f_{ад} = N–\lambda$; $f_E = N \cdot (r–1)$ and the accepted significance level $p = 0.05$.

$F_T = 6.9$ for $f_{ад} = 4–2 = 2$ and $f_E = 4 \cdot (2–1) = 4$.

In this case $F_{P1} < F_{P2} < F_T = 6{,}4$.

Consequently, the equations are adequate. In the case when the selected model is not adequate, a new mathematical model is selected and the planning of experiments followed by similar processing of the results is repeated.

To determine the optimal concentrations of reagents, we convert from the coded values of the equation variables to natural values using the data in Table 4.

$$X_1 = \left(\frac{x_1 - 1}{2{,}5}\right);\ X_2 = \left(\frac{x_2 - 0{,}15}{0{,}05}\right);$$

$$X_1 \cdot X_2 = \left(\frac{x_1 - 1}{2{,}5}\right)\left(\frac{x_2 - 0{,}15}{0{,}05}\right) = 8X_1X_2 - 1{,}2X_1 - 8x_2 + 1{,}2.$$

Then the regression equation will take the form:

$$Y = 2.875 + 0.5X_1 – 0.075X_2 + 0.0X_1X_2 =$$
$$= 2{,}875 + 0{,}5 \cdot \left(\frac{x_1 - 1}{2{,}5}\right) - 0{,}075 \cdot \left(\frac{x_2 - 0{,}15}{0{,}05}\right) +$$
$$+ 0 \cdot (8x_1x_2 - 1{,}2X_1 - 8x_2 + 1{,}2) =$$
$$= \frac{29 + 2x_1 - 15x_2}{10}.$$

Let's determine the concentration of lubricating additive No. 2 x_2, at $K_1 = 0.2$, clay powder concentration $x_1 = 3\%$:

$$K1 = \frac{29 + (2 \cdot 3) - 15x_2}{10} \rightarrow x_2 = 0{,}2\ \%.$$

Thus, the optimum concentration of additive No. 2 is 0.2%.

METHODS AND MATERIALS

The need to build similar machines, structures, and facilities has given rise to the process of modeling, the basis of which is the similarity of physical processes according to a number of features. Experiments without a properly constructed model of the process, as a rule, turn out to be incorrect and inaccurate. For accurate modeling it is necessary to apply criteria of physical similarity of processes. Earlier such experimental studies were carried out by Russian and foreign scientists. Thus, I.I. Dubov developed an innovative technology for the use of anti-seize additive in sidetrack drilling [11]. A group of scientists Akhmetzyanov R.R., Zhernakov V.N. [13] developed a mathematical model reflecting the assessment of the influence of different compositions and concentrations of inorganic salts on the properties of drilling fluids.

The oil and gas industry, like other industries, involves the introduction of new technologies, construction of facilities, modeling of various processes. They are accompanied by calculation of similarity criteria for this or that action. Let's consider the application of similarity criteria specifically in the construction of oil and gas wells.

In oil and gas well drilling there are many examples of calculation of similarity criteria for modeling various operations.

At the preliminary stage, the effect of additives on the general technological parameters of the (CFDM)was evaluated. Particular attention was paid to revealing the influence of the developed experimental additives on the indicators of antifriction properties of (CFDM), which were determined on a modified friction machine AI5018.

The necessity to evaluate the efficiency of using flushing fluids in drilling oil and gas wells, including lubricating

Table 4

Main results of experimental studies for oxide-graphene RG-T1

No.	Load H	Lubricant additive %	RPM speed	Time Minutes	Friction torque	Coefficient of friction
1	100	0.5 (nano-graphene)	150	10	1.18	0.168571
2	200		150	10	1.34	0.095714
3	300		150	10	1.51	0.071905
1	100	0.1 (nano-graphene)	150	10	1.18	0.168571
2	200		150	10	1.35	0.095714
3	300		150	10	1.48	0.071905
1	100	0.05 (nano-graphene)	150	10	1.19	0.17
2	200		150	10	1.31	0.093571
3	300		150	10	1.50	0.071429

additives and reagents on the basis of complex effects in relation to friction "metal-to-metal" or "metal-rock", which was previously investigated [14–17], is explained by the lack of friction test experiments to ensure the modes and conditions of rolling (crushing) of casing pipes.

The tests were conducted on our modernized friction machine AI 5018. In the process of laboratory tests the friction torque, clamping force and shaft speed were adjusted and measured. The main technical characteristics of AI 5018 allow modeling the process of friction of a pair "metal-to-metal". The maximum and minimum rotational speed of the lower shaft is 2000 and 50 rpm respectively, the pressing force of the samples reaches 5000 N, and the range of friction torque measurement is from 0.5 to 20 Nm.

Thus, the AI 5018 friction machine can be used to carry out tests with different specimens, loads and rotation speeds of specimens, as well as slip coefficients.

Figure 1 the circuit diagram of the machine.

On the described machine it is possible to simulate various schemes of interaction of friction pairs: "disk–disk", "disk–pad" or "shaft–bushing" – including the use of a special chamber for placing the rubbing samples in a liquid medium.

This list of interaction schemes was extended by us due to partial modernization of the machine. To realize the idea, it was necessary to change the experimental setup from material friction testing to a possible increase in the diameter of the workpiece. When implementing the first scheme of testing the specimen, the load is applied to a disk that is placed over the workpiece under study (Fig. 2, a). In our case, the modernization of the setup will be to apply the load to the inside of the workpiece, and accordingly, it was necessary to fix the working disk inside the test specimen (Fig. 2, b).

To realize this test method, an auxiliary circuit was designed and fabricated through which the load on the specimens is carried and regulated.

Experimental part

The tests were carried out on a modified device "AI-5018" with two above mentioned types of drilling muds with different percentage of each reagent. The load on the AI-5018 device was changed stepwise – 10, 20, 30, 40 kg.

Figure 3 shows the process of experiments to further determine the friction coefficient of the metal-to-metal pair in the drilling fluid medium.

RESULTS AND DISCUSSION

The main experimental results are summarized in Table 4 and Figure 4.

From the obtained data we can conclude that the highest efficiency of nano-graphene is observed at small values of load 100–200 N, and then the effectiveness of reducing the coefficient of friction is less pronounced (at 300 N). Also with changing the concentration of nano-graphene observed a decrease in the friction coefficient on average by a factor of 3 when increasing the concentration from 0.05 to 0.5.

Further studies were directed to investigate the frictional properties of Sonbur 1101 lubricant additive.

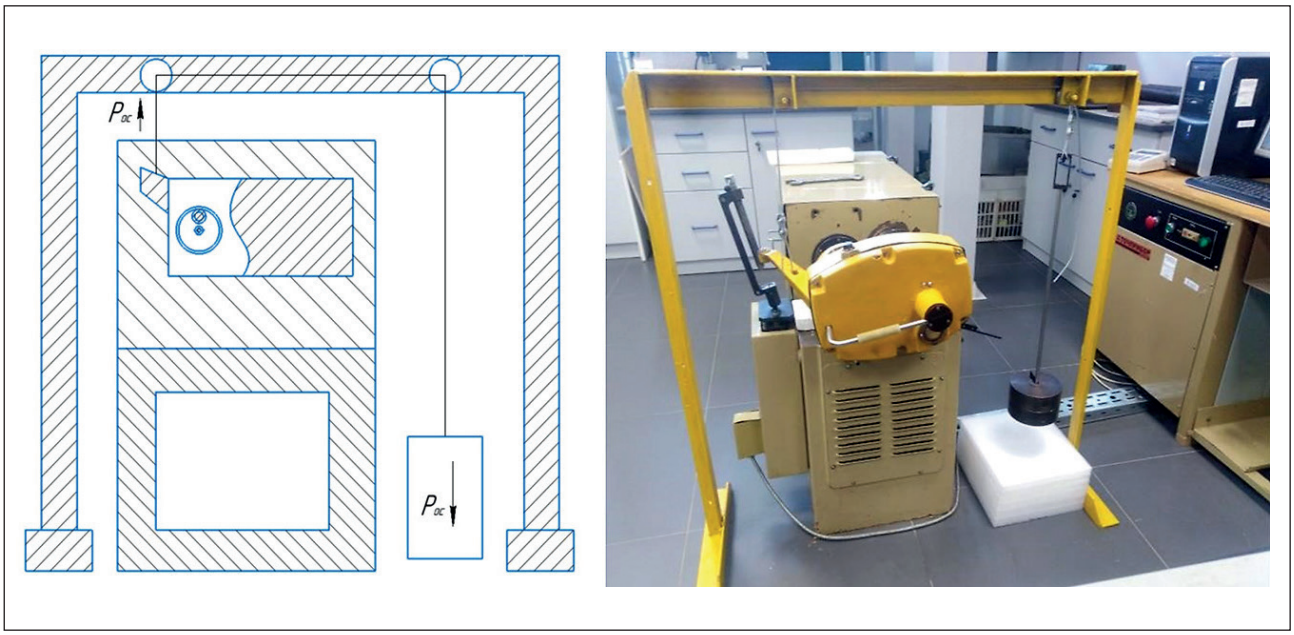


Fig. 1. **Scheme of the modernized system of friction machine load creation AI-5018**

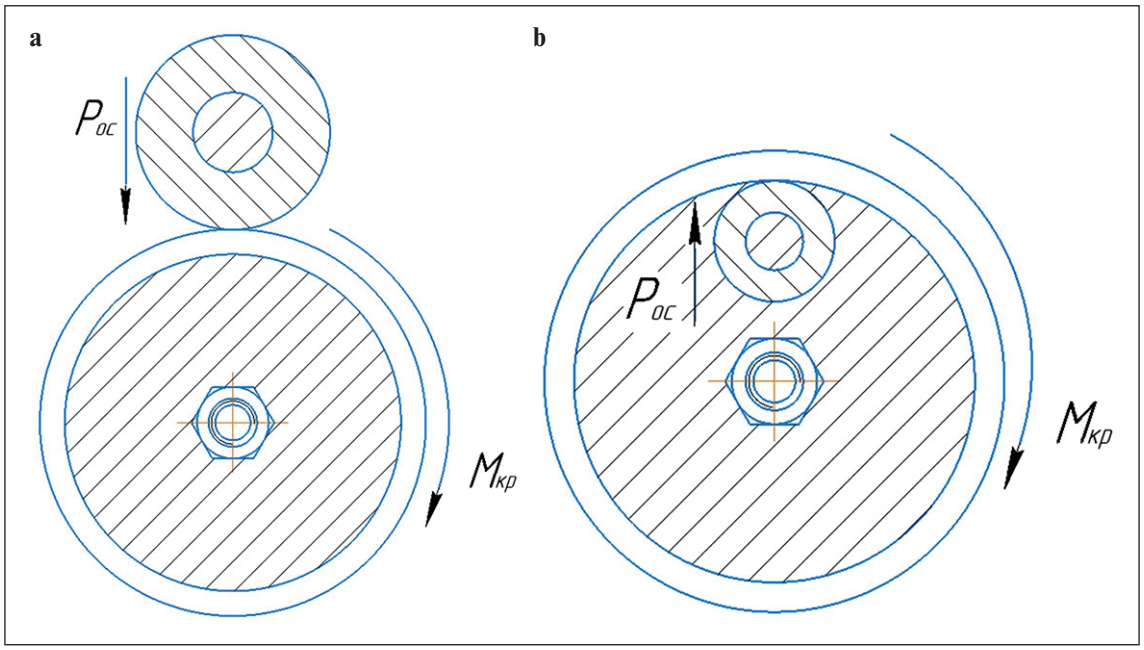


Fig. 2. **Traditional method and necessary loading scheme of friction pair**

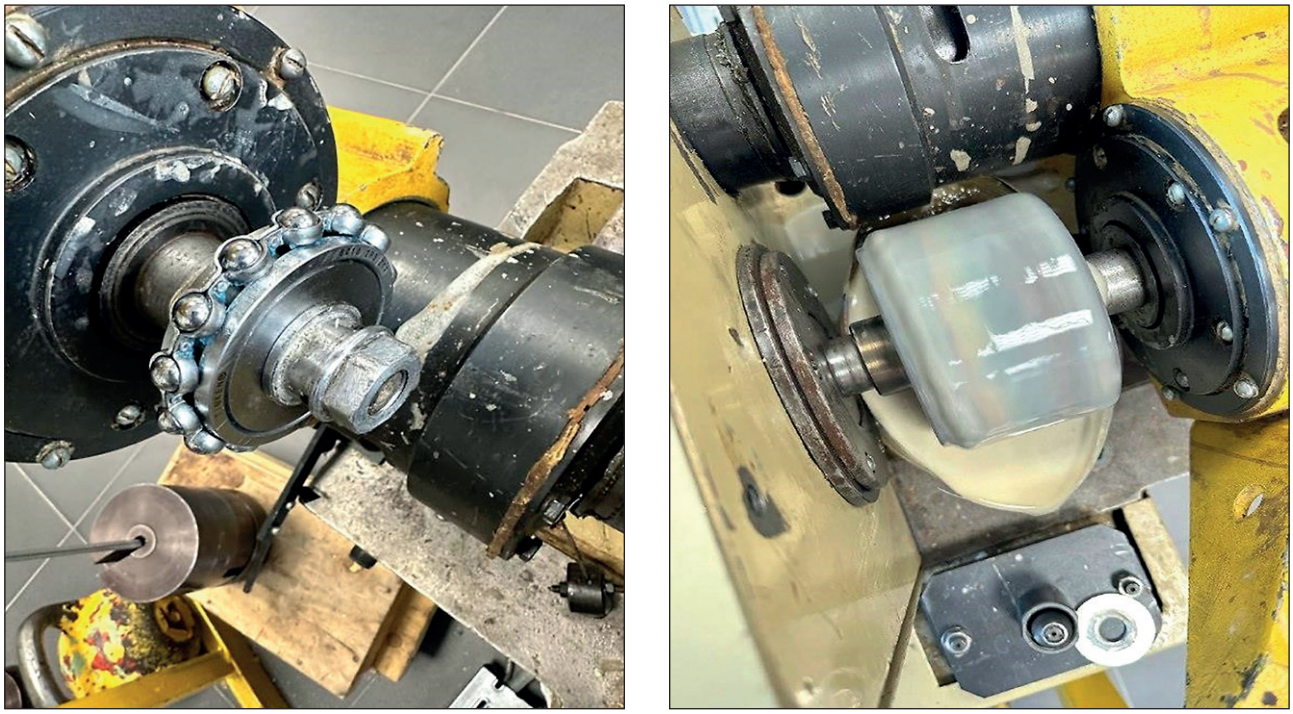


Fig. 3. **General view of the modernized friction unit of the AI-5018 machine for testing in the drilling fluid environment**

In the experiments, the initial solutions with the content of Sonbur 1101, respectively 0, 5; 1.0 and 1.5% by mass were used. The main results of experimental studies for the additive Sonbur1101 are shown in Table 5 and Fig. 5.

From the obtained data we can conclude that the greatest efficiency of lubricating additive "sonbur" is observed at small values of load 100–200 N, then the effectiveness of reducing the coefficient of friction is less pronounced (at 300 N). Also with the increase of concentration of sonbur is observed reduction of friction coefficient in average in 3 times when increasing the concentration from 0.5 to 1.5. In general, the results are similar to nano-graphene, but the latter is more effective

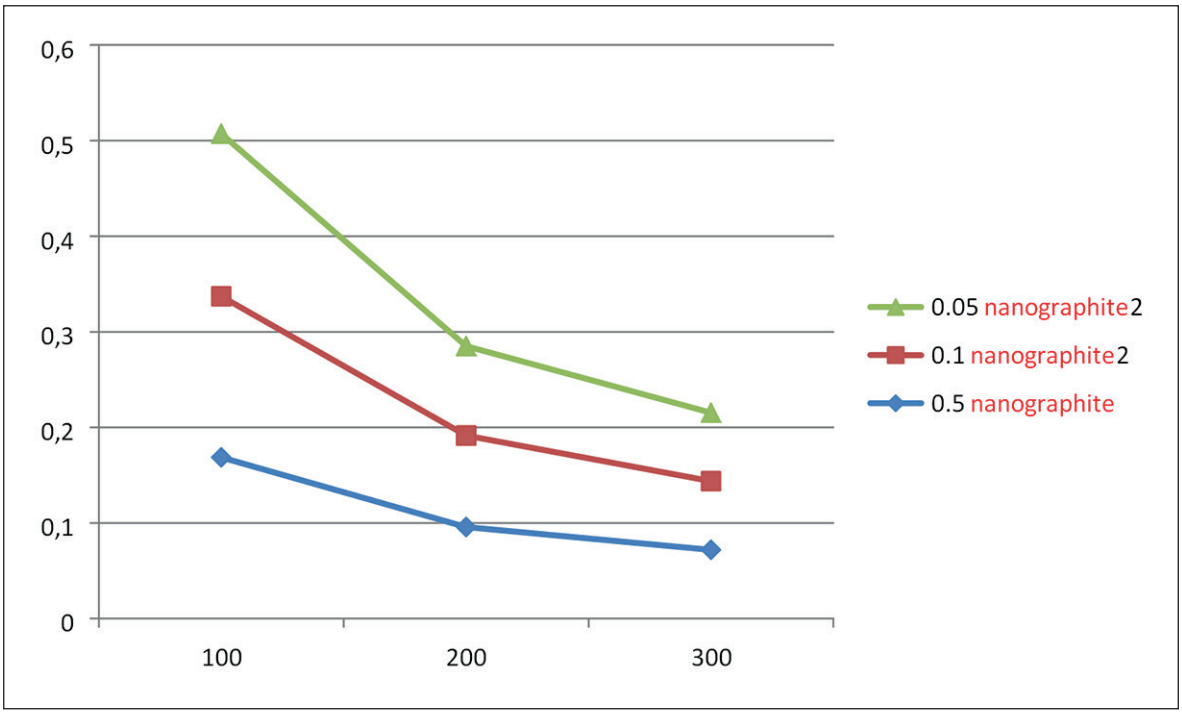


Fig. 4. **Dependences of friction coefficient on load for drilling fluid with different concentration of graphene oxide additive RG-T1**

Table 5
Main experimental results for Sonbur 1101

No.	Load H	Lubricant additive %	RPM speed	Time Minutes	Friction torque	Coefficient of friction
Experiment No. 1						
1	100	1.5 (Sonbur 1104)	150	10	1.49	0.212857
2	200		150	10	1.53	0.109286
3	300		150	10	1.61	0.076667
Experiment No. 2						
1	100	1.0 (Sonbur 1104)	150	10	1.21	0.172857
2	200		150	10	1.42	0.101429
3	300		150	10	1.67	0.079524
Experiment No. 3						
1	100	0.5 (Sonbur 1104)	150	10	1.18	0.168571
2	200		150	10	1.34	0.095714
3	300		150	10	1.51	0.071905

at lower concentrations of lubricating additive. So the value of friction coefficient of 0.2 at a load of 200 N is achieved at a concentration of nano-graphene 10 times lower than that of sonbur. This can significantly reduce the cost of the lubricant additive as a whole.

In order to determine the optimum ratio of ingredients of the newly developed lubricating additive with nano-graphene, a water-based drilling mud was prepared with the composition shown in Table 8 and the main parameters shown in Table 6.

The results of experimental studies on measuring the friction coefficient of the pair "metal-to-metal" on the scheme "Shaft–bushing", modeling the tool rolling, in the environment of the newly developed drilling mud, conducted on the modernized friction machine AI5018, are presented in Table 8.

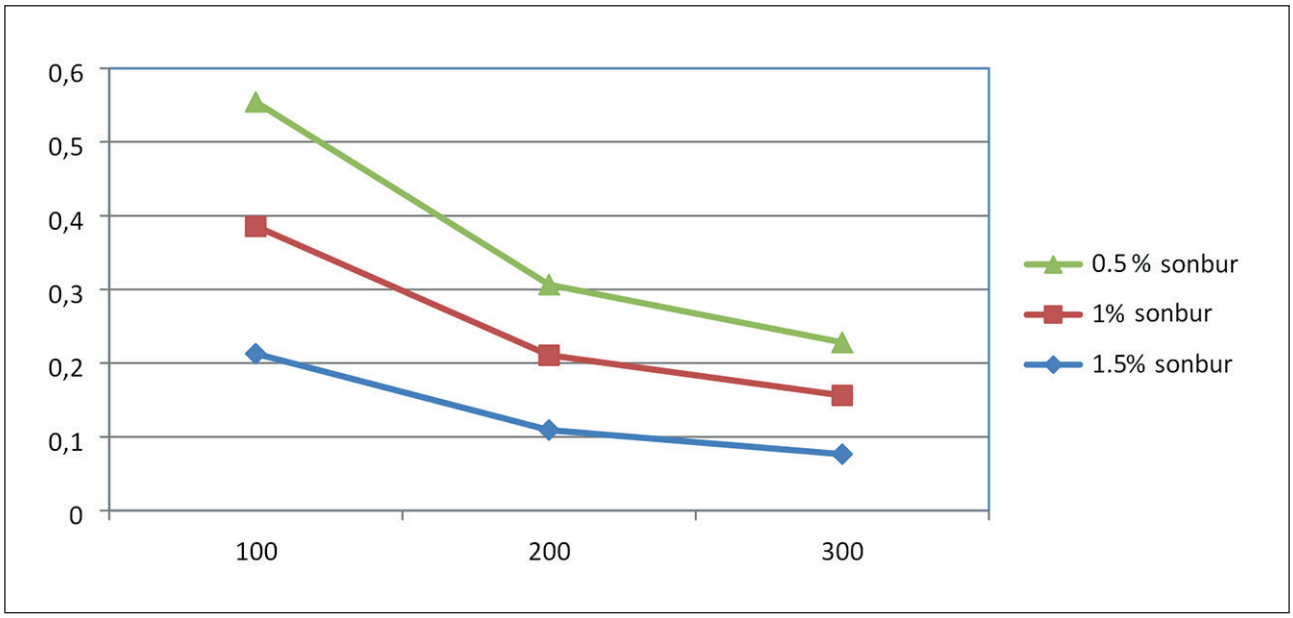


Fig. 5. **Dependence of friction coefficient on load for CFDM with different concentrations of Sonbur 1101 additive**

Table 6
Composition of the test solution

Drilling fluid formulation / reagent name	g/l
Process water	1 л
NAOH	0.5
KCL	100
starch	25
biopolymer	2.5
chalk	450
sonbur1101	1.5%
graphene oxide RG-T1	0.5%
Wood sawdust (wood flour)	0.3%

CONCLUSION

Thus, the obtained composition of drilling mud with nanographite showed the best results for reducing the coefficient of friction in the "metal-to-metal" pair in comparison with previously known studies of Russian scientists [12, 15, 16, 20] and freign researchers [19, 21, 22]. The composition was optimized and a patent application was filed. The research results have shown that the introduction of nano-additives into the composition of water-based drilling muds allows to significantly improve their technological properties and increase the efficiency of their application in the processes of sidetrack construction and work with special tools in contact with the metal of casing strings.

In tribotechnical study of drilling fluids, the coefficient of friction, friction torque and wear rate are closely related.

Table 7
Technological parameters of tested solutions

Drilling fluid parameters	Units of measurement	Values according to API standard
Density	g/cm^3	1.32
Plastic viscosity	sP	16
DNS	Pound/100Foot2	20
SNA 10 sec.	Pound/100Foot2	3
SNA 10 min.	Pound/100Foot2	5
pH		11.7
UW	C	47
K		47000
Grease content	%	2.7

Table 8

Experimental results of measuring the friction coefficient in the "metal-to-metal" pair in the environment of the newly developed drilling mud

No.	Load H	RPM speed	Time Minutes	Friction torque	Coefficient of friction
1	100	150	10	0.986	0.140
2	200	150	10	1.09	0.077
3	300	150	10	1.13	0.053

The coefficient of friction is a measure of the resistance to sliding between two surfaces and depends on various factors such as surface roughness, lubrication and temperature. The friction torque is a measure of the torque required to overcome the friction between two surfaces and is related to the coefficient of friction by the equation:

$$M = F \cdot d, \quad (9)$$

where M – moment of friction; F – frictional force; d – distance between two surfaces.

Wear rate is a measure of the loss of material due to abrasion or adhesive wear and depends on the coefficient of friction and friction torque. Generally, a higher coefficient of friction and friction torque can result in a higher wear rate because more energy is transferred to the surfaces, resulting in more material being removed. However, it should be noted that other factors such as surface hardness also play a role in determining wear rate. In summary, coefficient of friction, friction torque and wear rate are important parameters to consider in tribotechnical studies of drilling fluids because they can help optimize drilling performance and reduce equipment wear and maintenance costs. Therefore, minimizing the friction torque and coefficient of friction on the reamer and other drilling tools is the main objective of this study. Taking into account the additives added to both the initial water-based and clay-based drilling fluids, as well as the different percentages of lubricant additives added to them, as described in the article

REFERENCES

1. Technology of drilling oil and gas wells: textbook for university students. In 5 vol. 2 / edited by V.P. Ovchinnikov. V.P. Ovchinnikov. Tyumen: TIU; 2017.

2. Konesev G.V. Lubricating action of media in drilling technology / G.V. Konesev, M.R. Mavlyutov, A.I. Spivak, R.A. Mulyukov / Moscow.: Nedra; 1993.

3. Savenkov, A.S. Role of lubricating additives in the composition of drilling muds. Alleya nauki. 2019; 1.6(33): 811-815. https://www.alley-science.ru/domains_data/files/03June2019/ROL%20SMAZOChNYH%20DOBAVOK%20V%20SOSTAVE%20BUROVYH%20RASTVOROV.pdf

4. Ismakov R.A., Konesev, V.G., Mamaeva O.G., et al. Study of lubricating additives to drilling washing fluids. History of Science and Technology. – 2011. – P. 152–156. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24791742 EDN: UWNLTJ

5. Ismakov R.A., Mulyukov R.A., Gaimaletdinova G.L. Influence of drilling mud, treated with a reagent of complex action Devon-2l, on limestone at primary stripping. Drilling and Oil. – 2023. – № 2. – P. 44–49. DOI: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=50417841 EDN: MFFRFN

6. Gray J.R., Darley G.S.G. Composition and properties of drilling agents (flushing fluids). Moscow: Nedra; 1985.

7. Makhamathozhaev D.R. Development of drilling mud compositions with the use of locally modified humate reagent. Chemical Industry. 2015; 92(2):98-104. https://www.isuct.ru/book/files/acquisition/journals/ChemProm/2015/toc-ChemProm-2015-02.pdf

8. Konate N., Magzoub M., Salehi S., Ghalambor A., Mokhtar, M. Laboratory Evaluation of Mud Systems for Drilling High Clay Shales in Dynamic Conditions: Comparison of Inhibitive Systems. Presented at the SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control. Lafayette, Louisiana, USA. February 19-21, 2020. SPE 199316. http://doi.org/10.2118/199316-MS

9. Loginova M.E., Chetvertneva I.A., Shammazov A.M., Movsumzadeh E.M., Tivas N.S. Estimation of drilling reagent concentrations by regression analysis. Oil and Gas Business. 2023; 21:16-14. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=50502611 EDN: MNXLEK

10. Loginova M.E. Possibilities of correlation-regression analysis for justification of drilling fluid formulation. Actual problems and innovations in the field of well construction and workover: a collection of abstracts of the report of the scientific conference dedicated to the anniversary of I.G. Yusupov. Bugulma: TatNIPIneft; 2022: 45-47. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49086629 EDN: ZYZGQA

11. Dubov I.I. Innovative technology of application of anti-seize additive FK-2000 Plus A during sidetrack drilling. Drilling and Oil. 2011: 3: 30-31.

12. Marshev V.I. Influence of various lubricating additives on anti-seize properties of drilling muds / V.I. Marshev, R.R Valishina, G.L. Uaimaledinova. Proceedings of the 72nd scientific and technical conference of students, post-graduates and young scientists of UGNTU – Ufa: UNPC "Publishing House of UGNTU"; 2021: 106-110.

13. Akhmetzyanov R.R., Zhernakov V.N. Modeling of drilling fluid properties at different compositions and concentrations of inorganic salts. Oil economy. 2019; 4:33-37.

14. Abusal Yu.A.Yu., Trushkin O.B., Yakhin A.R., Gazizov R.R., Marshev V.I. Device for measuring the friction coefficient of the pair "metal-to-metal". Patent for invention RU 2805288 C1, 13.10.2023. Application dated 16.02.2023.

15. Yakhin A.R., Abusal Y.A.Y., Matyushin V.P., Tsenev N.K. Device for measuring the friction coefficient of the pair "metal-rock". Patent RU2782817C1 https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49785351 EDN: TUVAFO

16. Yakhin A.R., Salikhov I.F., Ismakov R.A., Gimaev R.G. Improvement of the method of registration of force parameters of the system "metal - rock" while drilling wells. Electronic scientific journal "Oil and Gas Business". 2013; 4: 30-40. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20699210 EDN: RKYZIP

17. Ismakov R.A., Abusal Y., Marshev V.I. Results of the study of the influence of lubricating additive for drilling washing fluids on the friction coefficient of the pair "metal-metal". Drilling and Oil. 2022; 7-8: 49-51. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49550758 EDN: XZZPKO

18. Yurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H. Determination of sliding friction coefficient. International Journal of Applied and Fundamental Research. 2010; 8: 148-148. https://applied-research.ru/ru/article/view?id=789

19. Irawan, S., Kinif, B. I., Bayuaji, R. Maximizing Drilling Performance through Enhanced Solid Control. IOP Conference Series: Material Science and Engineering Vol. 267. August 5, 2017. Surabaya, Indonesia. http://doi.org/10.1088/1757-899X/267/1/012038

20. Vydrin A.V., Kuznetsov V.I., Yakovleva K.Yu. Intensification of drawing process by expanding the range of applicability of lubricant. Mechanical equipment of metallurgical plants. 2016; 2 (7); 34-40.

21. Ping Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, Paul F. McMillan, X. Cong. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. Journal of the American Ceramic Society. 1999; 82(3): 742-748.

22. Xiangjun L., Pingya L., Hong L., Dachuan L., Faqian L. Keeping Shale Formation Stability by Optimizing Drilling Fluids in Yangta Oil Field Western. Presented at the International Petroleum Technology Conference. Doha, Qatar. 7–9 December 2009.China. http://doi.org/10.2523/13313-MS

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

A.Y. Abusal Yusef – Research Engineer, Department of "Rational Development of Liquid Hydrocarbon Reserves of the Planet", Department of Drilling of Oil and Gas Wells, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia, yousef-abusal@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-3550-6384

Irina A. Chetvertneva – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of "Drilling of Oil and Gas Wells", Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia. https://orcid.org/0000-0002-6798-0205

Rustem A. Ismakov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Senior Researcher of Department "Rational Development of Liquid Hydrocarbon Reserves of the Planet", Professor of Oil and Gas Well Drilling Department, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia, ismakovrustem@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7544-922X

Artur R. Yakhin – Cand. Sci. (Eng.), associate professor, senior researcher, department "Rational development of liquid hydrocarbon reserves of the planet", Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia, 9406622@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3748-0098

Marianna E. Loginova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Senior Researcher NPF "Geofizika", Ufa, Russia, https://orcid.org/0000-0001-7077-8705

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

A.Y. Abusal Yusef – carrying out the experimental part of the scientific research, preparation of scientific publication.

Irina A. Chetvertneva – formation of the concept of scientific research, summarizing and formulating scientific conclusions.

Rustem A. Ismakov – formation of the concept of scientific research and the purpose of the experimental part of the study.

Artur R. Yakhin – analytical study of previously conducted experiments, development of a mathematical model of the influence of lubricating additives on the properties of drilling mud.

Marianna E. Loginova – experimental part of the scientific research, preparation of scientific publication.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 10.10.2024; approved after reviewing 03.12.2024; accepted for publication 07.12.2024.

СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Научная статья
УДК 69.001.5
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-576-586

CC BY 4.0

Влияние нанодобавок на технологические параметры бурового раствора для бурения и реконструкции скважин

А.Ю. Абусал Юсеф[1]*, Ирина Амировна Четвертнева[1], Рустэм Адипович Исмаков[1], Артур Рамилевич Яхин[1], Марианна Евгеньевна Логинова[2]

[1] Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
[2] НПФ «Геофизика», Россия

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

АННОТАЦИЯ

Введение. Бурение и реконструкция нефтяных и газовых скважин являются ключевыми этапами в освоении месторождений углеводородов. Одним из важнейших технологических элементов, в значительной степени определяющим эффективность данного процесса, является буровой раствор (далее БР). Он выполняет множество функций, включая охлаждение и смазку породоразрушающего и специального инструмента, очистку забоя от выбуренной породы, поддержание стабильности стенок скважины и многое другое. В последние годы особое внимание уделяется использованию наноматериалов в составе буровых растворов. Наноразмерные добавки способны значительно улучшить технологические свойства растворов на водной основе, повысить их эффективность и снизить затраты на бурение. **Методы и материалы.** Оценивалось влияние добавок на общие технологические параметры безглинистого бурового раствора (ББР). Особое внимание было уделено выявлению влияния разработанных опытных добавок на показатели коэффициента трения и антифрикционных свойств ББР, которые определялись на модифицированной машине трения ИИ5018. **Результаты и обсуждения.** Данная работа посвящена исследованию влияния нанодобавок на технологические характеристики БР на водной основе и их эффективность для бурения и реконструкции скважин. В ходе работы были проведены комплексные лабораторные исследования по оценке влияния нанодобавок различной природы, таких как нанографит и наноуглеродные материалы, на смазывающие свойства бурового раствора на водной основе, что способствует снижению износа бурового оборудования, повышению механической скорости бурения и, как следствие, сокращению временных и финансовых затрат на строительство и реконструкцию скважин. **Заключение.** Введение добавок позволило существенно улучшить технологические свойства бурового раствора. Представленные экспериментальные научные исследования могут применяться для внедрения усовершенствованных составов растворов на основе применения наноматериалов, что позволит повысить эффективность и надежность процессов бурения скважин.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бурение, нанобавки, буровой раствор, закачивание скважин, смазочные добавки

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2022-297 в рамках программы создания и развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:
Абусал Юсеф А.Ю., Четвертнева И.А., Исмаков Р.А., Яхин А.Р., Логинова М.Е. Влияние нанодобавок на технологические параметры бурового раствора для бурения и реконструкции скважин // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 6. С. 576–586. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-576-586. – EDN: PCRKCQ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нанотехнологии стали быстро развивающейся областью исследований, имеющей как новые научные, так и практические применения. Свойства созданных наноматериалов отличаются от свойств макроматериалов с тем же химическим составом на наноуровне.

Бурение нефтяных и газовых скважин является сложным и дорогостоящим процессом из-за боль-

© Абусал Юсеф А.Ю., Четвертнева И.А., Исмаков Р.А., Яхин А.Р., Логинова М.Е., 2024

ших глубин, высоких давлений и географических условий. Исследование влияния различных добавок, в том числе нанодобавок, на технологические параметры буровых растворов на водной основе является перспективным, особенно для реконструкции скважин методом зарезки боковых стволов. Большое количество научно-экспериментальных исследований российскими и зарубежными учеными проводится в данной области. Так, концептуальные исследования в области физико-химических свай буровых растворов отражены в научных работах Овчинникова В.П. [1], Конесева Г.В. [2], Савенкова А.С. [3], Исмакова Р.А. [4,5], Грея Дж.Р. [6], Махаматхожаева Д.Р. [7], Konate N. и других ученых [8].

Для развития дальнейших исследований в области влияния добавок на свойства бурового раствора авторами статьи был выбран биополимерный буровой раствор на водной основе (ББР), поскольку данная исходная система позволяет эффективно преодолевать осложненные интервалы бурения и качественно вскрывать продуктивные пласты. В качестве смазывающих добавок нами использовались нанопластины оксида графена (G-T1), древесные опилки (в виде муки) и смазочная добавка Сонбур 1101.

Нанографен G-T1 (производитель ООО «РУСГРАФЕН») представляет собой порошок черного цвета с частицами размером 3–10 нм. Для исследования влияния оксида графена RG-T1 на структуру раствора, его физико-механические и реологические свойства использовалось три концентрации оксида графена RG-T1 (0,05; 0,100 и 0,50% по массе от исходного ББР).

Сонбур 1101 представляет собой смесь: соль моноэтаноламина и сырых талловых масел – 10–12 мас.%; толуол (ГОСТ 14710-78) – 5–20 мас.%; оксаль (ТУ 38.103429-83); полигликоли (ТУ 38.30214-88) – остальное.

Экспериментальные исследования с целью определения оптимального соотношения ингредиентов смазочной добавки

Воспользовавшись разработанным математическим аппаратом и методом корреляционного анализа, отечественные ученые из Уфимского государственного нефтяного технического университета [9, 10] провели экспериментальные исследования.

Для уточнения концентраций химических реагентов: глинопорошка и смазочной добавки № 2 (нанографита) – использовалась матрица планирования экспериментов, а расчеты проводились в программе Statgraphics и вручную.

С целью регулирования свойств бурового раствора и подбора оптимальных концентраций использовался простой полнофакторный эксперимент типа 2^k, при котором все факторы варьируются на двух уровнях. В качестве варьируемых факторов были выбраны концентрации двух реагентов – глинопорошок (X_1) и смазка под номером 2 (X_2). Интервал варьирования, верхний и нижний уровни концентрации реагентов для глинопорошка составили соответственно 2,5, 3,5, 2,5%, а для смазки № 2 – 0,05, 0,2, 0,05%. Матрица планирования эксперимента представлена в табл. 1.

Дальнейшие расчеты проводились в программе statgraphics. Полученные данные представлены в табличном виде (табл. 2). Полученное значение критерия Кохрена составляет 0,36 и гипотеза об однородности дисперсий принимается.

Формулы коэффициентов используемого уравнения регрессии имеют следующий вид:

$$b_i = \frac{1}{N}\sum x_0 y_u \qquad (1)$$

$$b_0 = \frac{1}{N}\sum x_0 y_u = \frac{1}{4}\cdot(2{,}45 + 3{,}45 + 2{,}3 + 3{,}3) = 2;$$

$$b_1 = \frac{1}{N}\sum x_1 y_u = \frac{1}{4}\cdot(-2{,}45 + 3{,}45 - 2{,}3 + 3{,}3) = 0{,}5;$$

$$b_2 = \frac{1}{N}\sum x_1 y_u = \frac{1}{4}\cdot(-2{,}45 - 3{,}45 + 2{,}3 + 3{,}3) = -0{,}075;$$

$$b_{12} = \frac{1}{N}\sum x_1 y_u = \frac{1}{4}\cdot(2{,}45 - 3{,}45 - 2{,}3 + 3{,}3) = 0.$$

Далее с помощью программы statgraphics было получено математическое выражение, отражающее влияние глинопорошка и смазки № 2 на свойства бурового раствора: $Y = 2{,}875 + 0{,}5X_1 - 0{,}075X_2 + 0{,}0X_1X_2$.

Далее, проведя расчеты вручную с использованием программы statgraphics, была получена мате-

Таблица 1
Матрица планирования эксперимента

№ опыта	X_0	X_1	X_2	X_1X_2
1	+1	–1	–1	+1
2	+1	+1	–1	–1
3	+1	–1	+1	–1
4	+1	+1	+1	+1

Таблица 2
Экспериментальные данные и полученные результаты

Номер опыта	Y_{u1}	Y_{u2}	Y_n	$Y_u - Y_n$		$(Y_u - Y_n)^2$		S_u^2
				$Y_{u1} - Y_n$	$Y_{u2} - Y_n$	$(Y_{u1} - Y_n)^2$	$(Y_{u2} - Y_n)^2$	
1	2,5	0,05	2,45	0,05	-2,4	0,0025	5,76	5,7625
2	3,5	0,05	3,45	0,05	-3,4	0,0025	11,56	11,5625
3	2,5	0,2	2,3	0,2	-2,1	0,04	4,41	4,45
4	3,5	0,2	3,3	0,2	-3,1	0,04	9,61	9,65
Сумма Σ			11,5					31,425

матическая модель первого порядка, отражающая влияние двух химических реагентов (1 реагент: буровой раствор + добавка № 1 Сонбур 1101; 2 реагент: буровой раствор + добавка Нанографен G-T1) на свойства бурового раствора. Полученная модель имеет вид:

$$Y = 2{,}875 + 0{,}5X_1 - 0{,}075X_2 + 0{,}0X_1X_2 \quad (2)$$

Статистическая значимость коэффициентов уравнения проверяется по условию $b_i \leqslant 2\Delta b_i$, где $2\Delta b_i$ – доверительный интервал.

Граница доверительного интервала определяется по формуле (3):

$$\Delta b_i = t_{кр} \cdot S(b_i), \quad (3)$$

где $S(b_i)$ – средняя квадратичная ошибка коэффициентов уравнения регрессии; $t_{кр}$ – критическое значение критерия Стьюдента.

$$S(b_i) = \frac{S(y)}{\sqrt{N \cdot r}} = \frac{2{,}80}{\sqrt{4 \cdot 2}} = 0{,}98, \quad (4)$$

где $S(y)$ – ошибка эксперимента, определяемая по формуле (5):

$$S(y) = \sqrt{S^2(y)} = \sqrt{7{,}85} = 2{,}80, \quad (5)$$

где $S^2(y)$– дисперсия воспроизводимости, определяемая по формуле (6):

$$S^2(y) = \frac{1}{N}\sum S_u^2 = \frac{1}{4} \cdot 31{,}425 = 7{,}85. \quad (6)$$

Критическое значение критерия Стьюдента выбирается по табл. 5 в зависимости от числа степеней свободы $f = N \cdot (r-1)$ и заданного уровня значимости $p = 0{,}05$. В нашем случае $f = 4 \cdot (2-1) = 4$.

Тогда $\Delta b_i = t_{кр} \cdot S(b_i) = 2{,}78 \cdot 0{,}98 = 2{,}72$ и $2\Delta b_i = 5{,}44$.

Следовательно, коэффициенты b_1, b_2, b_{12} статистически незначимы, и уравнение принимает вид: $Y = 0$.

Гипотеза об адекватности уравнения регрессии проверяется по условию: $F_p \leqslant F_т$, где F_p и $F_т$ – значения критерия Фишера.

Расчетное значение F_p определяется по формуле 7:

$$F_p = \frac{S_{ад}^2}{S^2(y)}; \quad (7)$$

где $S_{ад}^2$ – дисперсия адекватности, определяемая по формуле 8:

$$S_{ад}^2 = \frac{r}{N-\lambda}\sum(\tilde{y}_u - y_u)^2, \quad (8)$$

где λ – количество значимых коэффициентов уравнения регрессии;

$\tilde{y}_u$ – расчетное значение параметра оптимизации для каждого опыта.

Результаты полученных уравнений, отражающих оптимальные концентрации добавок на свойства бурового раствора, представлены в табл. 3. Для получения значений параметров для каждого опыта в полученные уравнения были подставлены значения X_1, X_2, X_1X_2 из табл. 3 и определены значения y_u и дисперсия адекватности.

а) с учетом всех коэффициентов:

$$S_{ад}^2 = \frac{r}{N-\lambda}\sum(\tilde{y}_u - y_u)^2 = \frac{2}{4-0} \cdot 0 = 0;$$

б) с учетом значимых коэффициентов:

$$S_{ад}^2 = \frac{r}{N-\lambda}\sum(\tilde{y}_u - y_u)^2 = \frac{2}{4-3} \cdot 0{,}09 = 0{,}18.$$

Определим расчетные значения критерия Фишера:

а) с учетом всех коэффициентов:

$$S_{ад}^2 = \frac{r}{N-\lambda}\sum(\tilde{y}_u - y_u)^2 = \frac{2}{4-3} \cdot 0{,}09 = 0{,}18.$$

б) с учетом значимых коэффициентов:

$$F_p = \frac{S_{ад}^2}{S^2(y)} = \frac{0{,}18}{7{,}85} = 0{,}022.$$

Таблица 3
Расчетные и экспериментальные значения параметров

Номер опыта	С учетом коэффициентов				Без учета коэффициентов			
	$\tilde{y}_u$	y_u	$\tilde{y}_u - y_u$	$(\tilde{y}_u - y_u)^2$	$\tilde{y}_u$	y_u	$\tilde{y}_u - y_u$	$(\tilde{y}_u - y_u)^2$
1	2,45	2,45	0	0	2,45	2,3	0,15	0,0225
2	3,45	3,45	0	0	3,45	3,3	0,15	0,0225
3	2,3	2,3	0	0	2,3	2,45	–0,15	0,0225
4	3,3	3,3	0	0	3,3	3,45	–0,15	0,0225
Сумма Σ				0				0,09

Табличное значение критерия Фишера определяется для соответствующих степеней свободы $f_{ад} = N–\lambda$; $f_E = N\bullet(r–1)$ и принятого уровня значимости $p = 0,05$.

$F_T = 6,9$ для $f_{ад} = 4–2 = 2$ и $f_E = 4\bullet(2–1) = 4$.

В данном случае $F_{P1} < F_{P2} < F_T = 6,4$.

По результатам полученных расчетов можно сделать вывод об адекватности полученных уравнений влияния добавок на свойства бурового раствора. В случае получения неадекватной модели необходимо подобрать новую модель и провести экспериментальную часть с последующей обработкой результатов.

Далее были определены оптимальные концентрации реагентов с использованием перехода от кодированных значений переменных уравнений к натуральным значениям, представленным в табл. 3.

$$X_1 = \left(\frac{x_1 - 1}{2,5}\right); = \; X_2 = \left(\frac{x_2 - 0,15}{0,05}\right);$$

$$X_1 \cdot X_2 = \left(\frac{x_1 - 1}{2,5}\right)\left(\frac{x_2 - 0,15}{0,05}\right) = 8X_1X_2 - 1,2X_1 - 8x_2 + 1,2.$$

Тогда уравнение регрессии примет вид:

$$Y = 2.875 + 0.5X_1 – 0.075X_2 + 0.0X_1X_2 =$$
$$= 2,875 + 0,5 \cdot \left(\frac{x_1 – 1}{2,5}\right) – 0,075 \cdot \left(\frac{x_2 - 0,15}{0,05}\right) +$$
$$+ 0 \cdot (8x_1x_2 - 1,2X_1 - 8x_2 + 1,2) =$$
$$= \frac{29 + 2x_1 - 15x_2}{10}.$$

Определим концентрацию смазочной добавки № 2 x_2 при $K_1 = 0,2$, концентрации глинопорошка $x_1 = 3\%$:

$$К1 = \frac{29+(2\cdot3)–15x_2}{10} \rightarrow x_2 = 0,2\ \%.$$

Таким образом, оптимальная концентрация добавки № 2 составляет 0,2%.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Потребность строительства однотипных машин, конструкций, сооружений породило процесс моделирования, основой которого является подобие физических процессов по ряду признаков. Эксперименты без правильно выстроенной модели процесса, как правило, оказываются неправильными и неточными. Для точного моделирования необходимо применять критерии физического подобия процессов. Ранее подобные экспериментальные исследования проводились российскими и зарубежными учеными. Так, Дубовым И.И. была разработана инновационная технология по применению противоприхватной добавки при бурении боковых стволов [11]. Группа ученых Ахметзянов Р.Р., Жернаков В.Н. [13] разработали математическую модель, отражающую оценку влияния различных составов и концентраций неорганических солей на свойства буровых растворов.

Нефтегазовая промышленность, как и другие отрасли, подразумевает внедрение новых технологий, строительство объектов, моделирование различных процессов. Они сопровождаются расчетом критериев подобия для того или иного действия. Рассмотрим применение критериев подобия конкретно в строительстве нефтяных и газовых скважин.

В бурении нефтяных и газовых скважин множество примеров расчета критериев подобия для моделирования различных операций.

На предварительной стадии оценивалось влияние добавок на общие технологические параметры ББР. Особое внимание было уделено выявлению влияния разработанных опытных добавок на показатели антифрикционных свойств ББР, которые определялись на модифицированной машине трения ИИ5018.

Необходимость оценки эффективности использования промывочных жидкостей в бурении нефтяных и газовых скважин, включая смазочные добавки и реагенты на основе комплексного воздействия применительно к трению «металл-металл» или «ме-

талл-горная порода», что было ранее исследовано [14–17], объясняется отсутствием испытательных экспериментов на трение для обеспечения режимов и условий раскатки (раздачи) обсадных труб.

Испытания проводили на модернизированной нами машине трения ИИ 5018. В процессе лабораторных испытаний регулировались и измерялись момент трения, сила прижима и частота вращения вала. Основные технические характеристики ИИ 5018 позволяют моделировать процесс трения пары «металл- металл». При этом максимальная и минимальная частота вращения нижнего вала составляет 2000 и 50 об/мин соответственно, усилие прижатия образцов достигает 5000 Н, а диапазон измерения момента трения от 0,5 до 20 Нм.

Таким образом, на машине трения ИИ 5018 можно проводить испытания с различными образцами, нагрузками и частотой вращения образцов, а также коэффициентами проскальзывания.

На рис. 1 показана принципиальная схема машины.

На описанной установке можно моделировать различные схемы взаимодействия пар трения: «Диск – диск», «Диск – колодка» или «Вал – втулка» – в том числе с использованием специальной камеры для помещения трущихся образцов в жидкую среду.

Этот список схем взаимодействия был расширен нами за счет частичной модернизации машины. Для реализации идеи необходимо было изменить экспериментальную установку с испытания материала на трение на возможное увеличение диаметра заготовки. При реализации первой схемы испытания образца нагрузка подается на диск, который располагается над исследуемой заготовкой (рис. 2 а). В нашем случае модернизация установки будет заключаться в подаче нагрузки на внутреннюю часть заготовки, и, соответственно, необходимо было закрепить рабочий диск внутри испытуемого образца (рис. 2 б).

Для осуществления данного способа испытания была спроектирована и изготовлена вспомогательная схема, через которую осуществляется и регулируется нагрузка на образцы.

Экспериментальная часть

Испытания проводились на модифицированной установке «ИИ-5018» с двумя вышеуказанными типами буровых растворов с различным процентным содержанием каждого реагента. Нагрузка на установке ИИ-5018 менялась ступенчато – 10, 20, 30, 40 кг.

На рис. 3 представлен процесс проведения опытов для дальнейшего определения коэффициента трения пары «металл – металл» в среде БР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 4 и на рис. 4.

Основываясь на экспериментальные данные, следует сделать вывод о том, что наибольшая эффективность нанографита наблюдается при небольших значениях нагрузки 100–200 Н, а далее эффективность снижения коэффициента трения менее выражена (при 300 Н). Также с изменением концентрации нанографита наблюдается снижение коэффициента трения в среднем в 3 раза при увеличении концентрации с 0,05 до 0,5.

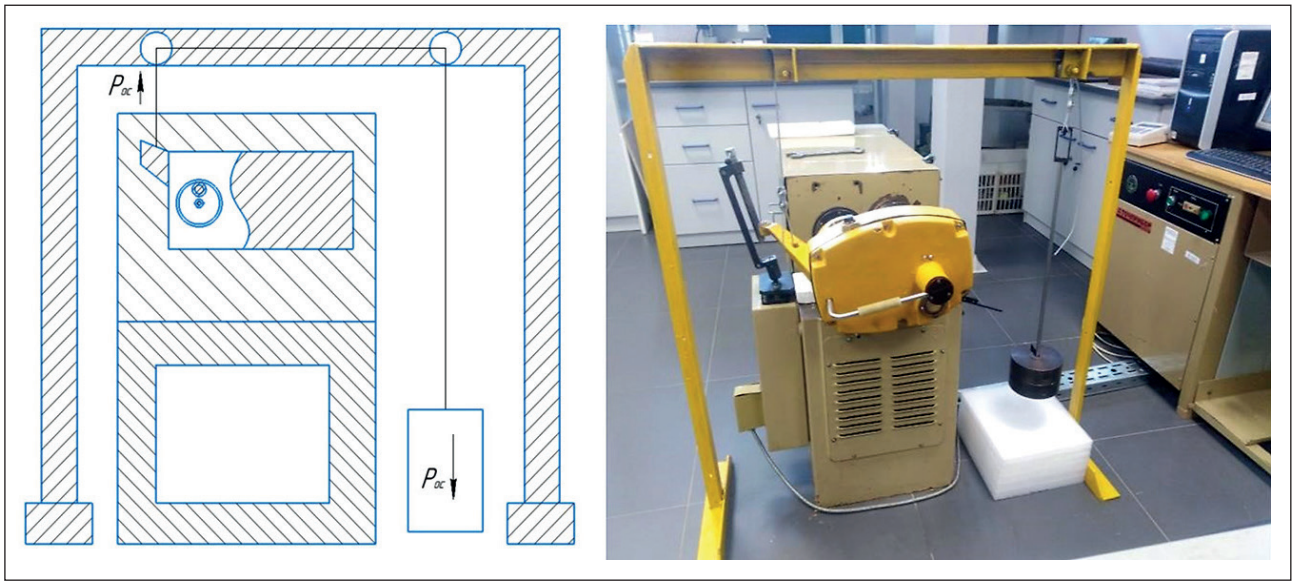


Рис. 1. **Схема модернизированной системы создания нагрузки машины трения ИИ-5018**

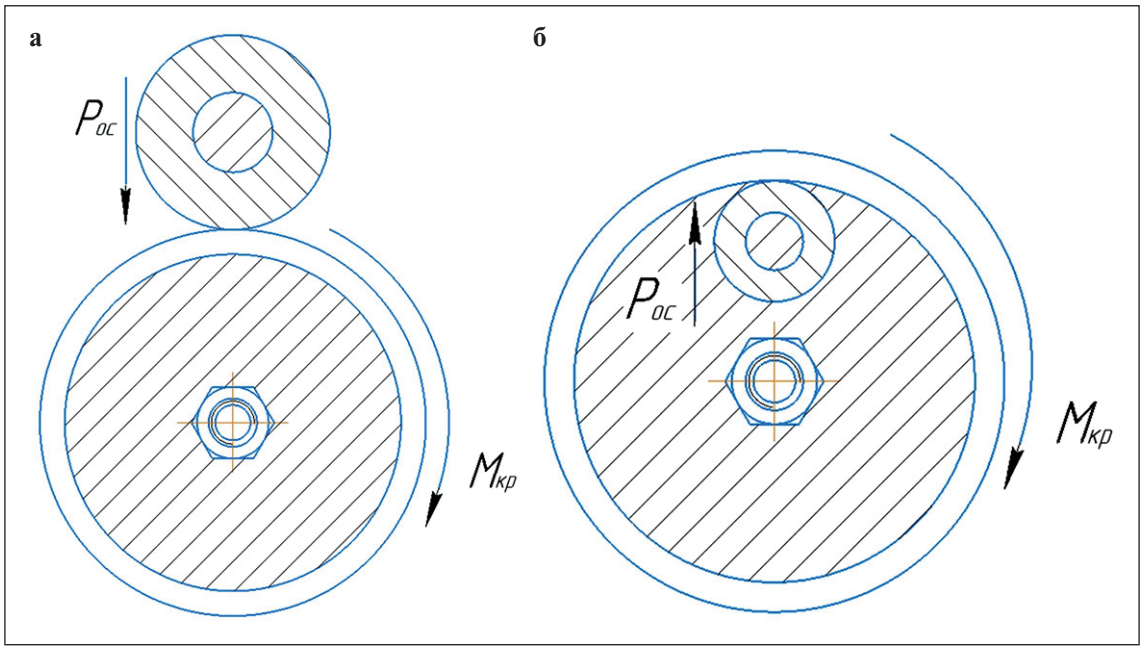


Рис. 2. **Традиционный метод и необходимая схема нагружения пары трения**

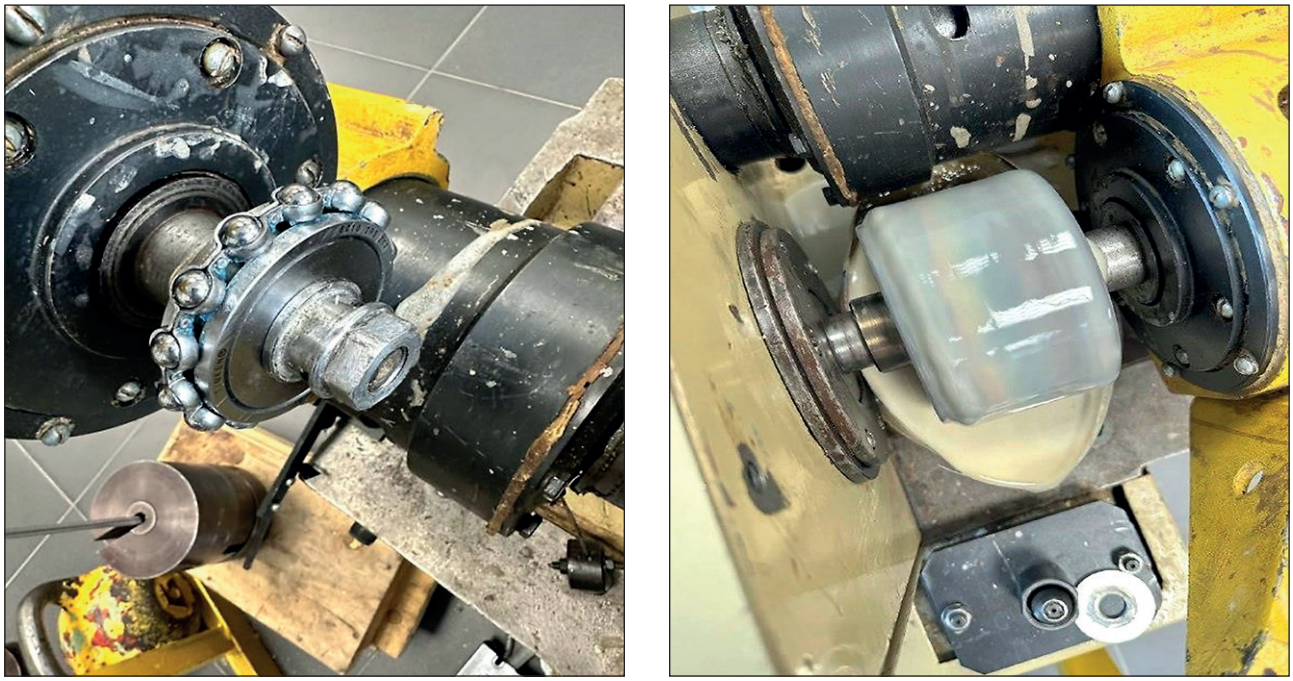


Рис. 3. **Общий вид модернизированного узла трения машины ИИ-5018 для испытаний в среде БР**

В дальнейшем исследования были направлены на изучение фрикционных свойств смазочной добавки Сонбур 1101.

В опытах использовались исходные растворы с содержанием Сонбур 1101, соответственно 0, 5; 1,0 и 1,5% по массе. Основные результаты экспериментальных исследований для добавки Сонбур 1101 приведены в табл. 5 и на рис. 5.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наибольшая эффективность смазывающей добавки «Сонбур» наблюдается при небольших значениях нагрузки 100–200 Н, далее эффективность снижения коэффициента трения менее выражена (при 300 Н). Также с увеличением концентрации сонбура наблюдается снижение коэффициента трения в среднем в 3 раза при увеличении концентрации

Таблица 4
Основные результаты экспериментальных исследований для оксидаграфена RG-T1

№	Нагрузка Н	Смазочная добавка %	Скорость об/мин	Время Минут	Момент трения	Коэффициент трения
1	100	0,5 (нанографит)	150	10	1,18	0,168571
2	200		150	10	1,34	0,095714
3	300		150	10	1,51	0,071905
1	100	0,1 (нанографит)	150	10	1,18	0,168571
2	200		150	10	1,35	0,095714
3	300		150	10	1,48	0,071905
1	100	0,05 (нанографит)	150	10	1,19	0,17
2	200		150	10	1,31	0,093571
3	300		150	10	1,50	0,071429

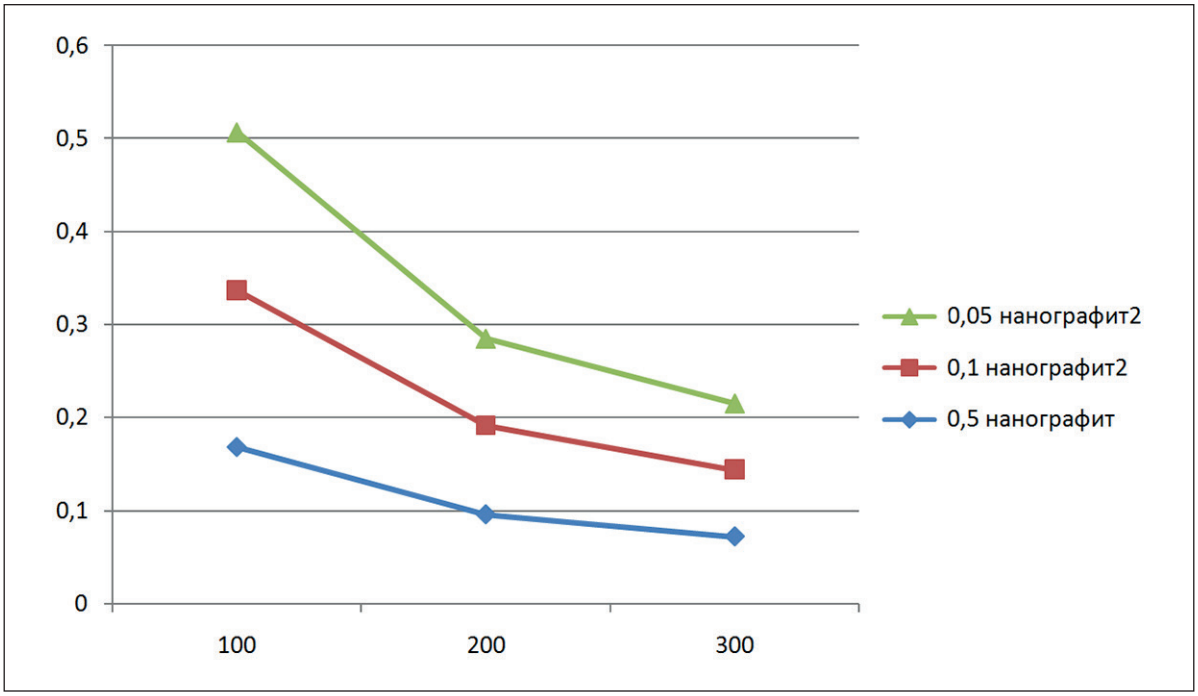


Рис. 4. **Зависимости кофицента трения от нагрузки для БР с различной концентрацией добавки оксида графена RG-T1**

с 0,5 до 1,5. В целом, результаты схожи с нанографитом, но последний более эффективен при меньших концентрациях смазывающей добавки. Так, значение коэффициента трения 0,2 при нагрузке в 200 Н достигается при концентрации нанографита, в 10 раз меньшей по сравнению с сонбуром, что может значительно уменьшить стоимость смазывающей добавки в целом.

Для определения оптимального соотношения ингредиентов новой разработанной смазочной добавки с нанографитом был приготовлен буровой раствор на водной основе с составом, представленным в табл. 6, и основными параметрами, приведенными в табл. 7.

Результаты экспериментальных исследований по измерению коэффициента трения пары «металл – металл» по схеме «Вал – втулка», моделирующей раскатку инструмента, в среде нового разработанного бурового раствора, проводимые на модернизированной машине трения ИИ5018, представлены в табл. 8.

Таблица 5
Основные результаты экспериментальных исследований для Сонбур 1101

№	Нагрузка Н	Смазочная добавка %	Скорость об/мин	Время Минут	Момент трения	Коэффициент трения
Эксперимент № 1						
1	100	1,5 (Сонбур 1104)	150	10	1,49	0,212857
2	200		150	10	1,53	0,109286
3	300		150	10	1,61	0,076667
Эксперимент № 2						
1	100	1,0 (Сонбур 1104)	150	10	1,21	0,172857
2	200		150	10	1,42	0,101429
3	300		150	10	1,67	0,079524
Эксперимент № 3						
1	100	0,5 (Сонбур 1104)	150	10	1,18	0,168571
2	200		150	10	1,34	0,095714
3	300		150	10	1,51	0,071905

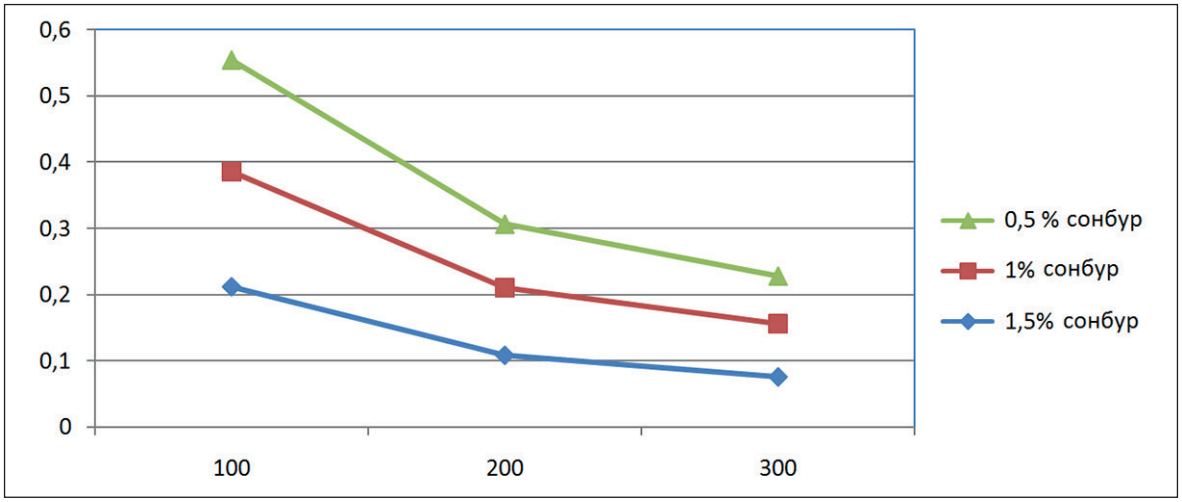


Рис. 5. **Зависимость кофицента трения от нагрузки для ББР с различной концентрацией добавки Сонбур 1101**

Таблица 6
Состав раствора для испытания

Рецептура бурового раствора / название реагента	г/л
Техническая вода	1 л
NAOH	0,5
KCL	100
крахмал	25
биополимер	2,5
мел	450
сонбур1101	1,5 %
оксид графена RG-T1	0,5%
Древесные опилки (древесная мука)	0,3%

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученный состав бурового раствора с нанографитом показал наилучшие результаты для снижения коэффициента трения в паре «металл-металл» по сравнению с известными ранее исследованиями российских ученых [12, 15, 16, 20] и зарубежных исследователей [19, 21, 22]. Оптимизирован состав и подана заявка на патент. Результаты исследований показали, что введение в состав буровых растворов на водной основе нанодобавок позволяет существенно улучшить их технологические свойства и повысить эффективность применения в процессах строительства боковых стволов и работах со специальным инструментом в контакте с металлом обсадных колонн.

Таблица 7
Технологические параметры испытанных растворов

Параметры бурового раствора	Единицы измерения	Значения по стандарту API
Плотность	г/см^3	1,32
Пластическая вязкость	сП	16
ДНС	Фунт/100Фут2	20
СНС 10сек	Фунт/100Фут2	3
СНС 10 мин	Фунт/100Фут2	5
pH		11,7
УВ	С	47
К		47000
Содержание смазки	%	2,7

Таблица 8
Результаты экспериментов при измерении коэффициента трения в паре «металл – металл» в среде нового разработанного бурового раствора

№	Нагрузка Н	Скорость об/мин	Время Минут	Момент трения	Коэффициент трения
1	100	150	10	0,986	0,140
2	200	150	10	1,09	0,077
3	300	150	10	1,13	0,053

При триботехническом исследовании буровых растворов коэффициент трения, момент трения и скорость изнашивания тесно связаны. Коэффициент трения является мерой сопротивления скольжению между двумя поверхностями и зависит от различных факторов, таких как шероховатость поверхности, смазка и температура. Момент трения является мерой крутящего момента, необходимого для преодоления трения между двумя поверхностями, и связан с коэффициентом трения уравнением:

$$M = F \cdot d, \quad (9)$$

где M – момент трения; F – сила трения; d – расстояние между двумя поверхностями.

Скорость износа является мерой потери материала из-за абразивного или адгезионного износа и зависит от коэффициента трения и момента трения. Как правило, более высокий коэффициент трения и момент трения могут привести к более высокой скорости износа, поскольку больше энергии передается поверхностям, что приводит к удалению большего количества материала. Однако следует отметить, что другие факторы, такие как твердость поверхности, также играют роль в определении скорости износа. В целом, коэффициент трения, момент трения и скорость износа являются важными параметрами, которые следует учитывать при триботехнических исследованиях буровых растворов, поскольку они могут помочь оптимизировать производительность бурения и снизить износ оборудования и затраты на техническое обслуживание. Поэтому минимизация момента трения и коэффициента трения на расширителе и других буровых инструментах является основной целью данного исследования. Мы принимаем во внимание добавки, добавляемые как к исходным буровым растворам на водной основе, так и к буровым растворам на глинистой основе, а также различные процентные содержания добавляемых к ним смазочных добавок, как описано в статье.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Технология бурения нефтяных и газовых скважин: учебник для студентов вузов. В 5 т. Т. 2 / под общ. ред. В.П. Овчинникова. Тюмень: ТИУ, 2017. 560 с.

2. Конесев Г.В. Смазочное действие сред в буровой технологии / Г.В. Конесев, М.Р. Мавлютов, А.И. Спивак, Р.А. Мулюков. М.: Недра, 1993. 272 с.

3. Савенков А.С. Роль смазочных добавок в составе буровых растворов // Аллея науки. 2019. Т.1, № 6(33). С. 811–815. https://www.alley-science.ru/domains_data/files/03June2019/ROL%20SMAZOChNYH%20DOBAVOK%20V%20SOSTAVE%20BUROVYH%20RASTVOROV.pdf

4. Исмаков Р.А., Конесев, В.Г., Мамаева О.Г. и др. Исследование смазочных добавок к буровым промывочным жидкостям // История науки и техники. 2011. С. 152–156.

5. Исмаков Р.А., Мулюков Р.А., Гаймалетдинова Г.Л. Влияние бурового раствора, обработанного реагентом комплексного действия девон-2л, на известняк при первичном вскрытии // Бурение и нефть. 2023. № 2. С. 44–49. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=50417841 EDN: MFFRFN

6. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей). М.: Недра, 1985. 509 с.

7. Махаматхожаев Д.Р. Разработка составов буровых растворов с применением местного модифицированного гуматного реагента // Химическая промышленность. 2015. Т. 92, № 2. С. 98–104.

8. Konate N., Magzoub M., Salehi S., Ghalambor A., Mokhtar, M. Laboratory Evaluation of Mud Systems for Drilling High Clay Shales in Dynamic Conditions: Comparison of Inhibitive Systems. Presented at the SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control. Lafayette, Louisiana, USA. February 19–21, 2020.

SPE 199316. http://doi.org/10.2118/199316-MS

9. Логинова М.Е., Четвертнева И.А., Шаммазов А.М., Мовсумзаде Э.М., Тивас Н.С. Оценка концентраций буровых реагентов методом регрессионного анализа // Нефтегазовое дело. 2023. Т. 21, № 1. С. 6–14. http://doi.org/10.17122/ngdelo-2023-1-6-14

10. Логинова М.Е. Возможности корреляционно-регрессионного анализа для обоснования рецептуры бурового раствора // Актуальные проблемы и инновации в области строительства и ремонта скважин: сб. тез. доклад. науч.-практ. конф., посвященной юбилею И.Г. Юсупова. Бугульма: ТатНИПИнефть, 2022. С. 45–47.

11. Дубов И. И. Инновационная технология применения противоприхватной добавки ФК-2000 Плюс А при бурении боковых стволов // Бурение и нефть. 2011. № 3. С. 3031.

12. Маршев В.И. Влияние различных смазочных добавок на противоприхватные свойства буровых растворов / В.И. Маршев, Р.Р Валишина, Г.Л. Uаймалединова // Материалы 72-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2021. С. 106–110.

13. Ахметзянов Р.Р., Жернаков В.Н. Моделирование свойств бурового раствора при различных составах и концентрациях неорганических солей // Нефтяное хозяйство. 2019. № 4. С. 33–37. http://doi.org/10.24887/0028-2448-2019-4-33-37

14. Абусал Ю.А.Ю., Трушкин О.Б., Яхин А.Р., Газизов Р.Р., Маршев В.И. Устройство для измерения коэффициента трения пары «металл-металл». Патент на изобретение RU 2805288 C1, 13.10.2023. Заявка от 16.02.2023.

15. Яхин А.Р., Абусал Ю.А.Ю., Матюшин В.П., Ценев Н.К. Устройство для измерения коэффициента трения пары «металл-горная порода». Патент на изобретение RU 2782817 C1, 03.11.2022. Заявка № 2022108369 от 29.03.2022.

16. Яхин А.Р., Салихов И.Ф., Исмаков Р.А., Гимаев Р.Г. Совершенствование методики регистрации силовых параметров работы системы «металл – горная порода» при бурении скважин // Нефтегазовое дело. 2013. № 4. С. 30-40. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49785351 EDN: TUVAFO

17. Исмаков Р.А., Абусал Ю., Маршев В.И. Результаты исследования влияния смазочной добавки для буровых промывочных жидкостей на коэффициент трения пары «металл-металл» // Бурение и нефть. 2022. № 7–8. С. 49–51. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20699210 EDN: RKYZIP

18. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Определение коэффициента трения скольжения // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2010. № 8. С. 148–18.

19. Irawan, S., Kinif, B. I., Bayuaji, R. Maximizing Drilling Performance through Enhanced Solid Control. IOP Conference Series: Material Science and Engineering Vol. 267. August 5, 2017. Surabaya, Indonesia. http://doi.org/10.1088/1757- 899X/267/1/012038

20. Выдрин А.В., Кузнецов В.И., Яковлева К.Ю. Интенсификация процесса волочения за счет расширения диапазона применимости смазочного материала // Механическое оборудование металлургических заводов. 2016. № 2 (7). С. 34–21.

21. Ping Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, Paul F. McMillan, X. Cong. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. Journal of the American Ceramic Society. 1999; 82(3): 742-748.

22. Xiangjun L., Pingya L., Hong L., Dachuan L., Faqian L. Keeping Shale Formation Stability by Optimizing Drilling Fluids in Yangta Oil Field Western. Presented at the International Petroleum Technology Conference. Doha, Qatar. 7–9 December 2009.China. http://doi.org/10.2523/13313-MS

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абусал Юсеф А.Ю. – инженер-исследователь отделения НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты», кафедра «Бурение нефтяных и газовых скважин», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, yousef-abusal@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-3550-6384

Четвертнева Ирина Амировна – доктор технических наук, профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, https://orcid.org/0000-0002-6798-0205

Исмаков Рустэм Адипович – доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник отделения НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты», профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, ismakovrustem@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7544-922X

Яхин Артур Рамилевич – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник отделения НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, 9406622@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3748-0098

Логинова Марианна Евгеньевна – кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник НПФ «Геофизика», Россия, https://orcid.org/0000-0001-7077-8705

ВКЛАД АВТОРОВ

Абусал Юсеф А.Ю.– проведение экспериментальной части научного исследования, подготовка научной публикации.

Четвертнева Ирина Амировна – формирование концепции научного исследования, подведение итогов и формулировка научных выводов.

Исмаков Рустэм Адипович – формирование концепции научного исследования и цели проведения экспериментальной части исследования.

Яхин Артур Рамилевич – аналитическое исследование ранее проводимых экспериментов, разработка математической модели влияния смазочных добавок на свойства бурового раствора.

Логинова Марианна Евгеньевна – проведение экспериментальной части научного исследования, подготовка научной публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 10.10.2024; одобрена после рецензирования 03.12.2024; принята к публикации 07.12.2024.

MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Original article
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-587-600

CC BY 4.0

Energy efficiency and decarbonization of cement and foamed glass production through the use of natural active mineral additives (opoka and diatomite)

Bibol Ye. Zhakipbayev[1]*, Aiganym B. Ismailova[2, 3], Ainur Z. Tukhtamisheva[2, 3], Orazaly D. Seitkazinov[2, 3], Zhangazy N. Moldamuratov[2, 3, 4]*

[1] M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan
[2] International Educational Corporation, Almaty, Kazakhstan
[3] Kazakh Leading Academy of Architecture and Civil Engineering, Almaty, Kazakhstan
[4] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia
* Corresponding author: e-mail: zhanga_m_n@mail.ru, bibol.ye.zhakipbayev@mail.ru

ABSTRACT

Introduction. In the context of the need to improve energy efficiency and decarbonize cement production, the development of technologies using natural active mineral additives is becoming increasingly relevant. This article examines the use of opoka and diatomite as active additives for producing Portland cement, which allows the clinker content to be reduced by up to 50% while maintaining the operational properties of the cement. **Methods and Materials.** The research was conducted using electron microscopy, X-ray phase analysis, and energy-dispersive microanalysis. The study analyzed the composition of clinker from SAS-Tobe Technologies, gypsum from the Bagalin deposit, slags from the Novo-Dzhambul Phosphorus Plant, opoka from the Turkestan-Urangay deposit, and diatomite from the Utesai deposit. Physicochemical tests were carried out in the "SAPA" laboratories and at the LLP "SAS-Tobe Technologies" plant. **Results and Discussion.** The results of the study showed that the addition of opoka and diatomite in a quantity of 15% accelerates mineral formation processes due to the formation of a liquid clinker phase at lower temperatures. This reduces the firing temperature by 100–150 °C, leading to lower energy consumption and improved thermodynamic processes in clinker formation. **Conclusion.** The introduction of natural mineral additives in Portland cement production reduces clinker content by up to 50%, contributing to energy and resource savings without compromising cement quality. The research results confirm the potential of using opoka and diatomite for decarbonizing the cement industry and increasing its energy efficiency.

KEYWORDS: active mineral additives, energy saving and decarbonisation, opoka, diatomite, cement production.

ACKNOWLEDGEMENTS: The study was financially supported by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan as part of the scientific project No. AP19177448.

FOR CITATION:
Zhakipbayev B.Ye., Ismailova A.B., Tukhtamisheva A.Z., Seitkazinov O.D., Moldamuratov Zh.N. Energy efficiency and decarbonization of cement and foamed glass production through the use of natural active mineral additives (opoka and diatomite). *Nanotechnologies in Construction.* 2024; 16 (6): 587–600. https://doi. org/10.15828/2075- 8545-2024-16-6-587-600. – EDN: RUQCWE.

INTRODUCTION

The implementation of energy efficiency and energy-saving policies is currently one of the key tools for industrial modernization, ensuring the country's energy and environmental security [1]. It also promotes the introduction of innovative technologies and solutions, which in turn fosters active interaction between science and technology transfer processes. The primary sources of carbon dioxide emissions in cement production are fuel consumption (mainly for kilns) and limestone calcination [1].

Furthermore, the main obstacle to decarbonizing cement production is the lack of economic incentives for implementing existing CO_2 reduction strategies [1, 2]. In the field of energy saving, the Government of the Republic of Kazakhstan, as part of the State Program for Accelerated Industrial and Innovative Development

© Zhakipbayev B.Ye., Ismailova A.B., Tukhtamisheva A.Z., Seitkazinov O.D., Moldamuratov Zh.N., 2024

(2010–2014) and the State Program for Industrial and Innovative Development-2 (2015–2019), set goals to reduce the energy intensity of gross domestic product by 10% by 2015 and by 25% by 2020 [3, 4].

An analysis of energy consumption patterns in Kazakhstan shows that the primary energy consumers are the industrial sector, including the cement and foamed glass industries [3]. Most enterprises in this sector rely on outdated technologies and operate equipment with high wear levels [3, 4]. Among all building materials industries, the cement industry is the most energy-intensive, depending on both electrical energy (crushers, mills) and thermal energy (kilns) [4–7].

As of early 2023, 7.1 million tons of cement have been produced in Kazakhstan, which is 1.8% more than in the same period of 2022. The Turkestan region has demonstrated the highest growth rates, with production increasing by 23.8%, making the region the national leader in output volume [3, 4]. Between January and September 2023, 1.9 million tons of Portland cement were produced in the Turkestan region, accounting for 27.5% of Kazakhstan's total production, compared to 22.6% in 2022. Cement plants in the region include Standard Cement LLP, Shymkent Cement JSC, and SAS-Tobe Technologies LLP, the latter planning to reduce product energy intensity by 15% through an energy-saving and efficiency agreement [1–4].

Currently, a modernization program has been developed for the SAS-Tobe Technologies cement plant, focusing on three main areas (cement plant SAS-Tobe, http://www.nsp.su/factories/1261):

– increasing kiln efficiency and reducing fuel consumption through equipment upgrades and the installation of new systems;
– addressing environmental issues by reconstructing kiln electrostatic precipitators;
– transitioning to coal fuel to reduce product costs and improve competitiveness.

Modernization of cleaning systems has been completed, with 99.5% of solid pollutants generated during cement production now captured by new filters, preventing them from entering the atmosphere. The plant actively implements energy-saving technologies, such as replacing outdated clinker cooling systems with state-of-the-art coolers from the Danish company FL-Smidth. As part of the transition to solid fuel, the plant has begun installing a coal mill, which will further reduce production costs [9–12].

The cement industry can use amorphous silica-rich rocks as active mineral additives, where the primary quality criteria are the content of amorphous silica and their hydraulic activity [13–15]. Hydration products formed from such mineral additives do not require additional kiln processing, resulting in significant energy savings [14]. Effective binding of components and the creation of Class I hybrid materials provide advantageous mechanical properties [12].

Amorphous silica-rich rocks widely found in Kazakhstan include diatomite, opoka, and tripoli. Their mineralogical and chemical characteristics are determined by the presence of siliceous residues derived from diatoms, radiolarians, and sponge spicules. These components exhibit varying degrees of compaction and high silica content.

Diatomites are sedimentary rocks primarily composed of siliceous diatom residues, widely used in industry as filter materials and in the production of building materials. Opoka, formed through siliceous glass condensation, is used as a filler in cement mixtures. Tripoli, a lightweight rock, finds applications in insulation and as a component in ceramic production.

Due to their unique properties, these amorphous silica-rich rocks have a wide range of applications in construction, building materials production, filtration, and environmental technologies [1–4, 16].

This study focuses on the comprehensive examination of active mineral additives in the development of energy-saving technologies for producing cement and foamed glass. The study considers positive results from analyzing cement pastes for plasticity and initial setting times, as reported in studies by Klapishevsky and co-authors [17–20]. The objects of research include technogenic materials (electrothermal phosphorus slags) and natural amorphous silica-rich rocks sourced from Kazakhstan deposits, which have significant reserves and potential as active mineral additives for cement production. The research scope includes the physicochemical processes of clinker formation, thermal treatment, and grindability of clinker combined with mineral additives in developing energy-efficient cement and foamed glass production technologies [21].

MATERIALS AND METHODS

Research was conducted using electron microscopy and energy-dispersive microanalysis of the raw materials and the resulting mixture. These studies were performed at the regional testing laboratory for engineering materials, "Structural and Biochemical Materials," at South Kazakhstan University named after M. Auezov. A scanning electron microscope (SEM JSM-6490LV), capable of magnifications up to ×300,000, was used for these analyses [4].

Physicochemical analyses of raw materials, clinker, and cement were carried out at the specialized laboratory of physicochemical methods of analysis "SAPA". Technical and operational tests were conducted at the laboratory of Astana IT University and the production laboratory of SAS-Tobe Technologies LLP [1–4, 7–9].

To produce energy-efficient cements, clinker from SAS-Tobe Technologies was used. Both technogenic and

natural materials were employed as additives. The additives included gypsum from the Bagalin deposit, electrothermal phosphorus slags provided by Novo-Dzhambul Phosphorus Plant LLP, opoka from the Turkestan-Urangay deposit, and diatomite from the Utesai deposit. Gypsum, used as an additive, regulates the setting time of cement mixtures and enhances their strength characteristics. Electrothermal phosphorus slags possess excellent adhesion properties, significantly increasing the strength of binding materials. Opoka, with its high silica content, improves water-repellent properties and resistance to external influences. Diatomite, with its lightweight porous structure, is used as an additive to enhance thermal insulation properties and reduce the weight of the final product. Thus, using these materials not only enhances the strength and durability of construction structures but also promotes more efficient utilization of natural resources, ensuring environmentally friendly production technologies [5–11].

The evaluation of the raw materials' quality characteristics was conducted using both standard and innovative methods, including X-ray spectroscopic analysis, electron microscopy, and energy-dispersive microanalysis. X-ray phase analysis was widely used to study the composition of mineral raw materials. These studies were conducted at the "SAPA" testing center in the physicochemical methods laboratory using a general-purpose X-ray diffractometer (DRON-3), equipped with an X-ray tube (2.0 BGV 24-Cu) featuring a copper radiation source and a nickel filter. Sample analysis was carried out within a diffraction angle range of 4° to 64°, with detector angle displacement recorded via a goniometer and a self-recording potentiometer. The counter rotation speed was 4°/min, and X-ray diagrams were captured at 20 kV voltage and 20 A current. Samples were pre-ground to a size that could pass through a sieve with 10,000 openings per cm² [1–3, 15–18].

Transmission electron microscopy (TEM) investigations were performed using a JEOL JEM-100S (manufactured by JEOL, Japan), with field emission guns under ultra-high vacuum conditions (up to 10^{-8} Pa). This provided a stable probe current with a diameter of 0.2–0.3 nm and allowed for magnifications ranging from ×1,000 to ×60,000 at accelerating voltages of 40–100 kV. Sample preparation for analysis was carried out by ion etching in vacuum.

A series of electron microscopy and energy-dispersive microanalysis tests were conducted on samples of opoka, diatomite, clinker, gypsum, and slags. For this purpose, a scanning electron microscope SEM JSM-6490LV was used at the engineering profile testing laboratory "Structural and Biochemical Materials" at South Kazakhstan University named after M. Auezov. This microscope provides magnifications of up to ×300,000, enabling in-depth material analysis at the microscopic level. The studies were conducted at magnifications ranging from ×50 to ×1,000, allowing detailed examination of sample microstructures and chemical and X-ray phase analysis of their elemental composition. These analytical methods help determine not only the mineral composition of the studied materials but also their structural characteristics, which are critical for assessing their operational properties.

The results of these studies help establish the potential of these materials for use in construction and other industries while aiding in the development of new technological solutions to improve the quality of building materials [1–2, 7–15].

An integrated approach combining electron microscopy, X-ray phase analysis, energy-dispersive microanalysis, and physicochemical research provided comprehensive data on the structure and composition of the studied materials. This enabled a more accurate assessment of their quality and the determination of optimal component combinations to produce high-quality, energy-efficient cement.

RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1–5 present the results of electron microscopy and energy-dispersive X-ray microanalysis of various materials: opoka (Fig. 1), diatomite (Fig. 2), clinker (Fig. 3), gypsum (Fig. 4), and slag (Fig. 5).

Energy-dispersive X-ray microanalysis of opoka, performed using a scanning electron microscope, revealed that most of the material consists of globules formed from small spheroidal mineral aggregates composed of rounded amorphous silica phases at the microscopic level.

Figure 2 shows an electron micrograph of specific areas and the elemental composition of diatomite from the Utesai deposit.

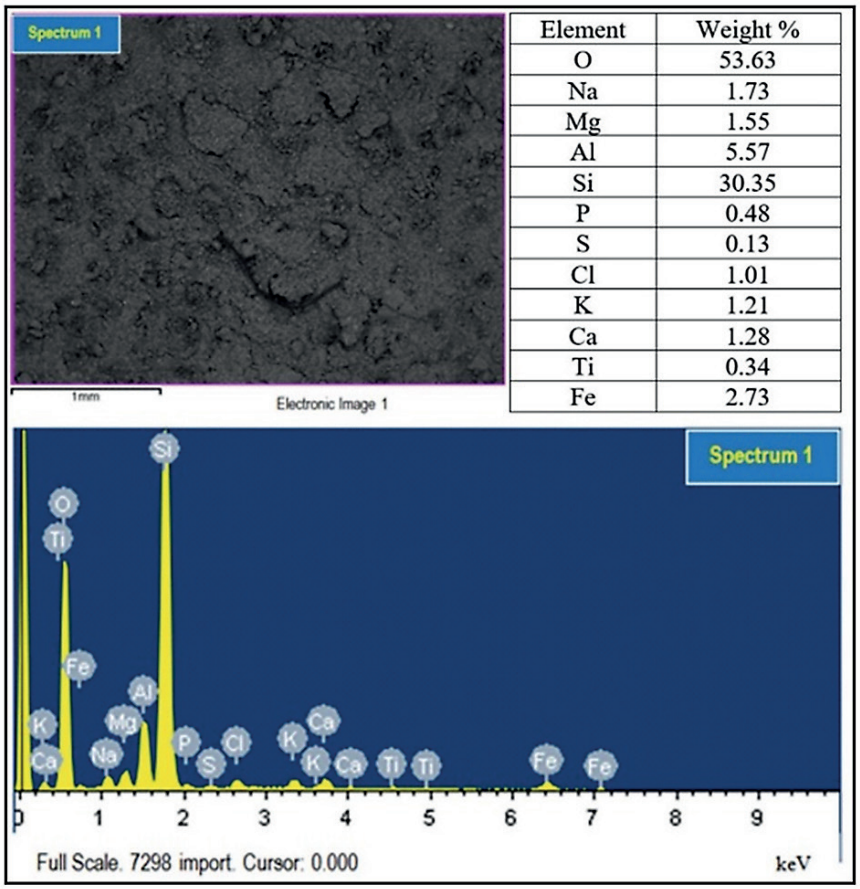
Figure 3 presents the microstructure and elemental composition of clinker from SAS-Tobe Technologies LLP.

The chemical and mineralogical composition of Portland cement clinkers produced by cement plants is presented in Tables 1 and 2. These tables list the main components, such as oxides of calcium, silicon, aluminum, and iron.

Cements produced directly from clinkers often exhibit a tendency for rapid setting in water, which necessitates controlling their hydration rate in practical applications. The most effective way to regulate this process is by adding gypsum [20].

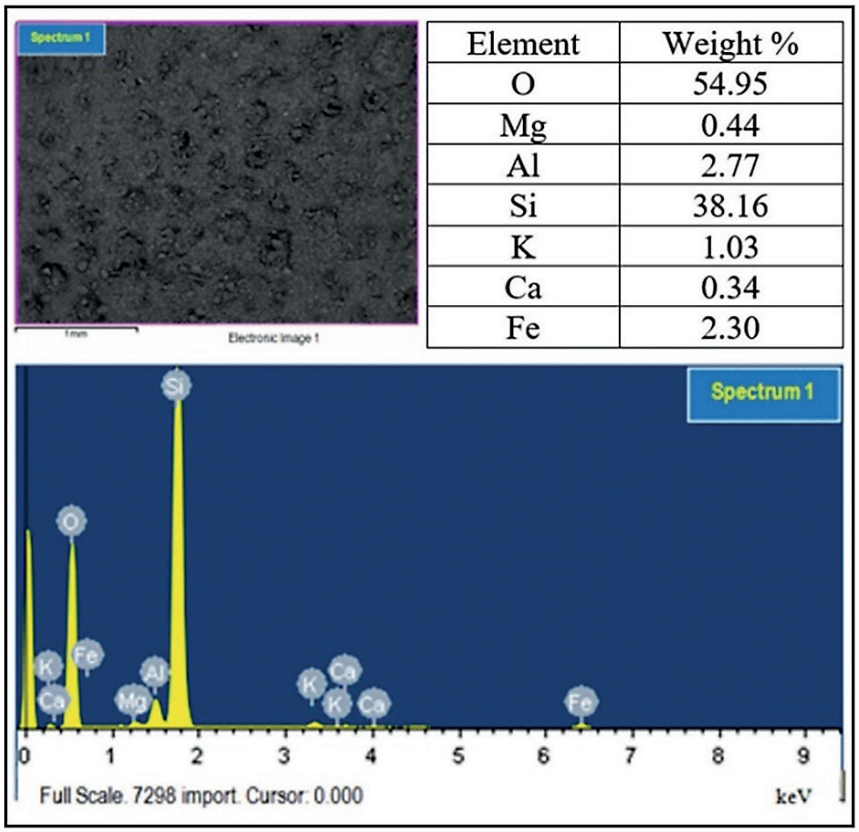
Gypsum is a natural, water-soluble salt of calcium sulfate with the chemical formula $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, formed through sedimentary and chemical processes (Fig. 4).

This mineral has a characteristic crystalline structure and is widely used in construction, particularly in the production of drywall, plaster, and other building materials. Due to its unique physicochemical properties, such as ease of processing and high adhesion, gypsum also finds



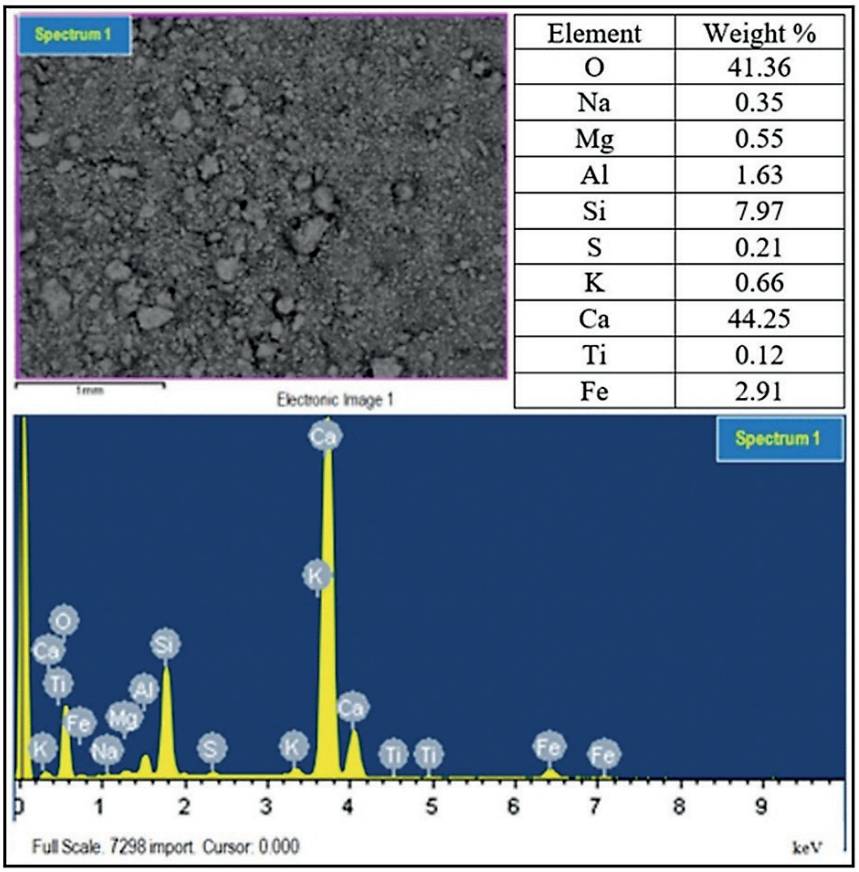
Element	Weight %
O	53.63
Na	1.73
Mg	1.55
Al	5.57
Si	30.35
P	0.48
S	0.13
Cl	1.01
K	1.21
Ca	1.28
Ti	0.34
Fe	2.73

Fig. 1. **Electron micrographs of individual sections and the elemental composition of the investigated opoks of the Turkestan-Urangai deposit. Dominant Element: Si**



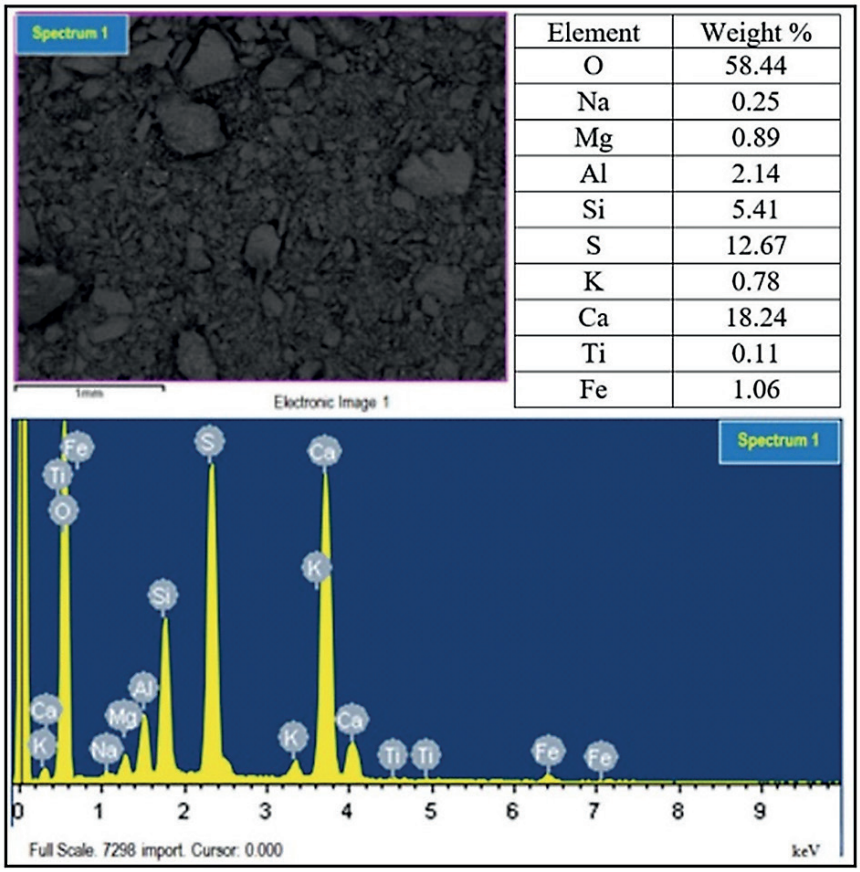
Element	Weight %
O	54.95
Mg	0.44
Al	2.77
Si	38.16
K	1.03
Ca	0.34
Fe	2.30

Fig. 2. **Electron micrography of individual sections and elemental composition of diatomite from the Utesay deposit**



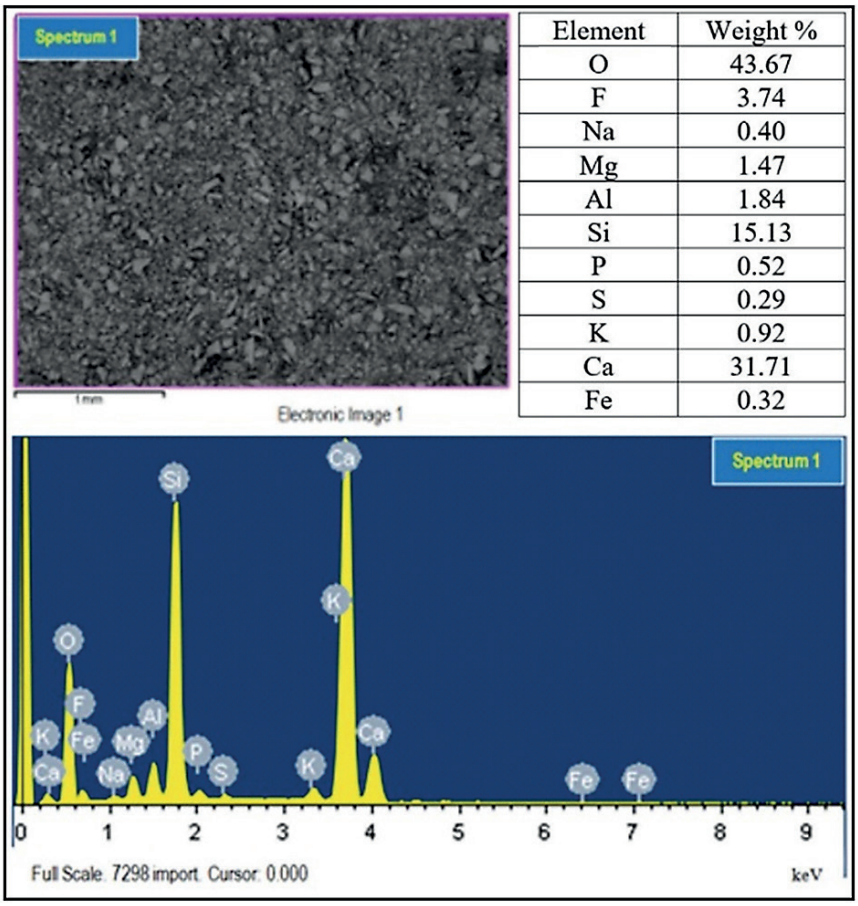
Element	Weight %
O	41.36
Na	0.35
Mg	0.55
Al	1.63
Si	7.97
S	0.21
K	0.66
Ca	44.25
Ti	0.12
Fe	2.91

Fig. 3. **Microstructure and elemental composition of clinker «SAS-Tobe Technologies» LLP**



Element	Weight %
O	58.44
Na	0.25
Mg	0.89
Al	2.14
Si	5.41
S	12.67
K	0.78
Ca	18.24
Ti	0.11
Fe	1.06

Fig. 4. **Electron micrography of individual sections and elemental composition of gypsum from the Baganaly deposit**



Element	Weight %
O	43.67
F	3.74
Na	0.40
Mg	1.47
Al	1.84
Si	15.13
P	0.52
S	0.29
K	0.92
Ca	31.71
Fe	0.32

Fig. 5. **Microstructure and elemental composition of electro Novo-Dzhambul Phosphorous Plant thermophosphorus slag**

Table 1
Chemical composition of clinkers

Clinker	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO free	Calcination losses
STT	64.47	23.07	5.54	4.33	1.81	0.80	0.36
SC	64.78	21.70	5.23	4.12	1.97	0.90	0.29
ShC	64.78	22.73	5.86	3.77	2.30	0.74	0.11

Table 2
Mineralogical composition of clinkers

Clinker	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	KH	n	p
STT	50.17	28.29	2.08	16.84	0.86	2.34	0.78
SC	63.70	14.15	2.05	15.90	0.92	2.32	0.79
ShC	57.32	21.92	0.05	17.81	0.89	2.36	0.64

applications in medical and decorative uses. Furthermore, it plays a crucial role in various technological processes, including cement production, where it is used to regulate setting time and improve the strength of the final product.

Gypsum reserves in the South Kazakhstan region amount to approximately 43 million tons [1–3, 22]. This mineral occurs in various forms, including massive tabular, prismatic, and columnar crystals, as well as twinned crystals resembling a "swallowtail." Gypsum can also have coarse-grained, foliated, and fibrous structures. Major gypsum deposits, as well as global production (estimated at about 70 million tons per year), are formed through sedimentary processes in isolated saline lagoons and water bodies saturated with calcium sulfate. In these conditions,

gypsum precipitates during the initial stages of evaporation, creating significant salt deposits.

When gypsum is added to water, rapid formation of calcium sulfoaluminate hydrate occurs due to the interaction of sulfate ions with tricalcium aluminate (C_3A). This calcium sulfoaluminate hydrate has low solubility, leading to its precipitation and the binding of a significant portion of C_3A, thereby accelerating the setting process. Once this reaction is complete, and after the hydration of calcium silicates and aluminates, hardening continues slowly, contributing to the high mechanical strength of the final products [23–25].

During solid-phase reactions and the sintering process that promotes the formation of poly-eutectic intermediate melts in raw mixes, mechanical activation of components plays a key role. The inclusion of pre-calcined or molten (glassy) silicates in the raw material composition significantly accelerates production processes. Electrothermal phosphorus slags obtained from the Novo-Dzhambul Phosphorus Plant were used as additives in the raw mixes (Fig. 5) [1–5, 28, 29].

In addition, the use of such additives positively affects the properties of the final products, enhancing their resistance to various aggressive environments and increasing their service life. This opens new prospects for using cement and construction materials in harsh operating conditions, making them more competitive in the market.

The most suitable materials in terms of chemical and mineralogical composition are granulated electrothermal phosphorus slags produced at the Novo-Dzhambul Phosphorus Plant. These slags contain a glassy phase in amounts ranging from 90 to 95%. Their chemical composition includes (%): CaO – 43.91, SiO_2 – 32.78, Al_2O_3 – 3.27, MgO – 2.49, Fe_2O_3 – 0.57, F_2O_3 – 1.5, and P_2O_5 – 1.4–2.0. Clinkers derived from these slags are characterized by the presence of a molten phase, which upon cooling forms a glassy cementitious matrix with embedded crystals. A correlation is also observed between the thermal treatment of clinker and its grindability: as the volume increases, alite crystals develop numerous cracks, which facilitate a faster grinding process [3–6, 22–24].

To evaluate the grindability of the raw mixture, it was processed in a laboratory vibromill (SVM-3) using a set of steel balls with a diameter of 20 mm, totaling 10 kg, for 30 minutes. The fineness of the grind was assessed based on specific surface area, average particle size, and the air permeability of the dispersed raw material using a modern autonomous PSKh-K device. This device operates on the principle of the relationship between the air permeability of a powder layer and its specific surface area. Cements were produced by mixing prepared components in various proportions (Tables 3 and 4) with the addition of gypsum, electrothermal phosphorus slags, and active mineral additives such as opoka and diatomite [5, 8, 24, 29].

It should be noted that the use of electrothermal phosphorus slags in cement production can significantly improve its strength characteristics and durability. These additives not only enhance the mechanical properties of the final products but also make the production process more environmentally friendly by reducing carbon dioxide emissions. Research indicates that incorporating such slags into cement mixtures can also improve their resistance to aggressive chemical environments, which is particularly relevant for structures exposed to high levels of corrosion.

For the experiment, samples in the form of cubes with an edge length of 2 cm were prepared. These cubes were made from normal consistency paste based on the prepared binders and placed in a steam curing chamber under standard conditions. The binder consisted of a mixture of

Table 3

Composition of cements based on active mineral additives – opok

No.	Composition of cements, %				Specific surface, S, cm^2/g	Average particle size, microns
	Clinker	Gypsum	Slag	Opok		
1 STT	65	5	15	15	6715	3
2 SC	65	5	15	15	5860	3.4
3 ShC	65	5	15	15	5789	3.5

Table 4

Composition of cements based on active mineral additives – diatomite

No.	Composition of cements, %				Specific surface, S, cm^2/g	Average particle size, μm
	Clinker	Gypsum	Slag	Diatomite		
1 STT	65	5	15	15	6700	2.9
2 SC	65	5	15	15	5850	3.2
3 ShC	65	5	15	15	5775	3.3

Table 5
Indicators of compressive strength (with opok)

Test No.	W/C, %	Compressive strength, MPa				
		1 day	3 day	7 day	14 day	28 day
1 STT	27	6.85	34.0	34.7	35.2	41.5
2 SC	27	6.0	21.5	30.45	31.5	42.55
3 ShC	27	6.55	31.75	32.0	33.0	42.0

Table 6
Indicators of compressive strength (with diatomite)

Test No.	W/C, %	Compressive strength, MPa				
		1 day	3 day	7 day	14 day	28 day
1 STT	27	5.0	22.5	29.05	33.75	40.15
2 SC	27	4.9	21.5	28.0	29.0	39.0
3 ShC	27	5.25	22.05	29.0	33.0	39.95

Portland cement clinker, gypsum, electrothermal phosphorus slags, and active mineral additives such as opoka and diatomite in a 1:1 ratio.

The hydration process of this binder, conducted under normal conditions, demonstrated compressive strength ranging from 5 to 42 MPa on days 1, 3, 7, 14, and 28 (detailed data are presented in Tables 5 and 6 and illustrated in Figures 6, 8 and 10).

It should be noted that such strength characteristics confirm the efficiency of the materials and their combinations, highlighting the potential for further use of this binder in construction. Moreover, these results emphasize the importance of optimizing binder compositions to achieve high mechanical properties under various operating conditions. Compressive strength analysis allows for predicting the durability and reliability of structures made with the proposed binder, which is a critical aspect of modern construction.

Figures 6, 8 and 10 present a comparative graph showing the strength development of stone produced from binder based on cement plant clinkers with the addition of opoka and diatomite in an optimal amount of 15%.

Comparative electron micrographs of cube-shaped samples with an edge length of 2 cm, cured in a steam

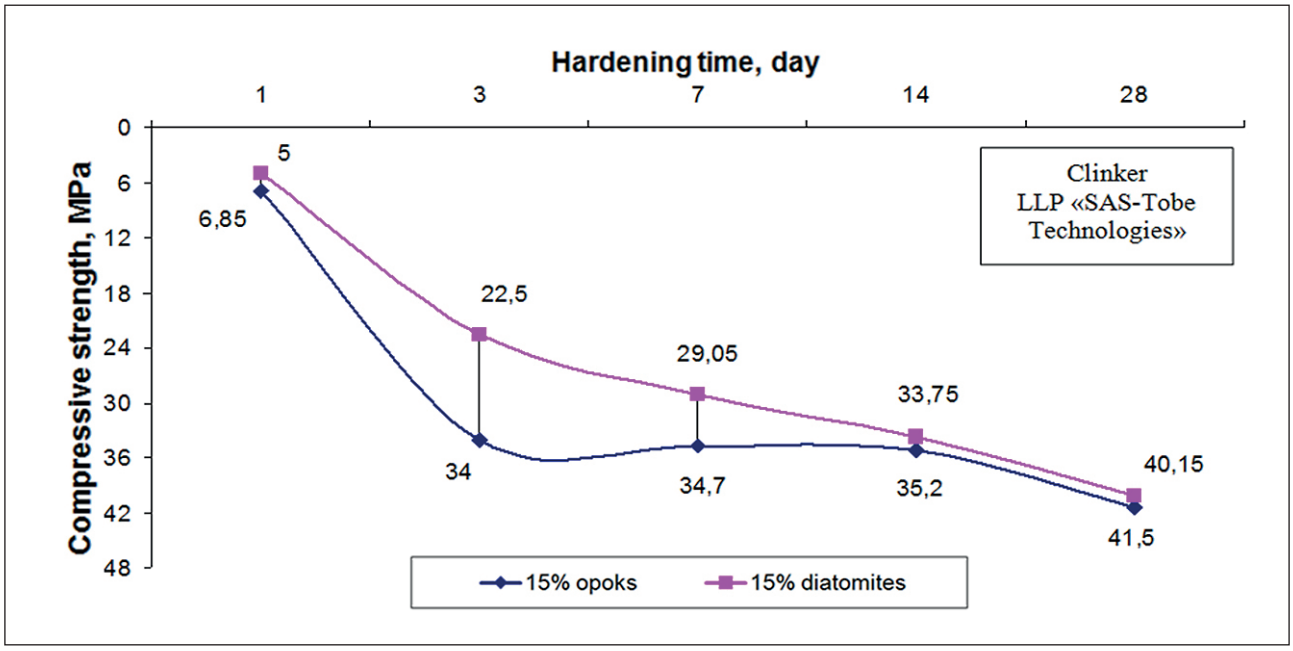


Fig. 6. **Set the strength of the stone obtained binder (clinker LLP "SAS-Tobe Technologies" with opok and diatomite)**

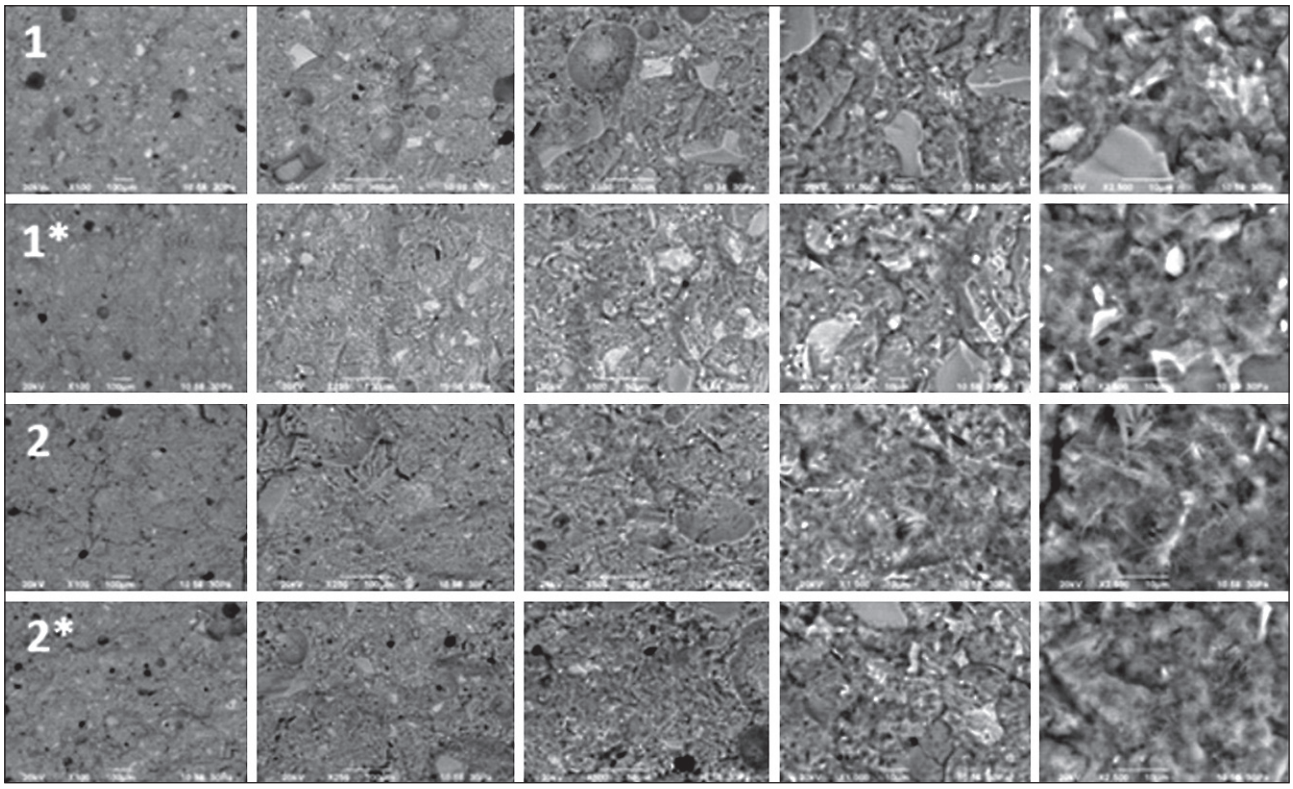


Fig. 7. **Comparative microstructures of samples-cubes with an edge of 2 cm, hardened in a normal hardening steam chamber (clinker from SAS-Tobe Technologies LLP with opok and diatomite):** 1 – 7 days of hardening with opok; 1* – 7 days of hardening with diatomite; 2 – 14 days of hardening with opok; 2* – 14 days of hardening with diatomite; Magnification: ×100, ×250, ×500, ×1000, ×2500

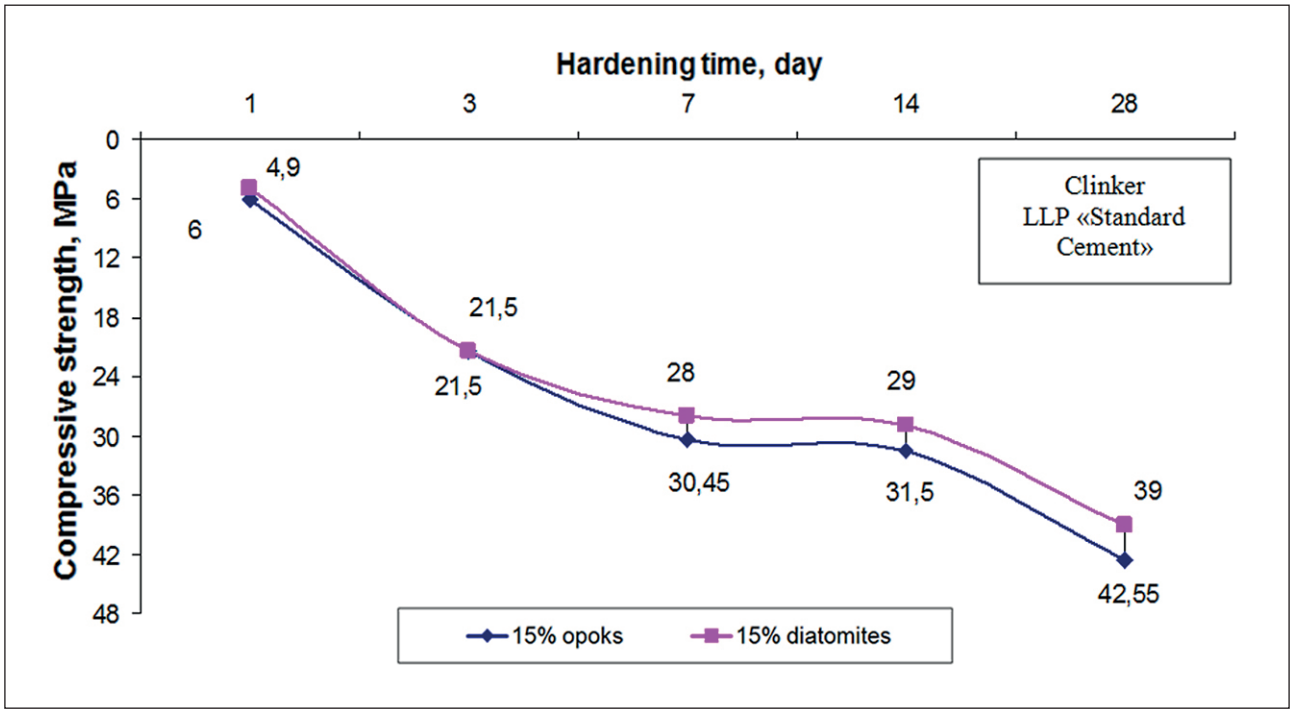


Fig. 8. **Set the strength of the stone obtained binder (clinker LLP "Standard Cement" with opok and diatomite)**

chamber under normal conditions, are shown in Figures 7, 9 and 11.

The current cement plants in Kazakhstan are relatively new; most of them (12 units) using the dry production method were commissioned within the last 10 years. Three plants using the wet production method could potentially transition to the dry method, but this would require significant capital investments to reconfigure the production process. Import dumping has led to underutilized capacities at Kazakh cement plants. Some of them are at risk of bankruptcy and have been mothballed. The closure of these plants would result in job losses, worsening family welfare, increased government expenditure on subsidies, and other social consequences.

One of the development paths for the industry is the creation of "green" cement and conducting related research. Most greenhouse gas emissions caused by industrial activities are associated with the production of key materials such as cement, steel, pig iron, and aluminum. In the cement production process, limestone ($CaCO_3$) is calcined, removing carbon and forming lime (CaO), accompanied by the release of carbon dioxide (CO_2). This significantly impacts the environment, as experts estimate that the cement industry accounts for approximately 8% of global CO_2 emissions. These emissions result from both chemical reactions and the combustion of fossil fuels used to heat kilns.

Modern technologies aim to reduce the carbon footprint. These include the implementation of carbon capture and storage methods, the use of alternative binders, and the transition to cleaner energy sources. Achieving sustainable cement production will not only reduce greenhouse gas emissions but also minimize its impact on climate change, which is critical for the future of our planet.

According to the 2019 greenhouse gas emissions inventory, the metallurgical industry accounted for 60.8% of all emissions in the "Industrial Processes and Product Use" sector (excluding ozone-depleting substance consumption). The second most significant source of emissions was the "Mineral Material Production" category, responsible for 30.9% of the sector's emissions. In cement production, most technological emissions are caused by the calcination of limestone to transform it into lime and clinker, which is a significant source of global CO_2 emissions. Reducing the clinker content in cement could decrease these related emissions by up to 30%.

On July 21, 2020, the European Council decided to implement a carbon border adjustment mechanism (CBAM) starting January 1, 2023, to bolster the Union's budget. This mechanism applies to direct and indirect greenhouse gas

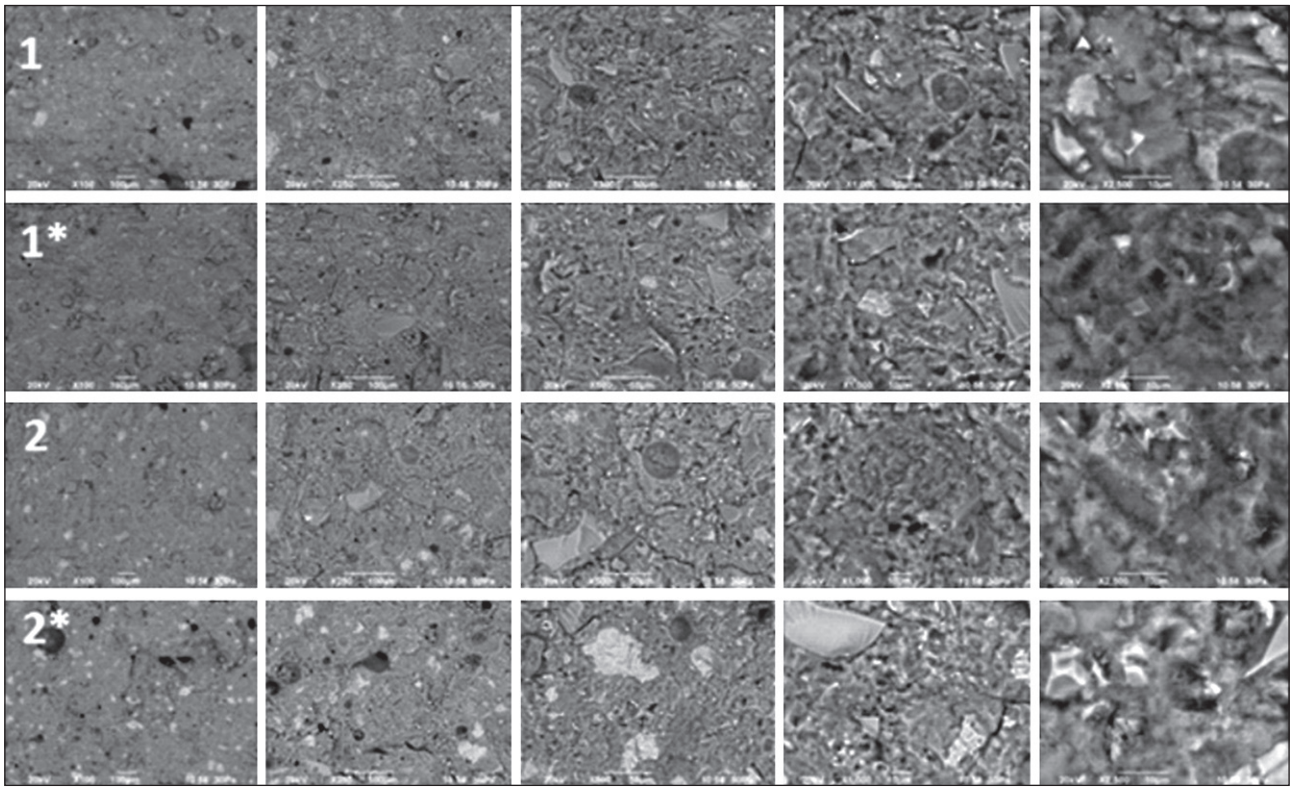


Fig. 9. **Comparative microstructures of samples-cubes with an edge of 2 cm, hardened in a normal hardening steam chamber (clinker of Standard Cement LLP with opok and diatomite):** 1 – 7 days of hardening with opok; 1* – 7 days of hardening with diatomite; 2 – 14 days of hardening with opok; 2* – 14 days of hardening with diatomite; Magnification: ×100, ×250, ×500, ×1000, ×2500

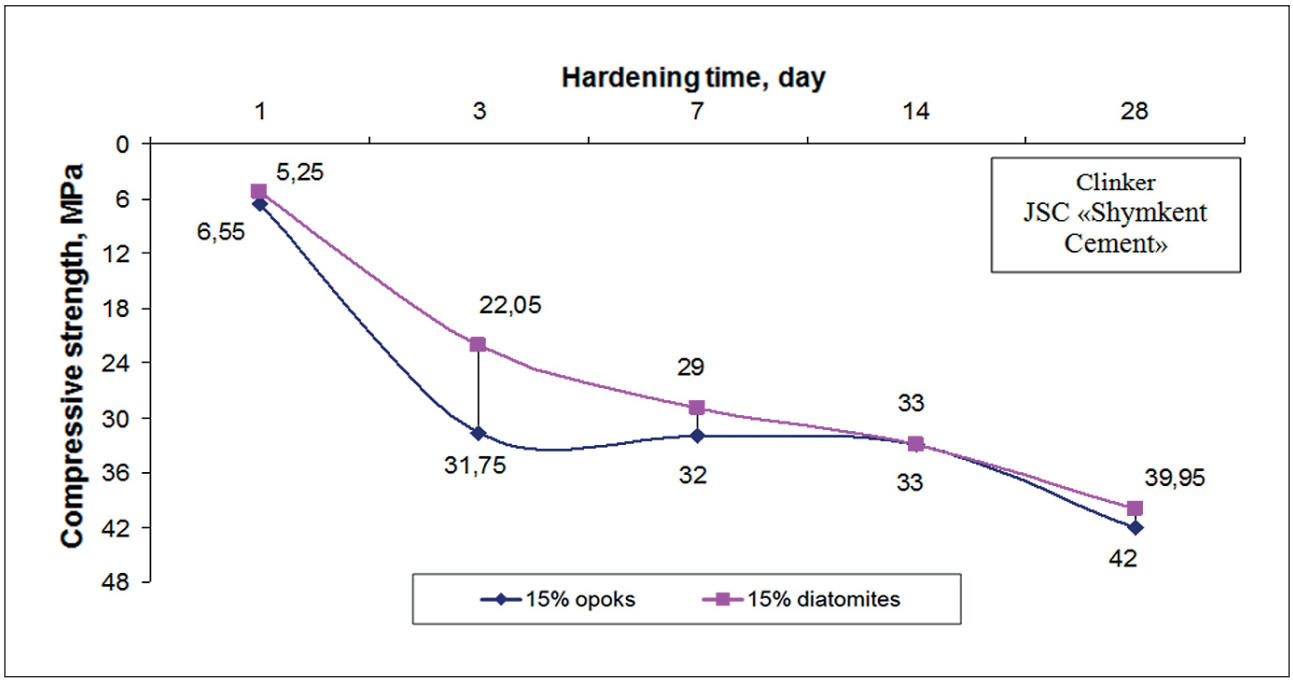


Fig. 10. **Set the strength of the stone obtained binder (clinker JSC "Shymkent Cement" with opok and diatomite)**

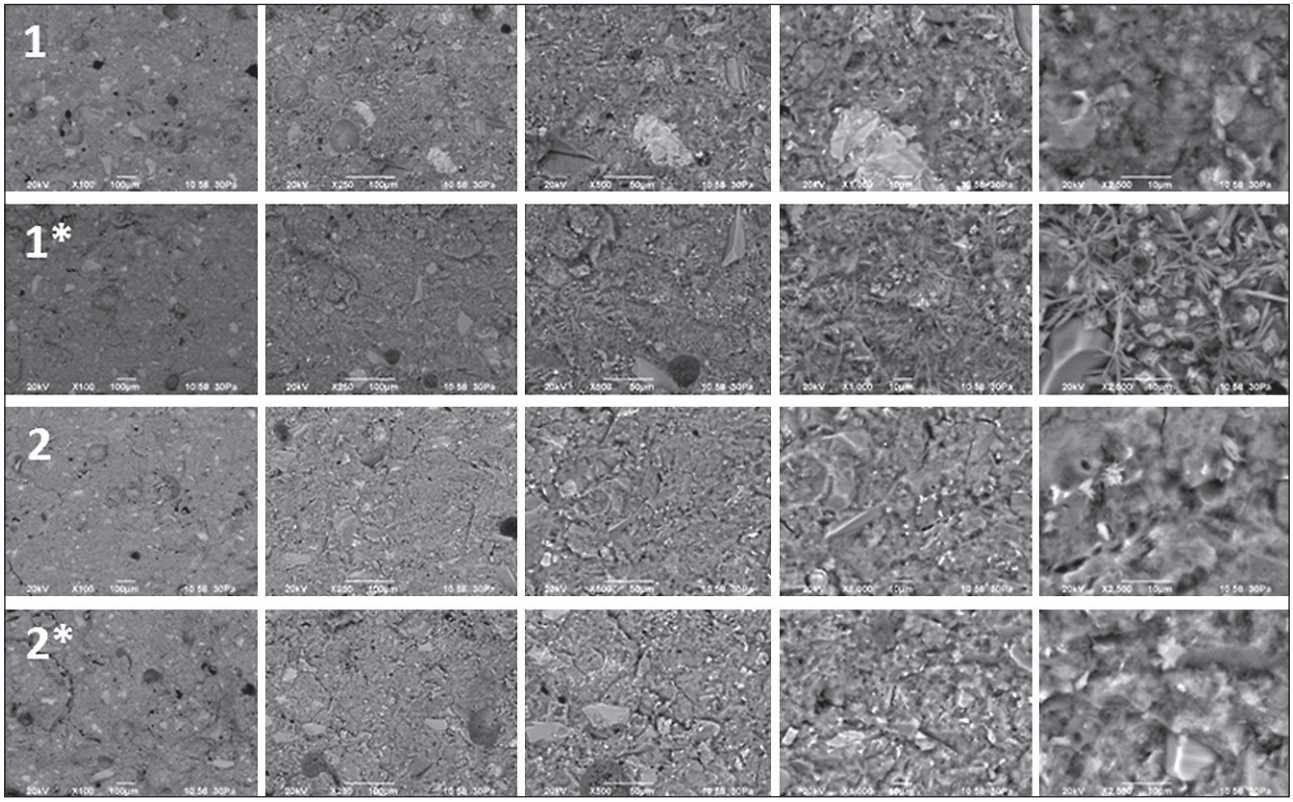


Fig. 11. **Comparative microstructures of sample cubes with an edge of 2 cm, hardened in a normal hardening steaming chamber (clinker of Shymkent Cement JSC with opok and diatomite):** 1 – 7 days of hardening with opok; 1* – 7 days of hardening with diatomite; 2 – 14 days of hardening with opok; 2* – 14 days of hardening with diatomite; Magnification: ×100, ×250, ×500, ×1000, ×2500

emissions at all stages of the production chain, from raw material extraction to finished product manufacturing. Importers are required to pay a carbon fee equivalent to the cost of EU emissions quotas, with deductions for carbon fees already paid in the product's country of origin.

Kazakh exporters may face carbon fees imposed by importing countries, including the EU, which could significantly reduce their profits. Consequently, state budget revenues could also decline. To ensure equitable redistribution of income, it is advisable to retain the carbon price within Kazakhstan's economy rather than pay it to other countries. This effectively means that the greenhouse gas emissions related to the production of export goods should be paid for by consumers in other countries driving this demand. Introducing a carbon export duty equivalent to the market price of quotas in Kazakhstan, adjusted for the carbon component of the cost of exported goods, could become a sectoral contribution to decarbonization.

One promising direction is the development of carbon-cured concrete. This technology is based on cement's ability to absorb carbon dioxide, embedding CO_2 into its structure during production. This approach not only facilitates carbon capture but also enhances the physical characteristics of concrete, making it more durable and long-lasting.

This innovation could significantly reduce the carbon footprint of the cement industry and create additional demand for captured carbon from other sectors, such as energy production. Combined with existing carbon capture and storage methods, this approach has the potential to reduce CO_2 emissions in the cement industry by up to 48%.

Implementing this technology requires further research and the development of efficient production processes. However, its adoption could be a significant step toward sustainable development and mitigating the construction industry's impact on climate. This not only aligns with modern environmental requirements but also opens new opportunities for economic growth as the world transitions to a carbon-neutral economy.

CONCLUSION

Natural mineral additives, such as opoka and diatomite, when added in an amount of 15%, contribute to the acceleration of mineral formation processes by enabling the appearance of a liquid clinker phase at lower temperatures.

The study of solid-phase reactions in the $CaO\text{-}SiO_2$ system is of significant theoretical and practical interest in cement production technology. Determining the sequence of these reactions and the thermodynamic conditions for the formation of various compounds helps to better understand the processes and identify new ways to optimize them. Understanding the thermal effects at high temperatures aids in developing thermal balances for production processes, improving thermal equipment, and contributing to the decarbonization of the cement industry. Thanks to such additives, the firing process is accelerated, and clinker formation is completed at temperatures 100–150 °C lower than those required for traditional raw mixes calcined at 1450 °C.

Based on the conducted research, the following conclusions can be drawn:

1. X-ray phase and electron microscopy analyses of raw components were performed.
2. Compositions of raw material mixes were developed and prepared.
3. The phase composition, structure, and microstructure of the resulting cements were investigated.
4. The physical and technical properties of the resulting cements were determined.
5. The phase composition, structure, and microstructure of cubic samples with 2 cm edges, cured in a steam chamber under standard conditions, were analyzed.
6. The strength characteristics of cubic samples with 2 cm edges, cured in a steam chamber under normal conditions, were studied.

By adding various domestic natural active mineral components (opoka and diatomite) to reduce the clinker content while increasing alite content, methods and opportunities were identified for the efficient use of expensive Portland cement clinker in the framework of energy- and resource-saving technology.

The use of amorphous silica-rich materials as natural active mineral additives to produce low-clinker Portland cements allows for a reduction in the clinker content in cement (by 20–65%) without compromising its performance characteristics.

In conclusion, the results of the research indicate that Portland cement clinkers produced at various cement plants, when combined with the studied additives, can be effectively utilized in technologies aimed at energy conservation and resource efficiency in Portland cement production.

REFERENCES

1. Smirnov P.V., Zhakipbayev B.Y., Staroselets D.A., Deryagina O.I., Batalin G.A., Gareev B.I., Vergunov A.V. Diatomites and opoka from western Kazakhstan deposits: lithogeochemistry, structural and textural parameters, po-

tential of use. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. 2023; 334(7): 187–201. https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046

2. Zhakipbayev B.Ye., Zhanikulov N.N. Use of tephritobasalt and lead slag as an alternative raw material in burning portland cement clinker. *Bulletin of Kazakh Leading Academy of Architecture and Construction*. 2023; 88(2): 162–177. https://doi.org/10.51488/1680-080x/2023.2-18

3. Kolesnikov A.S., Kuraev R.M. Thermodynamic modeling of the synthesis of the main minerals of cement clinker from technogenic raw materials. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'â/Complex Use of Mineral Resources/ Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2021; 318(3): 24–34. https://doi.org/10.31643/2021/6445.25

4. Zhakipbayev B.Y., Alferyeva Y.O., Ksenofontov D.A., Kotel'nikov A.R. An Experimental Study of the Possible Use of Opoka as a Si Source in Glass Production of the Turkestan Region, Kazakhstan. *Moscow University Geology Bulletin*. 2021; 76(4): 398–406. https://doi.org/10.3103/S0145875221040128

5. Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V. Prescription and technological efficiency of sedimentary rocks of various composition and genesis in cement systems. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 53–61. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-53-61

6. Zhernovoi F.E., Zhernovaya N.F., Snukaeva M.V. Effectiveness of opoka-containing causticized batches for glass containers. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2015; 72(3): 83–85. https://doi.org/10.1007/s10717-015-9729-z

7. Zhernovoi F.E., Zhernovaya N.F., Snukaeva M.V. Effectiveness of opoka-containing causticized batches for glass containers. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2015; 72(3): 83–85. https://doi.org/10.1007/s10717-015-9729-z

8. Kaz'Mina O.V., Vereshchagin V.I., Semukhin B.S., Abiyaka A.N. Low-temperature synthesis of granular glass from mixes based on silica-alumina-containing components for obtaining foamed materials. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2009; 66(9–10): 341–344. https://doi.org/10.1007/s10717-010-9193-8

9. Yatsenko E.A., Smolii V.A., Yatsenko L.A., Gol'tsman N.S. Physicochemical Studies of Raw Materials from the Far East Russia for Synthesizing Foamed Glass and Protective Enamel Coatings. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2019; 76(5–6): 235–238. https://doi.org/10.1007/s10717-019-00172-9

10. Suleimenov Z.T., Sagyndykov A.A., Moldamuratov Z.N., Bayaliyeva G. M., Alimbayeva Z.B. High-strength wall ceramics based on phosphorus slag and bentonite clay. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 11–17. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-11-17

11. Yatsenko E.A., Smolii V.A., Klimova L.V., Gol'tsman B.M., Ryabova A.V., Golovko D.A., Chang C.C. Foamed Glass Synthesis by the Hydrate Method Based on Different Natural Materials. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2020; 77(3–4): 135–138. https://doi.org/10.1007/s10717-020-00256-x

12. Kononenko O.A., Gelis V.M., Milyutin V.V. Incorporation of bottoms from nuclear power plants into a matrix based on Portland cement and silicic additives. *Atomic Energy*. 2011; 109(4): 278–284. https://doi.org/10.1007/s10512-011-9357-9

13. Makarov D.V., Manakova N.K., Suvorova O.V. Production of Rock-Based Foamed-Glass Materials (Review). *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2023; 79(9–10): 411–417. https://doi.org/10.1007/s10717-023-00522-8

14. Durastanti C., Moretti L. Environmental impacts of cement production: A statistical analysis. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2020; 10(22): 1–23. https://doi.org/10.3390/app10228212

15. Uwasu M., Hara K., Yabar H. World cement production and environmental implications. *Environmental Development*. 2014; 10(1): 36–47. https://doi.org/10.1016/j.envdev.2014.02.005

16. Tautorat P., Lalin B., Schmidt T.S., Steffen B. Directions of innovation for the decarbonization of cement and steel production – A topic modeling-based analysis. *Journal of Cleaner Production*. 2023; 407. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137055

17. Obrist M.D., Kannan R., Schmidt T.J., Kober T. Decarbonization pathways of the Swiss cement industry towards net zero emissions. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 288. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125413

18. Rumayor M., Fernández-González J., Domínguez-Ramos A., Irabien A. Deep Decarbonization of the Cement Sector: A Prospective Environmental Assessment of CO2 Recycling to Methanol. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2022; 10(1): 267–278. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06118

19. Busch P., Kendall A., Murphy C.W., Miller S.A. Literature review on policies to mitigate GHG emissions for cement and concrete. *Resources, Conservation and Recycling*. 2022; Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106278

20. Wang Y., Yi H., Tang X., Wang Y., An H., Liu J. Historical trend and decarbonization pathway of China's cement industry: A literature review. *Science of the Total Environment*. 2023; Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164580

21. Moldamuratov Z.N., Ussenkulov Z.A., Yeskermessov Z.E., Shanshabayev N.A., Bapanova Z.Z., Nogaibekova M.T., Joldassov S.K. Experimental study of the effect of surfactants and water-cement ratio on abrasion resistance of hydraulic concretes. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2023; 16(3): 1116–1126. https://doi.org/10.31788/RJC.2023.1638391

22. Turakulov Z., Kamolov A., Turakulov A., Norkobilov A., Fallanza M. Assessment of the Decarbonization Pathways of the Cement Industry in Uzbekistan. *Engineering Proceedings*. 2023; 37(1). https://doi.org/10.3390/ECP2023-14639

23. Carbone C., Ferrario D., Lanzini A., Stendardo S., Agostini A. Evaluating the Carbon Footprint of Cement Plants Integrated With the Calcium Looping CO2 Capture Process. *Frontiers in Sustainability*. 2022; 3. https://doi.org/10.3389/frsus.2022.809231

24. Cormos A.M., Dragan S., Petrescu L., Sandu V., Cormos C.C. Techno-economic and environmental evaluations of decarbonized fossil-intensive industrial processes by reactive absorption and adsorption CO_2 capture systems. *Energies*. 2020; 13(5). https://doi.org/10.3390/en13051268

25. Kabdushev A.A., Agzamov F.A., Manapbayev B.Z., Moldamuratov Z.N. Microstructural analysis of strain-resistant cement designed for well construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(6): 564–573. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-6-564-573

26. Karlsson I., Rootzén J., Toktarova A., Odenberger M., Johnsson F., Göransson L. Roadmap for decarbonization of the building and construction industry-A supply chain analysis including primary production of steel and cement. *Energies*. 2020; 13(6). https://doi.org/10.3390/en13164136

27. Manapbayev B., Alimbayev B., Amanbayev E., Kabdushev A., Moldamuratov Z. Study of internal corrosion on the turning angles in steel pipes. In *E3S Web of Conferences*. 2021; 225. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202122501004

28. Cormos C.C., Cormos A.M., Petrescu L., Dinca C. Decarbonization of fossil energy-intensive industrial processes using innovative calcium looping technology. *Chemical Engineering Transactions*. 2021; 86: 937–942. https://doi.org/10.3303/CET2186157

29. Zhakipbayev B.Ye., Kan X.S., Kulmakhanova A.Sh., Kuntubayeva M.N. Low-temperature synthesis of glass phase through the use of opok matrices South Kazakhstan amorphous siliceous rocks in the production of container glass. *VESTNIK KazNRTU*. 2016; 6 (118): 486-491.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Bibol Ye. Zhakipbayev – PhD, Associate Professor, Project leader – postdoctoral fellow, Chief researcher of M. Auyezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, bibol.ye.zhakipbayev@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1412-7796

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

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

Orazaly D. Seitkazinov – PhD, Associate Professor at the Faculty of General Construction, International Educational Corporation, Almaty, Kazakhstan, oseitkazinov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4854-3747

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

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

B.Ye. Zhakipbayev – writing an article; scientific editing of the text; identification of dependencies; conducting the experimental part of the study.

A.B. Ismailova – scientific guidance; research concept; development of methodology; scientific text editing; final conclusions.

A.Z. Tukhtamisheva – preparation of samples; writing an article; processing of experimental data; accumulation of material.

O.D. Seitkazinov – processing of experimental data; analysis.

Zh.N. Moldamuratov – conducting a literary review; conducting the experimental part of the study.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 11.11.2024; approved after reviewing 06.12.2024; accepted for publication 10.12.2024.

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Научная статья
УДК 691.544
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-587-600

CC BY 4.0

Энергосбережение и декарбонизация в производстве цемента и пеностекла за счет использования природных активных минеральных добавок (опока и диатомит)

Бибол Ермуратович Жакипбаев[1]*, Айганым Бахтияровна Исмаилова[2, 3], Айнур Зокировна Тухтамишева[2, 3], Оразалы Дауткалиевич Сейтказинов[2, 3], Жангазы Нуржанович Молдамуратов[2, 3, 4]*

[1] Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
[2] Международная образовательная корпорация, Алматы, Казахстан
[3] Казахская головная архитектурно-строительная академия, Алматы, Казахстан
[4] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: zhanga_m_n@mail.ru, bibol.ye.zhakipbayev@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. В условиях необходимости повышения энергоэффективности и декарбонизации производства цемента растет актуальность разработки технологий с применением природных активных минеральных добавок. В статье рассматривается использование опоки и диатомита в качестве активных добавок для производства портландцементов, что позволяет сократить долю клинкера до 50% при сохранении эксплуатационных свойств цемента. **Методы и материалы.** Исследования проведены с использованием электронно-микроскопического анализа, рентгенофазовых исследований и энергодисперсионного микроанализа. Анализировались состав клинкера из SAS-Tobe Technologies, гипс из Багалинского месторождения, шлаки Ново-Джамбульского фосфорного завода, опока Туркестан-Урангайского месторождения и диатомит из месторождения Утесай. Физико-химические испытания проводились в лабораториях «SAPA» и на заводе ТОО «SAS-Tobe Technologies». **Результаты и обсуждение.** Результаты исследований показали, что добавление опоки и диатомита в количестве 15% ускоряет процессы минералообразования за счёт образования жидкой фазы клинкера при более низких температурах. Это позволяет сократить температуру обжига на 100–150 °C, что ведёт к снижению энергозатрат и улучшению термодинамических процессов формирования клинкера. **Заключение.** Введение природных минеральных добавок в производство портландцемента позволяет снизить содержание клинкера до 50%, что способствует энерго- и ресурсосбережению без потери качества цемента. Результаты исследований подтверждают перспективность использования опоки и диатомита для декарбонизации цементной промышленности и повышения её энергоэффективности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: активные минеральные добавки, энергосбережение, декарбонизация, опока, диатомит, производство цемента.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках научного проекта № AP19177448.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:
Жакипбаев Б.Е., Исмаилова А.Б., Тухтамишева А.З., Сейтказинов О.Д., Молдамуратов Ж.Н. Энергосбережение и декарбонизация в производстве цемента и пеностекла за счет использования природных активных минеральных добавок (опока и диатомит) // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 6. С. 587–600. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-587-600. – EDN: RUQCWE.

ВВЕДЕНИЕ

Реализация политики энергоэффективности и энергосбережения в настоящее время является одним из основных инструментов модернизации промышленности, что обеспечивает энергетическую и экологическую безопасность страны [1]. Это также стимулирует внедрение инновационных технологий

© Жакипбаев Б.Е., Исмаилова А.Б., Тухтамишева А.З., Сейтказинов О.Д., Молдамуратов Ж.Н., 2024

и решений, что, в свою очередь, способствует активному взаимодействию науки и процесса трансфера технологий. Основными источниками выбросов углекислого газа при производстве цемента являются расход топлива (в основном для обжиговых печей) и обжиг известняка [1].

Кроме того, главным препятствием на пути декарбонизации цементного производства считается отсутствие экономических стимулов для реализации существующих стратегий по сокращению выбросов CO_2 [1, 2]. В сфере энергосбережения Правительство Республики Казахстан в рамках государственной программы по форсированному индустриально-инновационному развитию (2010–2014 годы) и государственной программы индустриально-инновационного развития-2 (2015–2019 годы) поставило задачу снизить энергоемкость валового внутреннего продукта на 10% к 2015 году и на 25% к 2020 году [3, 4].

Анализ структуры потребления энергоресурсов в Казахстане показывает, что основным потребителем энергоресурсов является промышленный сектор, включая цементную и пеностекольную промышленность [3]. Большинство предприятий этого сектора используют устаревшие технологии и эксплуатируют оборудование с высоким уровнем износа [3, 4]. Из всех отраслей промышленности строительных материалов наиболее энергоемкой является цементная промышленность, которая зависит как от электрической энергии (дробилки, мельницы), так и от тепловой энергии (печи) [4–7].

С начала 2023 года в Казахстане произведено 7,1 миллиона тонн цемента, что на 1,8% больше, чем за аналогичный период 2022 года. Лидером по темпам роста стала Туркестанская область, где производство увеличилось на 23,8%, что позволило региону занять первое место в стране по объему выпуска [3, 4]. За январь–сентябрь 2023 года там было произведено 1,9 миллиона тонн портландцемента, что составляет 27,5% от общего объема производства по Казахстану, по сравнению с 22,6% за 2022 год. В Туркестанской области работают цементные заводы компаний ТОО «Standard Cement», АО «Shymkent Cement» и ТОО «SAS-Tobe Technologies», которая планирует снизить энергоемкость продукции на 15% путем подписания соглашения в сфере энергосбережения и повышения энергоэффективности [1–4].

В настоящее время для цементного завода «SAS-Tobe Technologies» разработана программа модернизации предприятия по трем основным направлениям (цементный завод SAS-Tobe, http://www.nsp.su/factories/1261):

– повышение эффективности работы печей и уменьшение потребления топлива через модернизацию существующего оборудования и установку нового;
– решение экологических проблем путем реконструкции электрофильтров печей;
– переход предприятия на использование угольного топлива с целью снижения себестоимости продукции и повышения ее конкурентоспособности.

Завершена модернизация систем очистки, при которой 99,5% частиц твердых загрязняющих веществ, образующихся при производстве цемента, улавливаются новыми фильтрами и не попадают в атмосферу. На заводе активно внедряются энергосберегающие технологии, такие как замена устаревших систем охлаждения клинкера на холодильники последнего поколения датской компании FL-Smidth. В рамках перехода на твердое топливо на заводе начат монтаж угольной мельницы, что позволит снизить себестоимость продукции [9–12].

Цементная промышленность может использовать аморфно-кремнеземистые горные породы в качестве активных минеральных добавок, для которых основным критерием качества является содержание аморфной кремниевой кислоты и их гидравлическая активность [13–15]. Продукты гидратации, уже образованные из минеральных добавок, не нуждаются в дополнительной обработке в печи, что позволяет сэкономить значительное количество энергии [14]. Эффективное связывание компонентов и создание гибридного материала I класса обеспечивает ему выгодные механические свойства [12].

Аморфные кремнеземистые горные породы, широко встречающиеся на территории Казахстана, включают диатомиты, опоки и трепелы. Их минералогические и химические характеристики обусловлены наличием кремнистых остатков, образованных из диатомовых водорослей, радиолярий и игл губок. Эти компоненты обладают различной степенью уплотненности и высоким содержанием кремнезема.

Диатомиты представляют собой осадочные горные породы, состоящие в основном из кремнеземистых остатков диатомов, которые активно используют в промышленности как фильтрующий материал и в производстве строительных материалов. Опоки, в свою очередь, образуются в результате стекловидной конденсации кремнезема и применяются как наполнители в цементных смесях. Трепелы, представляющие собой легкие породы, находят свое применение в теплоизоляции и как компоненты в производстве керамики.

Благодаря своим уникальным свойствам эти аморфные кремнеземистые горные породы имеют широкий спектр применения в различных отраслях, включая строительство, производство строительных материалов, фильтрацию и экологические технологии [1–4, 16].

Работа посвящена комплексному изучению активных минеральных добавок при разработке энер-

госберегающей технологии получения цементов и пеностекла. При этом учитывались положительные результаты анализа цементных растворов с определением пластичности и начальных сроков схватывания свежих цементных растворов, представленные в работах Клапишевского и соавторов [17–20]. В качестве объекта исследования рассматриваются техногенные материалы (электротермофосфорные шлаки) и природные аморфно-кремнеземистые горные породы, добываемые на месторождениях Казахстана, обладающие значительными запасами и перспективными для использования в роли активных минеральных добавок при производстве цемента. Предмет исследования включает физико-химические процессы образования клинкера, его термическую обработку, а также измельчаемость клинкера в сочетании с минеральными добавками при разработке энергосберегающих технологий производства цемента и пеностекла [21].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В ходе работы проведены исследования с использованием электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа исходных материалов и готовой смеси. Данные исследования выполнены в региональной испытательной лаборатории инженерного направления «Конструкционные и биохимические материалы» Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова с использованием растрового электронного микроскопа SEM JSM-6490LV, позволяющего увеличить изображение до x300000 [4].

Физико-химические анализы сырья, клинкера и цемента выполнены в специализированной лаборатории физико-химических методов анализа «САПА». Технико-эксплуатационные испытания проведены в лаборатории Astana IT University, а также в производственной лаборатории цементного завода ТОО «SAS-Tobe Technologies» [1–4, 7–9].

Для производства энергосберегающих цементов использован клинкер компании «SAS-Tobe Technologies». В качестве добавок использовались как техногенные, так и природные материалы. Среди добавок – гипс из Баганалинского месторождения, электротермофосфорные шлаки, предоставленные ТОО «Ново-Джамбульский фосфорный завод», а также опоки из Туркестан-Урангайского месторождения и диатомит, добываемый в Утесайском месторождении. Гипс, используемый в качестве добавки, способствует регулированию времени схватывания цементных смесей и улучшает их прочностные характеристики. Электротермофосфорные шлаки обладают хорошими адгезионными свойствами и могут значительно повышать прочность вяжущих материалов. Опоки, благодаря высокому содержанию кремнезема, улучшают водоотталкивающие свойства и повышают устойчивость к внешним воздействиям. Диатомиты, имеющие легкую пористую структуру, применяются как добавка, способствующая улучшению теплоизоляционных свойств и снижению веса конечного продукта. Таким образом, использование этих материалов не только повышает прочность и долговечность строительных конструкций, но и способствует более эффективному использованию природных ресурсов, обеспечивая экологически чистую технологию производства [5–11].

Оценка качественных характеристик сырья проводилась с использованием как стандартных, так и инновационных методов, включая рентгеноспектральные исследования, электронно-микроскопические анализы и рентгеновский энергодисперсионный микроанализ. Рентгенофазовый анализ широко использовался для изучения состава минерального сырья. Данные исследования выполнялись в испытательном центре «САПА» в лаборатории физико-химических методов с использованием рентгеновского дифрактометра общего назначения (ДРОН-3), оснащенного рентгеновской трубкой 2,0 БГВ 24-Cu с медным источником излучения и никелевым фильтром. Анализ образцов проводился в диапазоне углов дифракции от 4° до 64°, с регистрацией углов смещения детектора по шкале угломерного прибора и диаграммной ленте самопишущего потенциометра. Скорость вращения счетчика составляла 4°/мин. При этом рентгенограммы снимались при напряжении 20 кВ и силе тока 20 А. Образцы предварительно измельчались до размера, позволяющего пройти через сито с 10 000 отверстиями на см² [1–3, 15–18].

Исследования с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-100S (производства JEOL, Япония) проводились с применением полевых эмиссионных пушек в условиях сверхвысокого вакуума (до 10^{-8} Па). Это обеспечивало стабильный ток в зонде с диаметром 0,2–0,3 нм и позволяло достигать увеличений от 1000× до 60 000 при ускоряющем напряжении 40–100 кВ. Подготовка образцов для анализа выполнялась методом ионного травления в вакууме. В рамках исследований была проведена серия электронно-микроскопических анализов и рентгеновский энергодисперсионный микроанализ образцов опок, диатомитов, клинкера, гипса и шлаков. Для этих целей использовался растровый электронный микроскоп SEM JSM-6490LV, расположенный в испытательной лаборатории инженерного профиля «Конструкционные и биохимические материалы» Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова. Этот микроскоп обеспечивает увеличение до 300 000 раз, что позволяет проводить глубокий анализ матери-

алов на микроскопическом уровне. Исследования проводились при увеличениях от 50 до 1000 раз, что дало возможность подробно изучить микроструктуру образцов и провести химический и рентгенофазовый анализ их элементного состава. Эти методы анализа позволяют выявить не только минеральный состав исследуемых материалов, но и их структурные характеристики, что имеет важное значение для оценки их эксплуатационных свойств. Результаты данных исследований помогают определить потенциал использования этих материалов в строительстве и других отраслях, а также способствуют разработке новых технологических решений для повышения качества строительных материалов [1–2, 7–15].

Комплексный подход, включающий методы электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновского энергодисперсионного микроанализа и физико-химических исследований, позволил получить глубокие и всесторонние данные о структуре и составе исследуемых материалов. Это способствовало более точной оценке их качества и определению оптимальных сочетаний компонентов для получения высококачественного и энергосберегающего цемента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1–5 представлены результаты электронно-микроскопических исследований и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа различных материалов: опоки (рис. 1), диатомита (рис. 2), клинкера (рис. 3), гипса (рис. 4) и шлака (рис. 5).

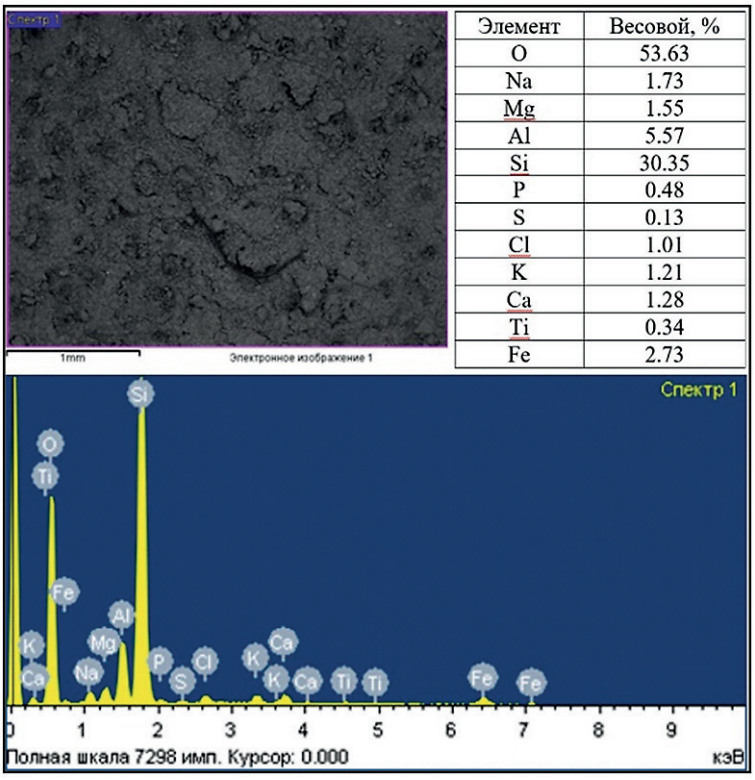
Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ опок, выполненный с использованием растрового электронного микроскопа, показал, что основную часть материала составляют глобулы, формирующиеся из мелких сфероидальных минеральных агрегатов, состоящих из округлых аморфных кремнеземных фаз с размерами на микроуровне.

На рис. 2 представлена электронная микрофотография отдельных участков и элементный состав диатомита Утесайского месторождения.

На рис. 3 представлена микроструктура и элементный состав клинкера ТОО «SAS-Tobe Technologies».

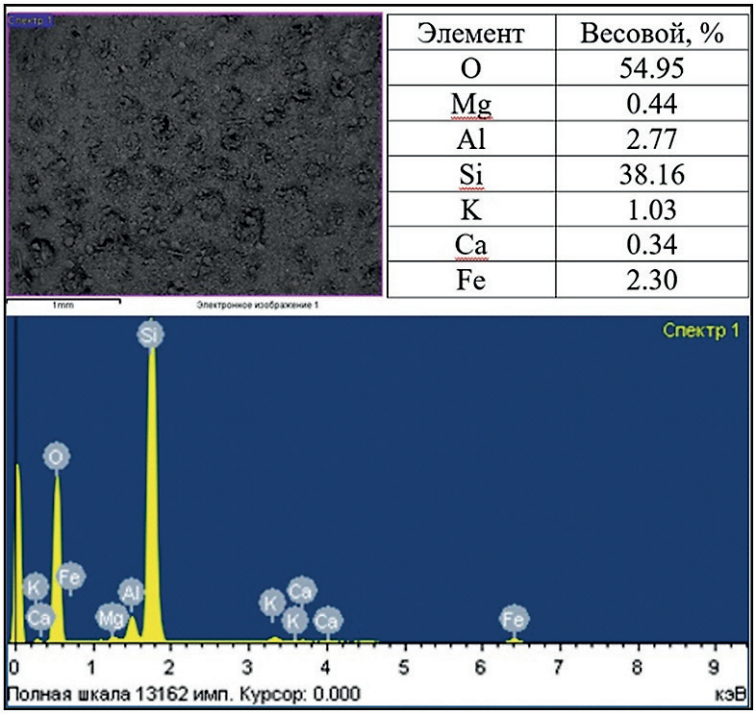
Химический и минералогический состав портландцементных клинкеров, производимых цементными заводами, представлен в табл. 1 и 2. В них указаны основные компоненты, такие как оксиды кальция, кремния, алюминия и железа.

Цементы, полученные непосредственно из клинкеров, часто проявляют тенденцию к быстрому схватыванию в воде, что требует контроля за их скоростью гидратации в практическом применении. Наиболее эффективным способом регулирования этого процесса является добавление гипса [20]. Гипс – это природная водорастворимая соль сернокислого кальция с формулой $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, которая образу-



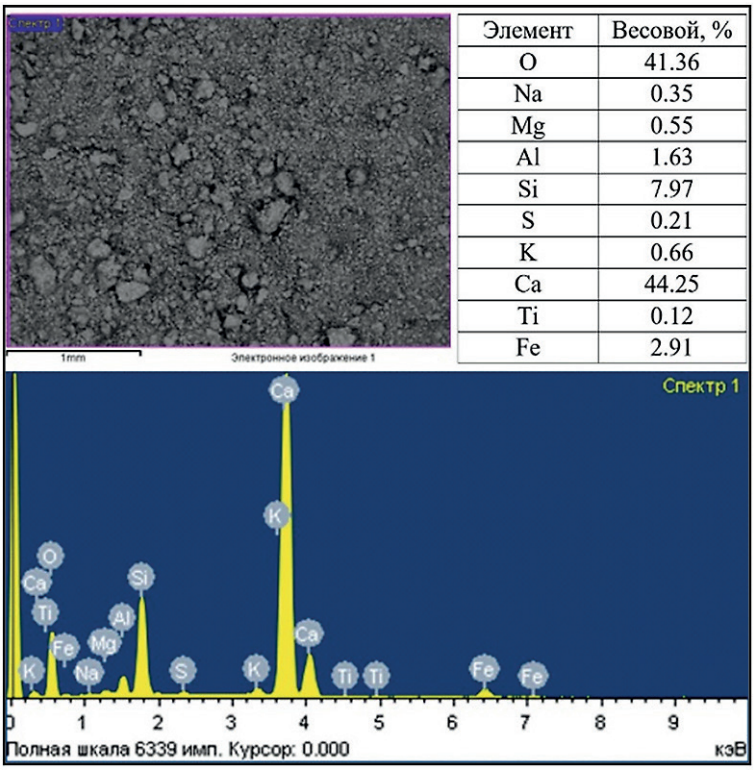
Элемент	Весовой, %
O	53.63
Na	1.73
Mg	1.55
Al	5.57
Si	30.35
P	0.48
S	0.13
Cl	1.01
K	1.21
Ca	1.28
Ti	0.34
Fe	2.73

Рис. 1. **Электронные микрофотографии отдельных участков опок Туркестан-Ургайского месторождения и элементный состав.** Преобладание элемента: Si



Элемент	Весовой, %
O	54.95
Mg	0.44
Al	2.77
Si	38.16
K	1.03
Ca	0.34
Fe	2.30

Рис. 2. **Электронная микрофотография отдельных участков и элементный состав диатомита Утесайского месторождения**

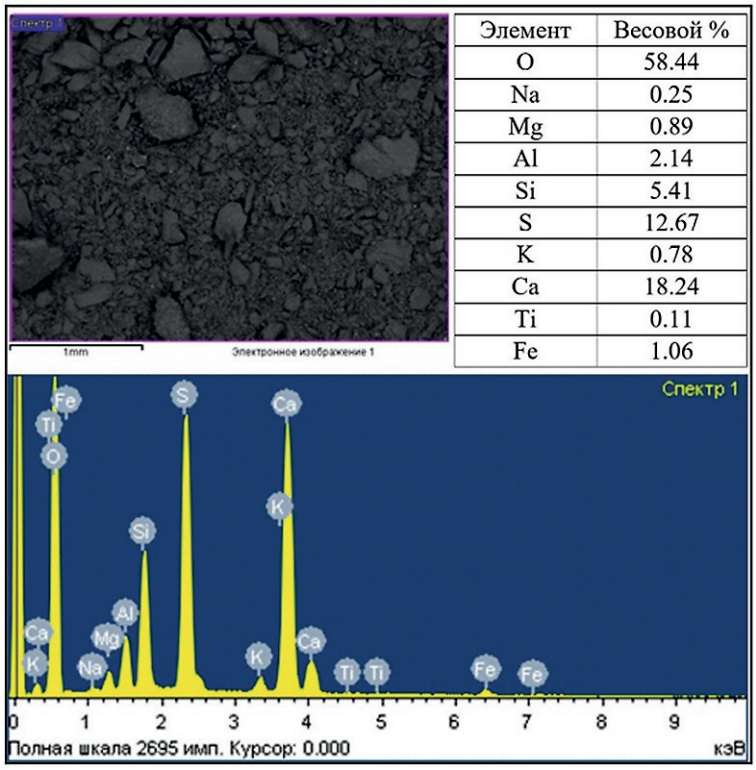


Элемент	Весовой, %
O	41.36
Na	0.35
Mg	0.55
Al	1.63
Si	7.97
S	0.21
K	0.66
Ca	44.25
Ti	0.12
Fe	2.91

Рис. 3. **Микроструктура и элементный состав клинкера ТОО «SAS-Tobe Technologies»**

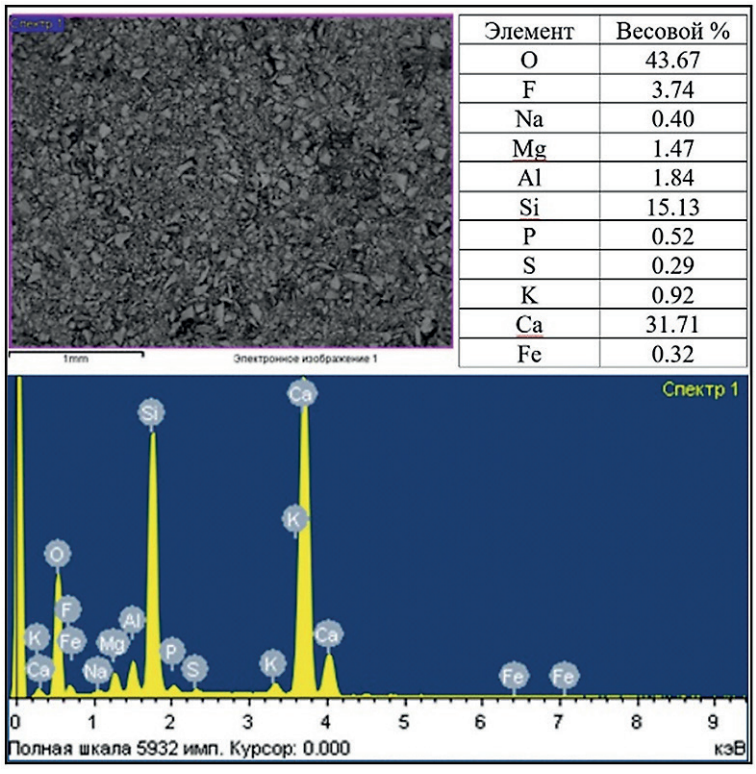
ется в результате осадочно-химических процессов (рис. 4).

Этот минерал обладает характерной кристаллической структурой и широко используется в строительстве, особенно в производстве гипсокартона, штукатурки и других строительных материалов. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как легкость обработки и высокая адгезия, гипс также находит применение в медицинских и декоративных целях. Кроме того, он играет важную роль в различных технологических процессах, включая производство цемента, где используется для регулирования времени схватывания и улучшения прочности конечного продукта.



Элемент	Весовой %
O	58.44
Na	0.25
Mg	0.89
Al	2.14
Si	5.41
S	12.67
K	0.78
Ca	18.24
Ti	0.11
Fe	1.06

Рис. 4. **Электронная микрофотография отдельных участков и элементный состав гипса Баганалинского месторождения**



Элемент	Весовой %
O	43.67
F	3.74
Na	0.40
Mg	1.47
Al	1.84
Si	15.13
P	0.52
S	0.29
K	0.92
Ca	31.71
Fe	0.32

Рис. 5. **Микроструктура и элементный состав электротермофосфорного шлака Ново-Джамбульского фосфорного завода**

Запасы гипса в Южно-Казахстанском регионе составляют примерно 43 миллиона тонн [1–3, 22]. Этот минерал встречается в различных формах, включая массивные таблитчатые, призматические и столбчатые кристаллы, а также двойники, похожие на «ласточкин хвост». Гипс также может иметь крупнозернистую, листоватую и волокнистую структуру. Основные месторождения гипса, как и его мировая добыча (которая составляет около 70 миллионов тонн в год), формируются в результате осадконако-

Таблица 1
Химический состав клинкеров

Клинкер	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaOсв	ппп
STT	64,47	23,07	5,54	4,33	1,81	0,80	0,36
СЦ	64,78	21,70	5,23	4,12	1,97	0,90	0,29
ШЦ	64,78	22,73	5,86	3,77	2,30	0,74	0,11

Таблица 2
Минералогический состав клинкеров

Клинкер	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	KH	n	p
STT	50,17	28,29	2,08	16,84	0,86	2,34	0,78
СЦ	63,70	14,15	2,05	15,90	0,92	2,32	0,79
ШЦ	57,32	21,92	0,05	17,81	0,89	2,36	0,64

пления в изолированных соленых лагунах и водоемах, насыщенных сульфатом кальция. В этих условиях гипс осаждается в первые моменты испарения, создавая значительные соляные отложения.

При добавлении гипса в воду происходит быстрое формирование гидросульфоалюмината кальция в результате взаимодействия сульфат-ионов с трикальциевым алюминатом (C_3A). Этот гидросульфоалюминат кальция обладает низкой растворимостью, что приводит к его осаждению и связыванию значительной части C_3A, ускоряя процесс схватывания. По завершении этой реакции и после гидратации кальциевых силикатов и алюминатов твердение продолжается медленно, что способствует высокой механической прочности конечных изделий [23–25].

В ходе твердофазных реакций и процесса спекания, способствующих образованию полиэвтектических промежуточных расплавов в сырьевых смесях, механическая активация компонентов играет ключевую роль. Введение в состав сырья предварительно обожженных или расплавленных (стеклообразных) силикатов значительно ускоряет производственные процессы. В качестве добавки к сырьевым смесям использовались электротермофосфорные шлаки, полученные с Ново-Джамбульского фосфорного завода (рис. 5) [1–5, 28, 29].

Кроме того, применение таких добавок положительно влияет на свойства конечных продуктов, улучшая их устойчивость к воздействию различных агрессивных сред и увеличивая срок службы. Это открывает новые перспективы для использования цементных и строительных материалов в условиях жесткой эксплуатации, делая их более конкурентоспособными на рынке.

Наиболее подходящими по химико-минералогическому составу являются гранулированные электротермофосфорные шлаки, производимые на Ново-Джамбульском фосфорном заводе. Эти шлаки содержат стекловидную фазу в количестве 90–95%. Их химический состав включает (%): CaO – 43,91; SiO_2 – 32,78; Al_2O_3 – 3,27; MgO – 2,49; Fe_2O_3 – 0,57; F_2O_3 – 1,5; P_2O_5 – 1,4–2,0. Клинкеры, полученные из таких шлаков, характеризуются наличием расплавленной фазы, которая при охлаждении образует стекловидную цементирующую массу с внедрением кристаллов. Также наблюдается корреляция между термической обработкой клинкера и его измельчаемостью: при увеличении объема кристаллы алита формируют множество трещин, что способствует более быстрому процессу измельчения [3–6, 22–24].

Для оценки размалываемости сырьевой смеси было проведено ее измельчение в лабораторной вибромельнице СВМ-3 с использованием набора металлических шаров диаметром 20 мм в количестве 10 кг в течение 30 минут. Тонкость помола оценивалась по удельной поверхности, среднему размеру частиц и газопроницаемости дисперсного сырья с помощью современного автономного прибора ПСХ-К, который основывается на зависимости между воздухопроницаемостью порошкового слоя и его удельной поверхностью. Цементы были изготовлены путем смешивания подготовленных компонентов в различных пропорциях (табл. 3 и 4) с добавлением гипса, электротермофосфорных шлаков и активных минеральных добавок, таких как опока и диатомит [5, 8, 24, 29].

Следует отметить, что использование электротермофосфорных шлаков в производстве цемента может существенно повысить его прочностные характеристики и долговечность. Эти добавки не только способствуют улучшению механических свойств готовых изделий, но и делают процесс их производства более экологически чистым за счет снижения выбросов углекислого газа. Исследования показывают, что добавление таких шлаков в цементные смеси так-

Таблица 3
Состав цементов на основе активных минеральных добавок – опоки

№	Состав цементов, %				Удельная поверхность, S, см²/г	Средний размер частиц, мкм
	Клинкер	Гипс	Шлак	Опока		
1 STT	65	5	15	15	6715	3
2 СЦ	65	5	15	15	5860	3,4
3 ШЦ	65	5	15	15	5789	3,5

Таблица 4
Состав цементов на основе активных минеральных добавок – диатомита

№	Состав цементов, %				Удельная поверхность, S, см²/г	Средний размер частиц, мкм
	Клинкер	Гипс	Шлак	Диатомит		
1 STT	65	5	15	15	6700	2,9
2 СЦ	65	5	15	15	5850	3,2
3 ШЦ	65	5	15	15	5775	3,3

же может повысить их устойчивость к воздействию агрессивных химических веществ, что особенно актуально для конструкций, подвергающихся высокому уровню коррозии.

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы в виде кубов с длиной ребра 2 см. Эти кубы изготовлены из теста нормальной консистенции, приготовленного на основе полученных вяжущих, и помещены для твердения в пропарочную камеру при стандартных условиях. Вяжущее состояло из смеси портландцементного клинкера, гипса, электротермофосфорных шлаков и активных минеральных добавок, таких как опока и диатомит, в пропорции 1:1.

Процесс гидратации данного вяжущего, проведенный в обычных условиях, показал прочностные характеристики в диапазоне от 5 до 42 МПа на 1, 3, 7, 14 и 28 сутки (подробные данные представлены в табл. 5 и 6, а также проиллюстрированы на рис. 6, 8 и 10).

Следует отметить, что такие характеристики прочности подтверждают эффективность используемых материалов и их комбинации, что открывает перспективы для дальнейшего использования данного вяжущего в строительстве. Кроме того, подобные результаты подчеркивают важность оптимизации состава вяжущих для достижения высоких механических свойств в различных условиях эксплуатации.

Таблица 5
Показатели предела прочности на сжатие (с опоками)

Проба №	В/Ц, %	Предел прочности на сжатие, МПа				
		1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
1 STT	27	6,85	34,0	34,7	35,2	41,5
2 СЦ	27	6,0	21,5	30,45	31,5	42,55
3 ШЦ	27	6,55	31,75	32,0	33,0	42,0

Таблица 6
Показатели предела прочности на сжатие (с диатомитами)

Проба №	В/Ц, %	Предел прочности на сжатие, МПа				
		1 сут.	3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 сут.
1 STT	27	5,0	22,5	29,05	33,75	40,15
2 СЦ	27	4,9	21,5	28,0	29,0	39,0
3 ШЦ	27	5,25	22,05	29,0	33,0	39,95

Анализ прочности на сжатие позволяет прогнозировать долговечность и надежность конструкций, выполненных с использованием предложенного вяжущего, что является важным аспектом в современном строительстве.

На рис. 6, 8 и 10 представлены сравнительные графики зависимости набора прочности камня, полученного из вяжущего на основе клинкеров цементного завода с добавлением опоки и диатомита в оптимальном количестве 15%.

Сравнительные электронно-микроскопические изображения образцов в форме кубов с длиной ребра 2 см, твердеющих в пропарочной камере при нормальных условиях, представлены на рис. 7, 9 и 11.

Действующие цементные заводы Казахстана относительно новые; большинство из них (12 единиц) – с сухим способом производства – были запущены в течение последних 10 лет. Три завода с мокрым способом производства могут перейти на сухой метод, но для этого требуются значительные капитальные вложения для перенастройки производственного процесса. Демпинг импорта приводит к простою мощностей казахстанских цементных заводов. Некоторые из них находятся под угрозой банкротства и на сегодняшний день законсервированы. Закрытие заводов приведет к потере рабочих мест, ухудшению положения семей, увеличению нагрузки на государственный бюджет на выплату пособий и другим социальным последствиям.

Одним из путей развития отрасли является разработка «зеленого» цемента и проведение соответствующих исследований. Наибольшая часть выбросов парниковых газов, вызванных промышленной деятельностью, связана с производством ключевых материалов, таких как цемент, сталь, чугун и алюминий. В процессе производства цемента известняк ($CaCO_3$) подвергается обжигу, в результате чего удаляется углерод и образуется известь (CaO), что сопровождается выделением углекислого газа (CO_2). Это оказывает значительное негативное воздействие на окружающую среду, поскольку, по оценкам экспертов, цементная промышленность отвечает примерно за 8% глобальных выбросов CO_2. Эти выбросы возникают как в результате химических реакций, так и из-за сжигания ископаемого топлива, используемого для обогрева печей.

Современные технологии направлены на снижение углеродного следа. Среди них – внедрение методов улавливания и хранения углерода, использование альтернативных вяжущих и переход на более чистые источники энергии. Достижение устойчивого производства цемента не только сократит выбросы парниковых газов, но и минимизирует воздействие на климатические изменения, что имеет критическое значение для будущего нашей планеты.

Согласно инвентаризации выбросов парниковых газов за 2019 год, на долю металлургической промышленности приходилось 60,8% всех выбросов сектора «Промышленные процессы и использование продуктов» (без учета потребления озоноразрушающих веществ). Вторым по значимости источником выбросов стала категория «Производство минеральных материалов», на которую приходилось 30,9% выбросов данного сектора. В производстве цемента большая часть технологических выбросов обусловлена обжигом известняка для превращения его в известь и клинкер, что является значительным источником глобальных выбросов CO_2. Уменьшение доли клинкера в цементе может снизить связанные с этим выбросы на 30%.

21 июля 2020 года Европейский совет принял решение о введении с 1 января 2023 года углеродного корректирующего механизма на границе ЕС (carbon border adjustment mechanism) для пополнения бюджета Союза. Этот механизм распространяется на прямые и косвенные выбросы парниковых га-

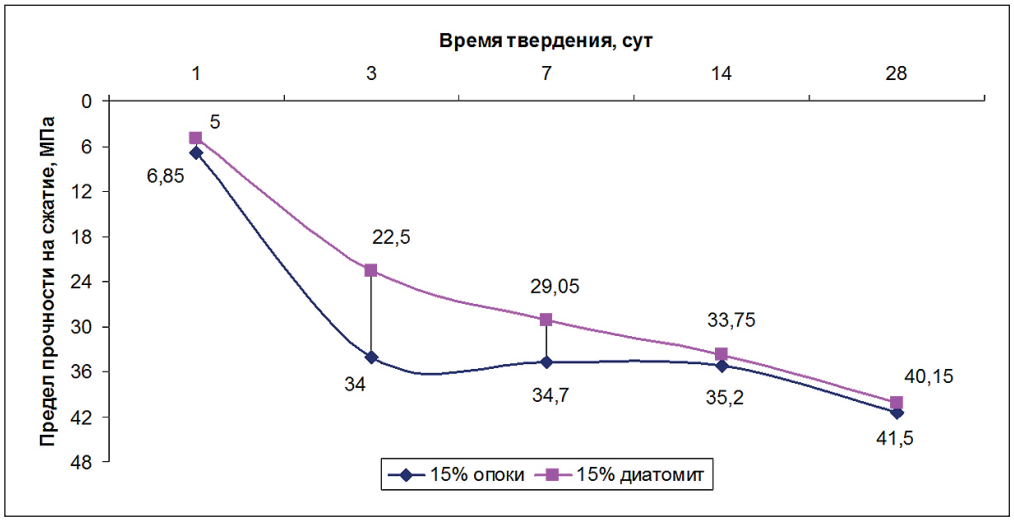


Рис. 6. **Набор прочности камня, полученного вяжущего (клинкера ТОО «SAS-Tobe Technologies» с опоками и диатомитами)**

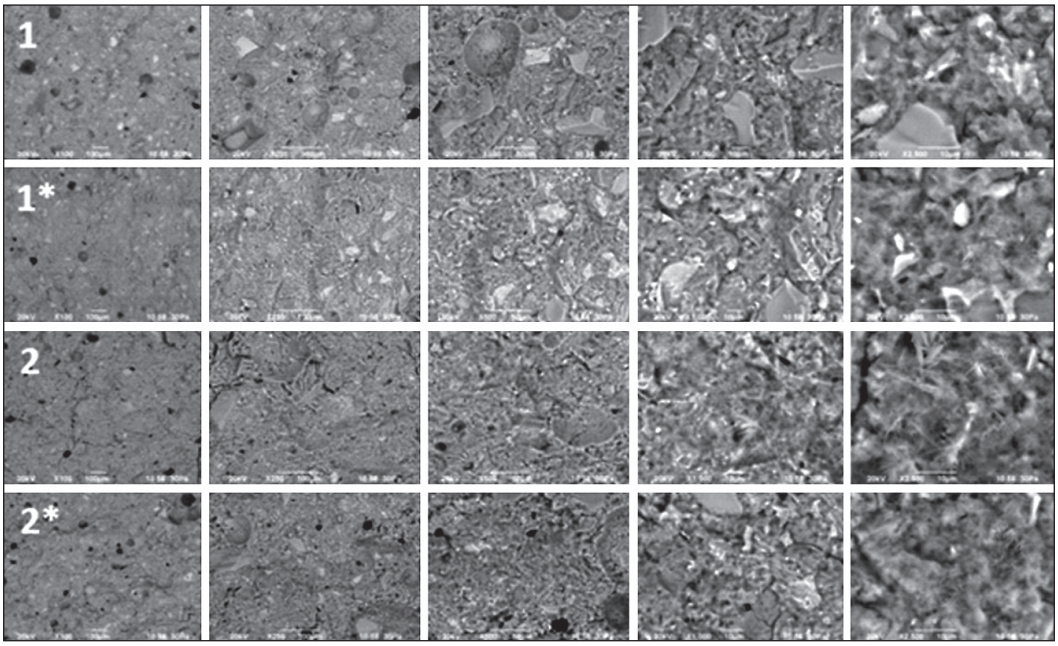


Рис. 7. **Сравнительные микроструктуры образцов-кубов с ребром 2 см, твердевшие в пропарочной камере нормального твердения (клинкер ТОО «SAS-Tobe Technologies» с опоками и диатомитами):** 1 – 7 суток твердения с опоками; 1* – 7 суток твердения с диатомитами; 2 – 14 суток твердения с опоками; 2* – 14 суток твердения с диатомитами; Увеличение: ×100, ×250, ×500, ×1000, ×2500

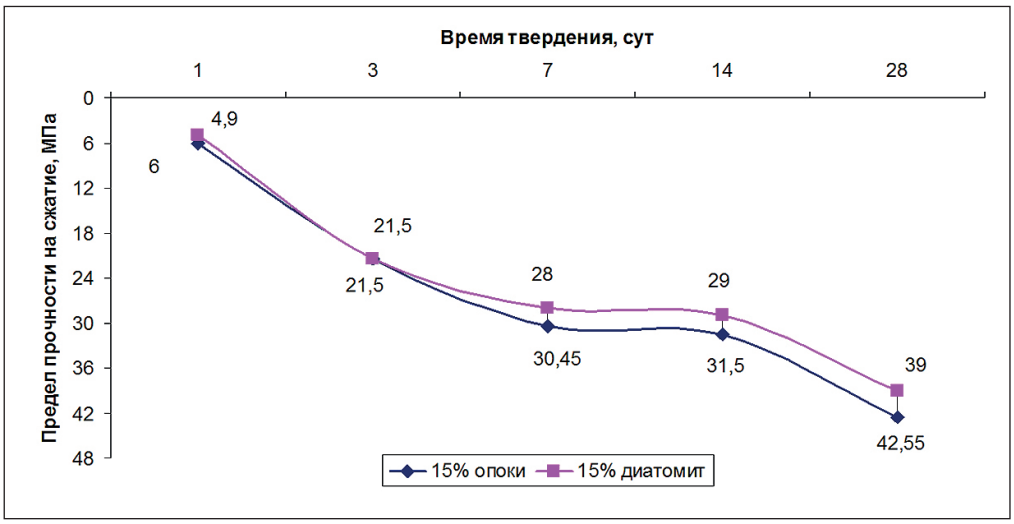


Рис. 8. **Набор прочности камня, полученного вяжущего (клинкера ТОО «Стандарт Цемент» с опоками и диатомитами)**

зов, возникающие на всех этапах производственной цепочки – от добычи сырья до выпуска готового товара. Импортеры обязаны уплачивать углеродный сбор, равный стоимости квот на выбросы в ЕС, с учетом вычетов за уже оплаченные углеродные сборы в стране происхождения товара.

Казахстанские экспортеры могут столкнуться с тем, что углеродные сборы будут взыскиваться странами-импортерами, включая ЕС, что существенно сократит их прибыль. Соответственно, сократятся и поступления в государственный бюджет. Для справедливого перераспределения доходов целесообразно оставить углеродную цену в экономике Казахстана, чем выплачивать ее другим странам. Это означает, что за выбросы, связанные с производством экспортируемых товаров, должны платить потребители других стран, создающие этот спрос. Введение углеродной экспортной пошлины, равной рыночной цене квот в Казахстане, скорректированной на углеродную составляющую себестоимости экспортируемого товара, может стать вкладом сектора в декарбонизацию.

Одним из перспективных направлений является создание бетона с углеродным отверждением. Эта

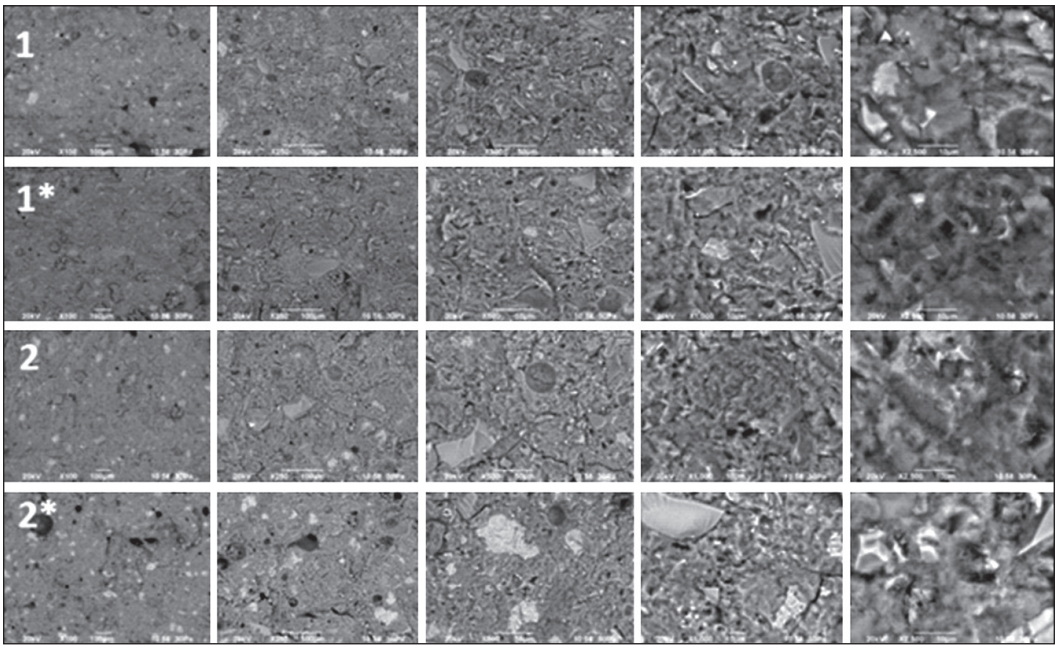


Рис. 9. **Сравнительные микроструктуры образцов-кубов с ребром 2 см, твердевшие в пропарочной камере нормального твердения (клинкер ТОО «Стандарт Цемент» с опоками и диатомитами):** 1 – 7 суток твердения с опоками; 1* – 7 суток твердения с диатомитами; 2 – 14 суток твердения с опоками; 2* – 14 суток твердения с диатомитами. Увеличение: ×100, ×250, ×500, ×1000, ×2500

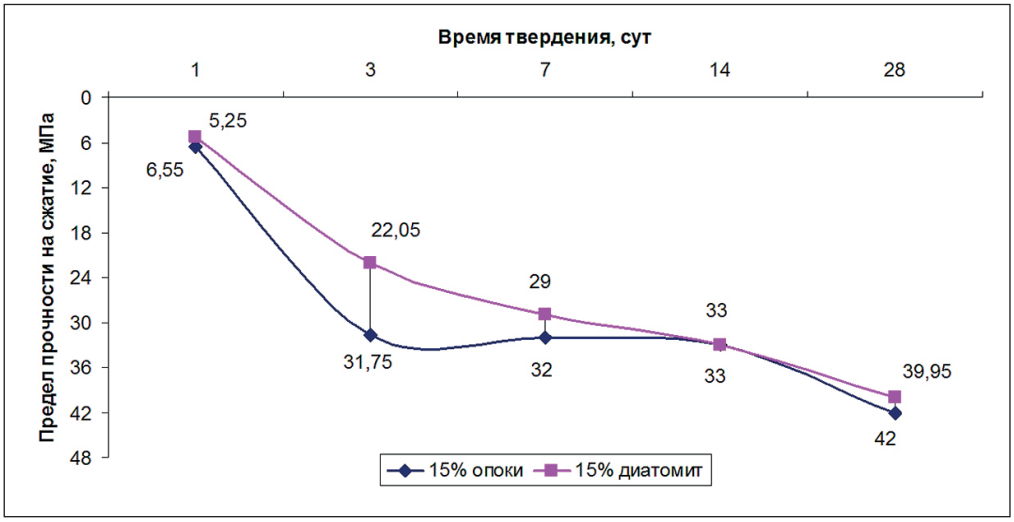


Рис. 10. **Набор прочности камня, полученного вяжущего (клинкера АО «Шымкент Цемент» с опоками и диатомитами)**

технология основывается на способности цемента поглощать углекислый газ, встраивая его в состав на стадии производства. Такой подход не только способствует улавливанию углерода, но и улучшает физические характеристики бетона, делая его более прочным и долговечным.

Эта инновация может существенно сократить углеродный след цементной промышленности и создать дополнительный спрос на улавливаемый углерод из других отраслей, таких как энергетика. В сочетании с методами улавливания и хранения углерода данный подход способен снизить выбросы CO_2 в цементной отрасли до 48%.

Реализация данной технологии требует дальнейших исследований и разработки эффективных производственных процессов. Однако ее внедрение может стать важным шагом к устойчивому развитию и снижению негативного воздействия строительной отрасли на климат. Это не только соответствует современным экологическим требованиям, но и открывает новые горизонты для экономического роста в условиях перехода к углеродно-нейтральной экономике.

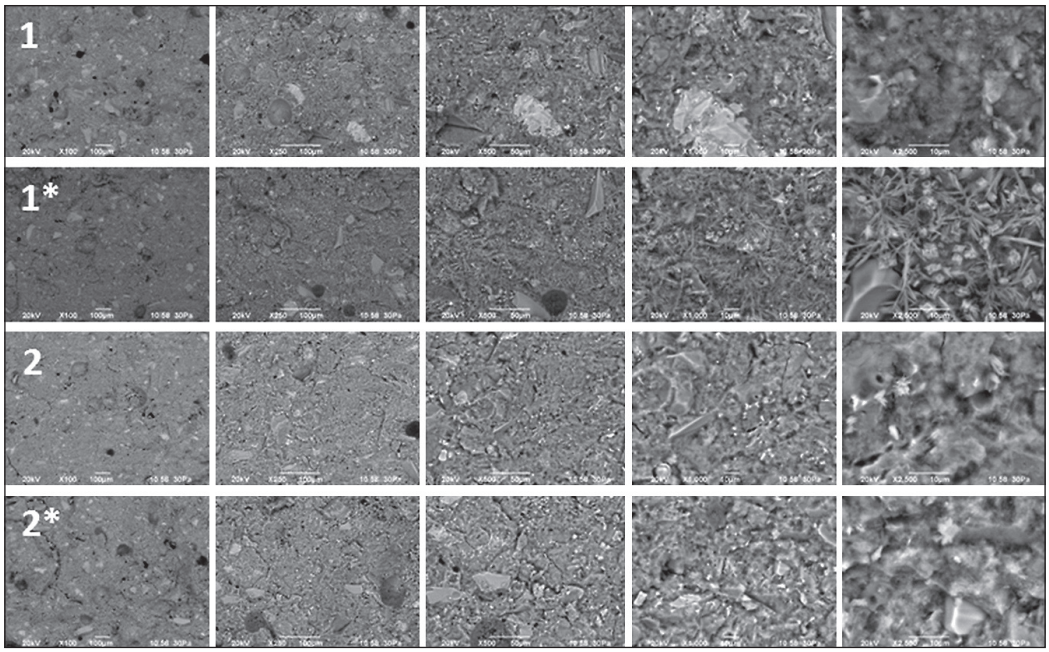


Рис. 11. **Сравнительные микроструктуры образцов-кубов с ребром 2 см, твердевшие в пропарочной камере нормального твердения (клинкер АО «Шымкент Цемент» с опоками и диатомитами):** 1 – 7 суток твердения с опоками; 1* – 7 суток твердения с диатомитами; 2 – 14 суток твердения с опоками; 2* – 14 суток твердения с диатомитами; Увеличение: ×100, ×250, ×500, ×1000, ×2500

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природные минеральные добавки, такие как опоки и диатомиты, при добавлении в количестве 15% способствуют ускорению процессов образования минералов за счет появления жидкой фазы клинкера при более низких температурах. Изучение твердофазных реакций в системе CaO-SiO_2 представляет значительный теоретический и практический интерес в технологии производства цемента. Определение последовательности протекания этих реакций и термодинамических условий образования различных соединений позволяет лучше понять процессы и найти новые пути для их оптимизации. Знание тепловых эффектов при высоких температурах помогает составлять тепловые балансы производственных процессов, совершенствовать тепловое оборудование, а также способствует декарбонизации цементной промышленности. Благодаря таким добавкам процесс обжига ускоряется, и завершение клинкерообразования происходит при температурах, которые на 100–150 °C ниже, чем при использовании традиционных сырьевых смесей, обжигаемых при 1450 °C.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Проведены рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы сырьевых компонентов.
2. Составлены и приготовлены составы шихт.
3. Исследованы фазовый состав, структура и микроструктура полученных цементов.
4. Определены физико-технические свойства полученных цементов.
5. Проведен анализ фазового состава, структуры и микроструктуры кубических образцов с ребром 2 см, которые твердели в пропарочной камере при стандартных условиях.
6. Исследованы прочностные характеристики кубических образцов с ребром 2 см, прошедших твердение в пропарочной камере при нормальных условиях.

Посредством добавления различных отечественных природных активных минеральных компонентов (опоки и диатомиты) для уменьшения доли клинкерного материала за счет увеличения содержания алита выявлены методы и возможности эффективного применения дорогостоящего портландцементного клинкера в рамках энерго- и ресурсосберегающей технологии.

Использование аморфно-кремнеземистого сырья в качестве природной активной минеральной добавки для производства малоклинкерных портландцементов позволяет снизить содержание дорогостоящего клинкера в составе цемента (на 20–65%) без ухудшения его эксплуатационных характеристик.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что клинкеры

портландцементов, произведенные на различных цементных заводах, в комбинации с изученными добавками, могут быть эффективно применены в технологиях, направленных на энергосбережение и экономию ресурсов при производстве портландцементов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Smirnov P.V., Zhakipbayev B.Ye., Staroselets D.A., Deryagina O.I., Batalin G.A., Gareev B.I., Vergunov A.V. Diatomites and opoka from western Kazakhstan deposits: lithogeochemistry, structural and textural parameters, potential of use. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*. 2023; 334(7): 187–201. https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046

2. Zhakipbayev B.Ye., Zhanikulov N.N. Use of tephritobasalt and lead slag as an alternative raw material in burning portland cement clinker. *Bulletin of Kazakh Leading Academy of Architecture and Construction*. 2023; 88(2): 162–177. https://doi.org/10.51488/1680-080x/2023.2-18

3. Kolesnikov A.S., Kuraev R.M. Thermodynamic modeling of the synthesis of the main minerals of cement clinker from technogenic raw materials. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'â/Complex Use of Mineral Resources/Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu*. 2021; 318(3): 24–34. https://doi.org/10.31643/2021/6445.25

4. Zhakipbayev B.Ye., Alferyeva Y.O., Ksenofontov D.A., Kotel'nikov A.R. An Experimental Study of the Possible Use of Opoka as a Si Source in Glass Production of the Turkestan Region, Kazakhstan. *Moscow University Geology Bulletin*. 2021; 76(4): 398–406. https://doi.org/10.3103/S0145875221040128

5. Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V. Prescription and technological efficiency of sedimentary rocks of various composition and genesis in cement systems. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 53–61. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-53-61

6. Zhernovoi F.E., Zhernovaya N.F., Snukaeva M.V. Effectiveness of opoka-containing causticized batches for glass containers. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2015; 72(3): 83–85. https://doi.org/10.1007/s10717-015-9729-z

7. Zhernovoi F.E., Zhernovaya N.F., Snukaeva M.V. Effectiveness of opoka-containing causticized batches for glass containers. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2015; 72(3): 83–85. https://doi.org/10.1007/s10717-015-9729-z

8. Kaz'Mina O.V., Vereshchagin V.I., Semukhin B.S., Abiyaka A.N. Low-temperature synthesis of granular glass from mixes based on silica-alumina-containing components for obtaining foam materials. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2009; 66(9–10): 341–344. https://doi.org/10.1007/s10717-010-9193-8

9. Yatsenko E.A., Smolii V.A., Yatsenko L.A., Gol'tsman N.S. Physicochemical Studies of Raw Materials from the Far East Russia for Synthesizing Foam Glass and Protective Enamel Coatings. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2019; 76(5–6): 235–238. https://doi.org/10.1007/s10717-019-00172-9

10. Suleimenov Z.T., Sagyndykov A.A., Moldamuratov Z.N., Bayaliyeva G. M., Alimbayeva Z.B. High-strength wall ceramics based on phosphorus slag and bentonite clay. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 11–17. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-11-17

11. Yatsenko E.A., Smolii V.A., Klimova L.V., Gol'tsman B.M., Ryabova A.V., Golovko D.A., Chang C.C. Foam Glass Synthesis by the Hydrate Method Based on Different Natural Materials. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2020; 77(3–4): 135–138. https://doi.org/10.1007/s10717-020-00256-x

12. Kononenko O.A., Gelis V.M., Milyutin V.V. Incorporation of bottoms from nuclear power plants into a matrix based on Portland cement and silicic additives. *Atomic Energy*. 2011; 109(4): 278–284. https://doi.org/10.1007/s10512-011-9357-9

13. Makarov D.V., Manakova N.K., Suvorova O.V. Production of Rock-Based Foam-Glass Materials (Review). *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*. 2023; 79(9–10): 411–417. https://doi.org/10.1007/s10717-023-00522-8

14. Durastanti C., Moretti L. Environmental impacts of cement production: A statistical analysis. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2020; 10(22): 1–23. https://doi.org/10.3390/app10228212

15. Uwasu M., Hara K., Yabar H. World cement production and environmental implications. *Environmental Development*. 2014; 10(1): 36–47. https://doi.org/10.1016/j.envdev.2014.02.005

16. Tautorat P., Lalin B., Schmidt T.S., Steffen B. Directions of innovation for the decarbonization of cement and steel production – A topic modeling-based analysis. *Journal of Cleaner Production*. 2023; 407. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137055

17. Obrist M.D., Kannan R., Schmidt T.J., Kober T. Decarbonization pathways of the Swiss cement industry towards net zero emissions. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 288. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125413

18. Rumayor M., Fernández-González J., Domínguez-Ramos A., Irabien A. Deep Decarbonization of the Cement Sector: A Prospective Environmental Assessment of CO2 Recycling to Methanol. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2022; 10(1): 267–278. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06118

19. Busch P., Kendall A., Murphy C.W., Miller S.A. Literature review on policies to mitigate GHG emissions for cement and concrete. *Resources, Conservation and Recycling*. 2022; Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106278

20. Wang Y., Yi H., Tang X., Wang Y., An H., Liu J. Historical trend and decarbonization pathway of China's cement industry: A literature review. *Science of the Total Environment*. 2023; Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164580

21. Moldamuratov Z.N., Ussenkulov Z.A., Yeskermessov Z.E., Shanshabayev N.A., Bapanova Z.Z., Nogaibekova M.T., Joldassov S.K. Experimental study of the effect of surfactants and water-cement ratio on abrasion resistance of hydraulic concretes. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2023; 16(3): 1116–1126. https://doi.org/10.31788/RJC.2023.1638391

22. Turakulov Z., Kamolov A., Turakulov A., Norkobilov A., Fallanza M. Assessment of the Decarbonization Pathways of the Cement Industry in Uzbekistan. *Engineering Proceedings*. 2023; 37(1). https://doi.org/10.3390/ECP2023-14639

23. Carbone C., Ferrario D., Lanzini A., Stendardo S., Agostini A. Evaluating the Carbon Footprint of Cement Plants Integrated With the Calcium Looping CO2 Capture Process. *Frontiers in Sustainability*. 2022; 3. https://doi.org/10.3389/frsus.2022.809231

24. Cormos A.M., Dragan S., Petrescu L., Sandu V., Cormos C.C. Techno-economic and environmental evaluations of decarbonized fossil-intensive industrial processes by reactive absorption and adsorption CO2 capture systems. *Energies*. 2020; 13(5). https://doi.org/10.3390/en13051268

25. Kabdushev A.A., Agzamov F.A., Manapbayev B.Z., Moldamuratov Z.N. Microstructural analysis of strain-resistant cement designed for well construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(6): 564–573. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-6-564-573

26. Karlsson I., Rootzén J., Toktarova A., Odenberger M., Johnsson F., Göransson L. Roadmap for decarbonization of the building and construction industry-A supply chain analysis including primary production of steel and cement. *Energies*. 2020; 13(6). https://doi.org/10.3390/en13164136

27. Manapbayev B., Alimbayev B., Amanbayev E., Kabdushev A., Moldamuratov Z. Study of internal corrosion on the turning angles in steel pipes. In *E3S Web of Conferences*. 2021; 225. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202122501004

28. Cormos C.C., Cormos A.M., Petrescu L., Dinca C. Decarbonization of fossil energy-intensive industrial processes using innovative calcium looping technology. *Chemical Engineering Transactions*. 2021; 86: 937–942. https://doi.org/10.3303/CET2186157

29. Zhakipbayev B.Ye., Kan X.S., Kulmakhanova A.Sh., Kuntubayeva M.N. Low-temperature synthesis of glass phase through the use of opok matrices South Kazakhstan amorphous siliceous rocks in the production of container glass. *VESTNIK KazNRTU*. 2016; 6 (118): 486-491.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жакипбаев Бибол Ермуратович – PhD, ассоциированный профессор, руководитель проекта – постдокторант, главный научный сотрудник, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан, bibol.ye.zhakipbayev@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1412-7796

Исмаилова Айганым Бахтияровна – PhD, ассоциированный профессор факультета строительных технологий, инфраструктуры и менеджмента, Международная образовательная корпорация, Алматы, Казахстан, i-smile@list.ru, https://orcid.org/0000-0002-4234-0615

Тухтамишева Айнур Зокировна – PhD, ассоциированный профессор факультета строительных технологий, инфраструктуры и менеджмента, Международная образовательная корпорация, Алматы, Казахстан, aynurjan_kz@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8945-3783

Сейтказинов Оразалы Дауткалиевич – кандидат технических наук, ассоциированный профессор факультета общего строительства, Международная образовательная корпорация, Алматы, Казахстан, oseitkazinov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4854-3747

Молдамуратов Жангазы Нуржанович – PhD, профессор-исследователь факультета общего строительства, Международная образовательная корпорация, Алматы, Казахстан; доцент высшей школы передовых цифровых технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия, zhanga_m_n@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4573-1179

ВКЛАД АВТОРОВ

Жакипбаев Б.Е. – написание статьи; научное редактирование текста; выявление зависимостей; проведение экспериментальной части исследования.

Исмаилова А.Б. – научное руководство; концепция исследования; разработка методологии; редактирование научного текста; окончательные выводы.

Тухтамишева А.З. – подготовка образцов; написание статьи; обработка экспериментальных данных; накопление материала.

Сейтказинов О.Д. – обработка экспериментальных данных; анализ.

Молдамуратов Ж.Н. – проведение обзора литературы; проведение экспериментальной части исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 11.11.2024; одобрена после рецензирования 06.12.2024; принята к публикации 10.12.2024.

Content of the issues for 2024

№ 1/2024

PUBLISHER INFORMATION 2

TO THE AUTHORS AND READERS

The Journal "Nanotechnology in Construction" is in the 1st place in the SCIENCE INDEX ranking list for 2022 under the category "Construction. Architecture" 5

CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

Pukharenko Yu.V., Khrenov G.M., Tkachenko V.I.
Effect of nanofibrillar cellulose on the cement paste setting kinetics 6

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS

Mohammedameen A.I.M., Agzamov F.A., Ismakov R.A.
Study on the influence of zeolite nanoparticles on selected properties of Portland cement 12

MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Kozhevnikova O.V., Bokova E.S., Dedov A.V., Nazarov V.G., Ivanov L.A.
Construction heat and sound insulating composite materials with high tensile strength 22

Vikhareva I.N., Antipin V.E.
Modern strategies for the creation of polymer coatings. Part I 32

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION

Wuhan University of Technology 44

EFFICIENT USE OF RECYCLED RESOURCES

Graneva A.V., Lushin K.I., Pulyaev I.S., Kudryavtseva V.D.
Circular economy in recycling concrete and reinforced concrete waste 50

APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

Khovansky V.E.
How to properly test and apply «БЕТОПРЕСС»® lyophobic sols and sol- based modifiers in cement concrete 59

Cherkashina N.I., Pavlenko Z.V., Domarev S.N., Ruchiy A.Yu., Solgalov V.V.
Creation of a composite material based on plant components 67

PUBLISHING ETHICS 77

AUTHOR GUIDELINES 81

Nanobuild.ru

CONTENT OF THE ISSUES FOR 2024

№ 2/2024

PUBLISHER INFORMATION 87

CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

Kozlova I.V., Dudareva M.O.
Methods of introducing a fine additive based on the TiO_2–Bi_2O_3 system into cement compositions 90

Podgorny D.S., Elistratkin M.Y., Bondarenko D.O., Strokova V.V.
Increasing the radioshielding properties of construction materials in the microwave range 100

MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Vikhareva I.N., Antipin V.E., Enikeeva D.V., Kruchinina P.A.
Modern strategies for the creation of polymer coatings. Part II. 109

Moldamuratov Zh.N., Ismailova A.B., Tukhtamisheva A.Z., Yeskermessov Zh.E., Rakhimov M.A.
Experimental study of asphalt concrete as the optimal material for lining irrigation canals 125

Massalimov I.A., Massalimov B.I., Akhmetshin B.S., Khusainov A.N., Mustafakulov Sh.S., Mustafin A.G.
Hydrophobization of concrete and aerated concrete by impregnation with calcium polysulfide 140

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION

Wuhan University of Technology 152

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Chugunov D.B.
Siliceous rocks as modifiers of structure of photocatalytic self-cleaning concrete.
Assessment of the effect on the phase composition of cement stone 158

Perevoshchikova A.N., Valtsifer I.V., Kondrashova N.B., Voronina N.S.
The physical and mechanical properties of concrete with multifunctional additive 170

OVERVIEW OF INVENTIONS IN THE FIELD OF NANOTECHNOLOGY

Bokhoeva L.A., Rogov V.E. Bochektueva E.B., Baldanov A.B., Shatov M.S., Batuev Ts.A.
Use of nano-sized components in multilayer composite materials 180

SYSTEM SOLUTIONS FOR TECHNOLOGICAL PROBLEMS

Kotlyarevskaya A.V., Klimenko K.E.
Digital twin of a building as the basis for the application of nanotechnologies in construction 189

PUBLISHING ETHICS 198

AUTHOR GUIDELINES 202

CONTENT OF THE ISSUES FOR 2024

№ 3/2024

PUBLISHER INFORMATION 208

CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

Loganina V.I., Garkina I.A., Tkach E. V., Stepina I. V.
Structure formation of lime composites with polysaccharide additives 211

MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Vikhareva I.N., Antipin V.E.
Modern strategies for the creation of polymer coatings. Part III 218

Morozova M.V.
The effect of temperature and humidity treatment on the strength set of fine-grained concrete with the addition of saponite-containing material 227

Rakhmatullina R.G., Njiya N., Rusinov A.A., Maskova A.R.
Study of thermal effect based on liquid crystal nanoparticles 235

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION

Wuhan University of Technology 248

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

Zalyatdinov A.A., Kamenov R.U., Rechenko D.S.
Study of CO_2 influence on the formation of nanoscale structure and physical and mechanical properties of concrete 249

Lu Y., Ivanov L.A., Wang F., Pisarenko Zh.V., Ye C.
Management analytics: a bibliometric analysis 257

APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

Trifanichev V.M., Tudvachev A.V., Guzov Ya.Yu., Guzov Yu.N., Polyakov N.A.
Technologies of small innovative enterprises as a result of intellectual activity: application of nanotechnologies in the liquidation of orphan wells 267

Rusanov V.E., Maslov P.S., Alekseev V.A.
The effectiveness of using fibre-reinforced concrete in underground construction: experience and prospects 276

PUBLISHING ETHICS 288

AUTHOR GUIDELINES 292

Nanobuild.ru

CONTENT OF THE ISSUES FOR 2024

№ 4/2024

PUBLISHER INFORMATION 298

CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Samchenko S.V., Bruyako M.G.
Use of pulp and paper industry waste in binding and cementitious materials technology 301

Slavcheva G.S., Solonina V.A., Razov I.O., Filipenko P.V., Orlov V.S.
Rheological behavior of mixtures used in 3D-printing: experimental evaluation of the effectiveness of criteria requirements for filler 310

Steshenko A.B., Kudyakov A.I., Inozemtcev A.S., Inozemtcev S.S.
Structural and heat-insulating foam concrete for individual monolithic housing construction 320

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS

Strokova V.V., Nerovnaya S.V., Ogurtsova Y.N., Gubareva E.N.
The effect of fiber activation on the surface properties of a photocatalytic composite material based on it 329

MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Jumadilova S.Zh., Khomyakov V.A., Kenebayeva A.K., Moldamuratov Zh.N.
The use of geosynthetic materials to increase the bearing capacity of soil cushions 342

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION

Wuhan University of Technology 355

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

Klyuev S.V., Naumova L.N., Nedoseko I.V., Klyuev A.V., Shorstova E.S.
Nanostructural changes in the components of chrysotile-cement dust under the influence of different levels of acidity and exposure time 361

Sokolova Yu.V., Frolova M.A., Ayzenshtadt A.M., Korolev E.V.
Structure formation in the «clay soil – carbide sludge» dispersed system 375

PUBLISHING ETHICS 383

AUTHOR GUIDELINES 387

Nanobuild.ru

CONTENT OF THE ISSUES FOR 2024

№ 5/2024

PUBLISHER INFORMATION 393

TO THE AUTHORS AND READERS

The journal "Nanotechnology in Construction" has been ranked second in the RSCI SCIENCE INDEX for the topic of "Construction and Architecture" in 2023! 396

CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B., Buryanov A.F., Lykyanova N.A. Effective gypsum compositions with the addition of underburned ash and slag mixtures 397

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS

Sirota V.V. Savotchenko S.E. Strokova V.V. Bondarenko D.O. Podgorny D.S. Influence of the technological conditions of detonation coatings application on their phase composition 404

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

Gorbatova V.N., Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krasotkina I.A. Effect of adhesion additive and nature of filler on interfacial interaction and fatigue parameters of asphalt mastic 415

Lu Y., Pisarenko Zh.V., Yang L., Ivanov L.A., Ye C. Advancing decision-making: the role of management analytics in modern business practices 431

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION

Wuhan University of Technology 441

APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY IN CONSTRUCTION

Starchenko S.A., Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kozhanova E.P. Preparation of a complex organic-mineral additive based on phloroglucinol-furfural oligomers and silicon dioxide nanoparticles 447

Glazachev A.O., Ivanova O.V., Pavlov S.Yu., Salov A.S., Akhmetshin R.M. Synergetic improvement of technological characteristics of highway road surfaces by bitumen microdispersed emulsions 463

SYSTEM SOLUTIONS FOR TECHNOLOGICAL PROBLEMS

Kotenev Yu.A., Sultanov Sh.Kh., Chibisov A.V., Chilikin V.M. Comprehensive assessment of the geological heterogeneity of reservoir systems in the process of regulating the development of oil fields 473

PUBLISHING ETHICS 485

AUTHOR GUIDELINES 489

Nanobuild.ru

CONTENT OF THE ISSUES FOR 2024

№6 /2024

HAPPY NEW YEAR 2025! 495

PUBLISHER INFORMATION 496

CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

Nizin D.R., Nizina T.A., Spirin I.P., Chibulaev I.A., Pivkin N.A.
The effect of the concentration of nanomodifiers and the moisture content of samples on the change in the properties of epoxy polymers 499

Tarakanov O.V., Erofeeva I.V., Belyakova E.A., Moskvin R.N., Sanyagina Ya.A., Khristoforova I.A.
Modeling of the processes of early structure formation and hardening of cement materials with organomineral additives 510

Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Bituev A.V., Badmaeva E.V.
Dry building mixtures with a silica-based modifying additive 525

Erofeev V.T., Bogatov A.D., Kondakova I.E., Ivlev V.I., Yudin V.A., Afonin V.V.
Epoxy composites modified with coal tar 533

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION

Wuhan University of Technology 549

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

Abusal Yousef A.Y., Mohammedameen A.I., Ismakov R.A., Muftakhova E.D., Yahin A.R.
Application of nanotechnology in oil well cementing – an overview of the challenges associated with well cementing in difficult conditions 555

SYSTEM SOLUTIONS FOR TECHNOLOGICAL PROBLEMS

Melnikov A.V., Sultanov Sh.Kh., Makhmutov A.A., Chibisov A.V.
Drilling challenges and technological solutions in the development of oil deposits in fractured carbonate reservoirs 567

Abusal Yousef A.Y., Chetvertneva I.A., Ismakov R.A., Yakhin A.R., Loginova M.E.
The influence of nano-additives on the technical properties of drilling mud for drilling and well reconstruction 576

Zhakipbayev B.Ye., Ismailova A.B., Tukhtamisheva A.Z., Seitkazinov O.D., Moldamuratov Zh.N.
Energy efficiency and decarbonization of cement and foamed glass production through the use of natural active mineral additives (opoka and diatomite) 587

CONTENT OF THE ISSUES PUBLISHED IN 2024 601

PUBLISHING ETHICS 607

AUTHOR GUIDELINES 611

CALENDAR 2025 616

Содержание журналов, вышедших в свет в 2024 г.

№ 1/2024

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 2

К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ

Журнал «Нанотехнологии в строительстве» – на 1 месте в рейтинге SCIENCE INDEX за 2022 год по тематике «Строительство. Архитектура»! 5

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Пухаренко Ю.В., Хренов Г.М., Ткаченко В.И.
Влияние нанофибриллярной целлюлозы на кинетику схватывания цементного теста 6

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Мохаммедамин Али И.М., Агзамов Ф.А., Исмаков Р.А.
Исследование влияния наночастиц цеолита на некоторые свойства тампонажного портландцемента 12

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Кожевникова О.В., Бокова Е.С., Дедов А.В., Назаров В.Г., Иванов Л.А.
Строительные тепло- и звукоизоляционные композиционные материалы с высоким сопротивлением к растяжению 22

Вихарева И.Н., Антипин В.Е.
Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть 1 32

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 44

ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Гранева А.В., Лушин К.И., Пуляев И.С., Кудрявцева В.Д.
Экономика замкнутого цикла при переработке отходов из бетона и железобетона 50

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Хованский В.Е.
Как правильно испытать и применить лиофобные золи «БЕТОПРЕСС»® и золь-модификаторы на их основе в цементном бетоне 59

Черкашина Н.И., Павленко З.В., Домарев С.Н., Ручий А.Ю., Солгалов В.В.
Создание композиционного материала на основе растительных компонентов 67

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 77

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 81

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛОВ, ВЫШЕДШИХ В СВЕТ В 2024 г.

№ 2/2024

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 87

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Козлова И.В., Дударева М.О.
Варианты введения тонкодисперсной добавки на основе системы TiO_2–Bi_2O_3 в цементные композиции 90

Подгорный Д.С., Елистраткин М.Ю., Бондаренко Д.О., Строкова В.В.
Повышение радиоэкранирующих свойств строительных материалов в СВЧ диапазоне 100

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Вихарева И.Н., Антипин В.Е., Еникеева Д.В., Кручинина П. А.
Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть II 109

Молдамуратов Ж.Н., Исмаилова А.Б., Тухтамишева А.З., Ескермесов Ж.Е., Рахимов М.А.
Экспериментальное исследование асфальтобетона в качестве оптимального материала для облицовки оросительных каналов 125

Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Хусаинов А.Н., Мустафакулов Ш.С., Мустафин А.Г.
Гидрофобизация бетона и газобетона пропиткой полисульфидом кальция 140

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 152

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Чугунов Д.Б.
Кремниевые породы как модификаторы структуры фотокаталитических самоочищающихся бетонов. Оценка влияния на фазовый состав цементного камня 158

Перевощикова А.Н., Вальцифер И.В., Кондрашова Н.Б., Воронина Н.С.
Исследование физико-механических свойств бетона с добавлением многофункциональной добавки 170

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОИНДУСТРИИ

Бохоева Л.А., Рогов В.Е., Бочектуева Е.Б., Балданов А.Б., Шатов М.С., Батуев Ц.А.
Применение наноразмерных компонентов в многослойных композиционных материалах 180

СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Котляревская А.В., Клименко К.Е.
Цифровой двойник здания как основа применения нанотехнологий в строительстве 189

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 198

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 202

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛОВ, ВЫШЕДШИХ В СВЕТ В 2024 г.

№ 3/2024

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 208

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Логанина В.И., Гарькина И.А., Ткач Е.В., Степина И.В.
Структурообразование известковых композитов с добавками полисахаридов 211

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Вихарева И.Н., Антипин В.Е.
Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть III 218

Морозова М.В.
Влияние температурно-влажностной обработки на набор прочности мелкозернистого бетона с добавкой сапонитсодержащего материала 227

Рахматуллина Р.Г., Нжийа Н., Русинов А.А., Маскова А.Р.
Исследование теплового эффекта на основе наночастиц жидких кристаллов 235

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 243

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Залятдинов А.А., Каменов Р.У., Реченко Д.С.
Исследование влияния CO_2 на формирование наноразмерной структуры и физико-механические свойства бетона 249

Лу Я., Иванов Л.А., Ван Ф., Писаренко Ж.В., Йе Ч.
Управленческая аналитика: библиометрический анализ 257

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Трифаничев В.М., Тудвачёв А.В., Гузов Я.Ю., Гузов Ю.Н., Поляков Н.А.
Технологии малых инновационных предприятий как результат интеллектуальной деятельности: применение нанотехнологий при ликвидации бесхозных скважин 267

Русанов В.Е., Маслов П.С., Алексеев В.А.
Об эффективности применения конструкций из фибробетона в подземном строительстве. Опыт и перспективы 276

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 288

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 292

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛОВ, ВЫШЕДШИХ В СВЕТ В 2024 г.

№ 4/2024

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 298

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Самченко С.В., Бруяко М.Г.
Использование отходов целлюлозно-бумажной промышленности в технологии вяжущих и цементных систем 301

Славчева Г.С., Солонина В.А., Разов И.О., Филипенко П.В., Орлов В.С.
Реологическое поведение смесей для строительной 3d-печати: экспериментальная оценка эффективности критериальных требований к наполнителям 310

Стешенко А.Б., Кудяков А.И., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С.
Конструкционно-теплоизоляционный пенобетон для индивидуального монолитного жилищного строительства 320

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Строкова В.В., Неровная С.В., Огурцова Ю.Н., Губарева Е.Н.
Влияние активации фибры на свойства поверхности фотокаталитического композиционного материала на ее основе 329

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Джумадилова С.Ж., Хомяков В.А., Кенебаева А.К., Молдамуратов Ж.Н.
Применение геосинтетических материалов для повышения несущей способности грунтовых подушек 342

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 355

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Клюев С.В., Наумова Л.Н., Недосеко И.В., Клюев А.В., Шорстова Е.С.
Наноструктурные изменения составляющих хризотилцементной пыли под воздействием разной величины кислотности среды и времени экспозиции 361

Соколова Ю.В., Фролова М.А., Айзенштадт А.М., Королев Е.В.
Структурообразование в дисперсной системе «глинистый грунт – карбидный ил» 375

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 383

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 387

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛОВ, ВЫШЕДШИХ В СВЕТ В 2024 г.

№ 5/2024

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 393

К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ

Журнал «Нанотехнологии в строительстве» – на 2 месте в рейтинге SCIENCE INDEX РИНЦ по тематике «Строительство. Архитектура» за 2023 год! 396

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., Бурьянов А.Ф., Лукьянова Н.А. Эффективные гипсовые композиции с добавкой недожога золошлаковых смесей 397

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Сирота В.В., Савотченко С.Е., Строкова В.В., Бондаренко Д.О., Подгорный Д.С. Влияние технологических условий получения детонационных покрытий на их фазовый состав 404

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Горбатова В.Н., Гордеева И.В., Дударева Т.В., Красоткина И.А. Влияние адгезионной добавки и природы наполнителя на межфазное взаимодействие и усталостные параметры асфальтовых вяжущих 415

Лу Я., Писаренко Ж.В., Ян Л., Иванов Л.А., Йе Ч. Совершенствование процесса принятия решений: роль управленческой аналитики в современной бизнес-практике 431

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 441

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Старченко С.А., Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Кожанова Е.П. Получение комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц диоксида кремния 447

Глазачев А.О., Иванова О.В., Павлов С.Ю., Салов А.С., Ахметшин Р.М. Синергетическое улучшение битумными микродисперсными эмульсиями технологических характеристик дорожных покрытий транспортных автомагистралей 463

СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Котенёв Ю.А., Султанов Ш.Х., Чибисов А.В., Чиликин В.М. Комплексная оценка геологической неоднородности пластовых систем при решении задачи регулирования процесса выработки запасов нефти 473

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 485

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 489

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛОВ, ВЫШЕДШИХ В СВЕТ В 2024 г.

№ 6/2024

С НОВЫМ, 2025 ГОДОМ! 495

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ 496

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Низин Д.Р., Низина Т.А., Спирин И.П., Чибулаев И.А., Пивкин Н.А.
Влияние концентрации наномодификаторов и влагосодержания образцов на изменение свойств эпоксидных полимеров 499

Тараканов О.В., Ерофеева И.В., Белякова Е.А., Москвин Р.Н., Санягина Я.А., Христофорова И.А.
Моделирование процессов раннего структурообразования и твердения цементных материалов с органоминеральными добавками 510

Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Битуев А.В., Бадмаева Э.В.
Сухие строительные смеси с модифицирующей добавкой на основе кремнезема 525

Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Кондакова И.Э., Ивлев В.И., Юдин В.А., Афонин В.В.
Эпоксидные композиты, модифицированные каменноугольной смолой 533

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет 549

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Абусал Юсеф А.Ю., Мухмамедамин А. И., Исмаков Р.А., Муфтахова Э.Д., Яхин А.Р.
Применение нанотехнологий при цементировании нефтяных скважин – обзор проблем, связанных с цементированием скважин в осложненных условиях 555

СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Мельников А.В., Султанов Ш.Х., Махмутов А.А., Чибисов А.В.
Проблемы бурения и технологические решения при освоении залежей нефти в трещиноватых карбонатных коллекторах 567

Абусал Юсеф А.Ю., Четвертнева И.А., Исмаков Р.А., Яхин А.Р., Логинова М.Е.
Влияние нанодобавок на технологические параметры бурового раствора для бурения и реконструкции скважин 576

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Жакипбаев Б.Е., Исмаилова А.Б., Тухтамишева А.З., Сейтказинов О.Д., Молдамуратов Ж.Н.
Энергосбережение и декарбонизация в производстве цемента и пеностекла за счет использования природных активных минеральных добавок (опока и диатомит) 587

СОДЕРЖАНИЕ НОМЕРОВ ЖУРНАЛА, ВЫШЕДШИХ В 2024 ГОДУ 601

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА 607

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 611

КАЛЕНДАРЬ НА 2025 ГОД 616

PUBLICATION ETHICS AND PREVENTION OF MALPRACTICE PUBLICATION

Compliance requirements of publication ethics in the preparation and publication of the journal Science Editor and Publisher apply to all members of the publishing process, i.e., authors, editors, reviewers, and the publisher of the journal. The editorial board monitors compliance with the ethics requirements based on the manuals prepared by international specialized organizations, associations and publishers, as well as the Association of Science Editors and Publishers. The main standards relied on by the journal «Nanotechnologies in construction» are those developed by the Committee on Publication Ethics (Committee on Publication Ethics) in the United Kingdom, by the publisher Elsevier (Netherlands), and other non-Russian editorial associations and information systems, as well as the declaration of «Ethical Principles of Scientific Publications», adopted by the Association of Science Editors and Publishers (Russia).

The responsibility of the authors of material for the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The author submits materials for review, which have not been previously published. If the article is based on previously published material which are not academic articles or based on materials presented on the Internet, the author should notify the editorial staff of the journal.
2. The author does not submit the same article to different journals for review.
3. All co-authors consent to the submission of their articles to the journal.
4. The author should inform the editorial staff about a potential conflict of interest. In the case of the absence of any competing interests the author should claim that by writing «Author declare the absence of any competing interests» in the paper.
5. The author takes the necessary steps to ensure the correctness of citations in the submitted article.
6. The list of authors included only individuals who have made significant contributions to the research.
7. The author correctly cites his or her previous work as to avoid self-plagerism in the manuscript and the artificial increase of volume of publications (salami-slicing).
8. The author, who is acting as the contact with journal, informs all other co-authors of all changes and suggestions from the editorial staff, and does not make decisions regarding the article alone without the written consent of all co-authors.
9. The author properly corresponds with the reviewer through contact with the editor and responds to comments and observations if they arise.
10. If necessary, the authors either adjust the data presented in the article, or refute them.

Responsibility of the editors of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editors are personally and independently responsible for the content of the materials published and recognize that responsibility. The reliability of the work in question and its scientific significance should always be the basis in the decision to publish.
2. The editors of the journal can check the materials with anti-plagiarism system «Antiplagiat» detecting borrowed fragments to provide copyright protection.
3. The editors make fair and objective decisions, regardless of any commercial considerations and provide a fair and efficient process for the independent review.
4. The editors evaluate manuscripts' intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religion, origin, nationality, and/or the political preferences of the authors.
5. The editors do not work with articles for which they have a conflict of interest.
6. The editors resolve conflict situations arising during the editorial process, as well as use all available means to resolve these situations.
7. The editors of the journal publish information concerning corrections, rebuttals, and review articles in case the need arises.
8. The editors of the journal do not publish the final version of the article without the consent of the authors.

The responsibility of the reviewers of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The reviewer evaluates his or her own availability before the examination of the manuscript and accepts materials for review only if the reviewer is able to allow for sufficient time as to ensure the quality his or her work.

2. The reviewer must use the form created by the editors and delivered with paper. The reviewer may give extended review.

3. The reviewer notifies the editorial staff of any conflict of interest (if one exists) before the start of the review of the paper.

In the case of the absence of any competing interests the reviewer should claim that by writing «The reviewer declares the absence of any competing interests» in the review.

4. The reviewer does not send information about the article and or any of the data contained within the article to any third party.

5. The reviewer does not use the information obtained from the article for any personal and or commercial purposes.

6. The reviewer does not make conclusions about the quality of the article on the basis of subjective data, e.g. the personal relationship to the author, gender, age, religion, etc.

7. The reviewer uses only proper and appropriate language and explanations in respect to the articles, avoiding any personal remarks.

The responsibility of the publisher of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The publisher not only supports scientific communication and invests in the process, but is also responsible for complying with all current guidelines and standards for publishing scientific work.

2. The publisher does not affect the editorial policy of the journal.

3. The publisher provides legal support to the journal if necessary.

4. The publisher provides for the timely release of futures issues of the journal.

5. The publisher publishes changes, explanations, and recalls articles that have been identified to contain scientific misconduct and or critical errors.

The responsibility of the editor-in-chief of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editor-in-chief is responsible for making a decision which of submitted papers are to be published in the journal. This decision always must be based on the examination of paper reliability and its importance for scientists and readers. The editor-in-chief may be guided by methodical recommendation elaborated by the editorial board of the journal. He also may take into account legal requirements, such as exclusion of libel, infringement of copyright and plagiarism. When making decision on the publication, the editor-in-chief may consult with the members of editorial board, reviewers.

2. The editor-in-chief evaluates submitted papers by the intellectual content, regardless of the race, sex, sexual preference, religion, ethnic origins, citizenship and political views of the author.

3. The editor-in-chief, editorial staff, members of the editorial board must not disclose information on the submitted manuscript to the third person except for the author, reviewers, potential reviewers, and the publisher.

4. The information contained in the submitted paper cannot be used in the paper of the editor-in-chief, members of the editorial board without author's written permission. Confidential information or ideas obtained during review must be kept in secret and must not be used for self-profit.

5. The editor-in-chief should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, cooperation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.

6. The editor-in-chief should ask all authors to present information on the certain competitive interests and publish corrections if the conflict of the interests has been revealed after the publication. If necessary another appropriate action such as publication of disproof or expression of a concern can be performed.

7. The editor-in-chief should take reasoned and prompt measures if he gets complaints of ethnic character in respect to the submitted manuscript or issued paper, contacting with the editors and publisher.

Complaints and appeals handling

In the case of incoming complaints and appeals a commission is formed. The commission can consist of the publisher, the editor-in-chief, deputy editor-in-chief, members of editorial council, authors and specialists which are competent in the considering subjects.

An investigation is held and the results of it are reported to all interested parties. According to laws, if it is necessary, the materials are delivered to competent state bodies.

Policy of disclosure and conflicts of interest /competing interests

Unpublished data from manuscripts submitted for consideration can not be used for personal research without the expressed written consent of the author.

Information or ideas obtained through peer review and related 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 reproductibility

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 искусственного 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 аппеляций назначается комиссия, в состав которой могут входить: издатель, главный редактор, заместитель главного редактора, члены редакционной коллегии, авторы и специалисты, компетентные в рассматриваемых вопросах. Проводится расследование, результаты которого доводятся всем заинтересованным лицам. При необходимости и в соответствии с законодательством материалы передаются в соответствующие государственные органы.

Политика раскрытия и конфликты интересов/конкурирующих интересов

Неопубликованные данные, полученные из представленных к рассмотрению рукописей, нельзя использовать в личных исследованиях без письменного согласия Автора.

Информация или идеи, полученные в ходе рецензирования и связанные с возможными преимуществами, должны сохраняться конфиденциальными и не использоваться с целью получения личной выгоды.

Редакторы и рецензенты не должны участвовать в рассмотрении рукописей в случае наличия конфликтов интересов вследствие конкурентных, совместных и других взаимодействий и отношений с любым из авторов, компаниями или другими организациями, связанными с представленной работой.

Политики журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости

Статьи из журнала (метаданные статей) размещаются в открытом доступе на сайте журнала и на сайтах различных систем цитирования (баз данных). Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons CC-BY «Attribution» («Атрибуция»). Эта лицензия позволяет другим распространять, редактировать, поправлять и брать за основу произведение авторов, даже коммерчески, до тех пор, пока они указывают ваше авторство. Лицензия рекомендована для максимального распространения и использования лицензированных материалов.

Политика журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости в конечном итоге способствует более «открытой» науке, а открытость научной информации есть гарант исследований и инноваций высокого качества.

Этический надзор за опубликованными материалами

Издатель и главный редактор должны работать над защитой репутации опубликованных материалов путем изучения и оценки заявленных или предполагаемых нарушений (исследований, публикаций, рецензий и редакторской деятельности) совместно с научным сообществом.

Это включает в себя взаимодействие с автором рукописи или тщательное рассмотрение соответствующей жалобы или высказанных претензий. Для выявления таких нарушений, как плагиат, редактор должен пользоваться соответствующими лицензионными системами.

Главный редактор, получивший убедительное свидетельство нарушения, должен сообщить об этом издателю, членам редколлегии, организуя немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Заимствования и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы Антиплагиат. В случае обнаружения многочисленных заимствований редакция действует в соответствии с правилами COPE.

Интеллектуальная собственность

Редакторы должны внимательно относиться к вопросам, касающимся интеллектуальной собственности, и взаимодействовать с издателем при урегулировании случаев возможных нарушений законов и соглашений об охране интеллектуальной собственности.

Редакторы, кроме применения инструментов обнаружения плагиата, могут также:

– поддерживать авторов, чье авторское право было нарушено, или тех, кто стал жертвой плагиата;
– быть готовыми к совместной работе с издателем по защите авторских прав и к преследованию нарушителей (например, путём подачи запросов для отзыва статей или удаления материалов с веб-сайтов).

Обсуждение работ, опубликованных в журнале. Исправления после публикаций

Редакторы должны быть открытыми для исследований, которые оспаривают предыдущие работы, опубликованные в журнале; поощрять и с готовностью рассматривать обоснованную критику работ, публикуемых в их журнале.

Авторы критикуемых материалов должны иметь возможность ответить на критику. Работы, сообщающие только об отрицательных результатах, также могут публиковаться.

Политика размещения препринтов и постпринтов

В процессе подачи статьи автору необходимо подтвердить, что статья не была опубликована или не была принята к публикации в другом научном журнале. При ссылке на опубликованную в журнале «Нанотехнологии в строительстве» статью издательство просит размещать ссылку (полный URL материала) на официальный сайт журнала.

К рассмотрению допускаются статьи, размещенные ранее авторами на личных или публичных сайтах, не относящихся к другим издательствам.

О процедурах в случае злоупотреблений (нарушений)

Издатель, главный редактор, каждый сотрудник редакции, член редакционной коллегии, автор, рецензент и читатель обязаны соблюдать этику научных публикаций в журнале действующих законов, правил или положений и обязуются сообщать о любых известных случаях уже совершенного или потенциального злоупотребления (нарушения).

Редакцией журнала незамедлительно проводится расследование по всем сообщениям о злоупотреблениях (нарушениях) и, если информация подтверждается, принимаются меры по устранению злоупотреблений (нарушений). Если это требуется в соответствии с законодательством, материалы передаются в соответствующие государственные органы.

На все претензии авторов редакция предоставляет развернутые и обоснованные ответы, прилагая все усилия для разрешения конфликтных ситуаций.

AUTHOR GUIDELINES

Admission of articles

The authors submit to the editors:

- electronic manuscript by e-mail: info@nanobuild.ru;
- accompanying letter (the editors send the sample of the letter to the authors on demand).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); agree to publish full texts (parts or metadata) of the paper in free access in Internet at the official website of the edition (www.nanobuild.ru), citation systems (data bases). All that authors indicate in the cover letter. More details about the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) are available here https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

When submitting articles to the journal, it is presumed that:

- the work has not been previously published in any other journal;
- the article is not under consideration in any other journal;
- all co-authors consent to the publication of the article;
- there is implicit or explicit consent of the organization in which the study was conducted.

Information about the conflict of interest

The article should exclude any actual or potential conflict of interest. If there is no conflict of interest, you should write that «the author declares no conflict of interest.»

When submitting a manuscript to the journal, authors should ensure that the content of the paper corresponds the topic of the journal; the structure and the format of the paper meet the editorial requirements; all citations are properly formatted and the source of tables and figures are shown (unless otherwise indicated, it is assumed that the tables and figures created by the author).

Basic the sections of the journal:

- construction material science;
- the study of the properties of nanomaterials;
- the results of the specialists' and scientists' researches;
- manufacturing technology for building materials and products;
- international scientific and technical cooperation;
- overview of inventions in the field of nanotechnology;
- development of new materials;
- rational use of natural sources;
- efficient use of recycled resources;
- the application of nanotechnology and nanomaterials in construction;
- system solutions for technological problems;
- in related sectors;
- forums, exhibitions, conferences and events in the area of construction and nanoindustry.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; cement and other binders with mineral and organic additives; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; modification of building materials with nanofibers; disperse composite materials with nanocoating; formation of nanostructure coatings by means of laser sputtering; technologies aimed at studying nanomaterial properties; the systems of teaching the fundamentals of nanotechnologies; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original article, review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.

The structure of the paper

IN ENGLISH

NAME OF THE SECTION (In English)
Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In English)
https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x

Title (In English)
Authors' first name and last name (In English)
place of employment of each author, city, country (In English)
(*name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.*)
*Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:
first name and last name – https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In English):
Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...
Keywords: (In English)
Acknowledgments: (if available) (In English)
For citation: (In English)

Example.
For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes: production technology and applications. *Nanotechnologies in Construction.* 2021; 13(4): 213–221. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221.

© authors, 2021

Text of the paper: (In English, number of words 3000–6000)
- **INTRODUCTION**
- **METHODS AND MATERIALS**
- **RESULTS**
- **DISCUSSION**
- **CONCLUSIONS**

References (In English) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)
– first name, last name (full);
– academic degree;
–name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;
– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);
– authors' e-mail address;
– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.
Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia,
z.pisarenko@spbu.ru, https://orcid.org/0000-0002-9082-2897

Contribution of the authors (In English):
author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Example.
Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.
Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

IN RUSSIAN

NAME OF THE SECTION (In Russian)
Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In Russian)
https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x

Title (In Russian)
Authors' first name and last name (In Russian)
place of employment of each author, city, country (In Russian)
(*name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.*)
* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:
first name and last name (In Russian) - https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows
Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In Russian):
Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...
Keywords: (In Russian)
Acknowledgments: (if available) (In Russian)
For citation: (In Russian)

Example.
Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221.

© authors, 2021

Text of the paper: (In Russian, number of words 3000–6000)
- **INTRODUCTION**
- **METHODS AND MATERIALS**
- **RESULTS**
- **DISCUSSION**
- **CONCLUSIONS**

References (In Russian) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In Russian)
– first name, last name (full);
– academic degree;
–name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;
– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);
– authors' e-mail address;
– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.
Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, https://orcid.org/0000-0002-9082-2897

Contribution of the authors (In Russian):
author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Пример.
Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.
Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

The authors declare no conflicts of interests. (In Russian)

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X. (In Russian)

Manuscript text

File format
The editors accept texts saved using Microsoft Word in .rtf format.

Text layout
- Use the font Times New Roman, font size – 14 pt., and 1.5 line spacing;
- Do not use an underscore in the text (for subtitles – use bold, to highlight text – use italics);
- Non-Russian languages titles (journals, organizations, etc.) should be left in the original, enclosed in quotes.

Abbreviations

All abbreviations should be defined when first used. If the article contains a large number of abbreviations, a list deciphering each of them can be included before the text of the article

Tables and Figures

All tables and figures must be numbered and identified, they should be a reference in the text. The tables should not contain empty columns. Figures should be of good quality, suitable for printing. Figures should be submitted together with the article, with each figure submitted as an individual file.

One way to check the quality of the image, is to increase its size using any image manipulation software. A high quality image is not burred or distorted when enlarged.

Footnotes

If necessary, use footnotes with continuous numbering (Arabic numerals) throughout the document. Footnotes can be quotes from the works mentioned in the text, for more information.

Citations and bibliography

The journal requires the use of the Vancouver citation style (a reference in the text in square brackets, full bibliographic description of the source in the bibliography in the order mentioned in the text of the article).

References

The list of references includes sources used in the text.

References accepted for publication but not yet published articles must be labeled with the words "in press"; authors should obtain written permission to refer to these documents and evidence that they are accepted for publication. Information from unpublished sources must be marked with the words "unpublished data / documents," the authors must also receive written confirmation of the use of such materials. The journal adopted the Vancouver style of reference design and citation.

Copyright Notice

Authors who publish in journal agree to the following:

1. Authors retain copyright of the work and provide the journal right of first publication of the work.

2. The authors retain the right to enter into certain contractual agreements relating to the non-exclusive distribution in the published version of the work here form (eg, post it to an institutional repository, the publication of the book), with reference to its original publication in this journal.

3. The authors have the right to post their work on the Internet (eg in the institute store or personal website) prior to and during the review process of its data log, as this may lead to a productive discussion and a large number of references to this work.

Privacy Statement

Specified when registering the names and addresses will be used solely for technical purposes of a contact with the Author or reviewers (editors) when preparing the article for publication. Private data will not be shared with other individuals and organizations.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Прием статей

Авторы представляют в редакцию:

- рукописи в электронном виде по e-mail: info@nanobuild.ru;
- сопроводительное письмо (редакция высылает авторам образец по их предварительному запросу).

Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); согласны с размещением в открытом доступе полных текстов статей (их составных частей или метаданных) в Интернете на сайте издания (www.nanobuild.ru), в системах цитирования (базах данных). Об этом авторы указывают в сопроводительном письме. Подробно о лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)смотрите здесь https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru.

Представление статьи в журнал подразумевает, что:

- работа не была опубликована ранее в другом журнале;
- не находится на рассмотрении в другом журнале;
- все соавторы согласны с публикацией статьи;
- получено согласие – неявное или явное – организации, в которой исследование было проведено.

Информация о конфликте интересов

В статье следует указать на реальный или потенциальный конфликт интересов. Если конфликта интересов нет, то следует написать, что «автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».

При представлении рукописи в журнал авторы должны убедиться, что содержание статьи соответствует тематике журнала; структура статьи и оформление соответствуют требованиям редакции; все цитирования оформлены корректно, указаны источники для таблиц и рисунков (если не указано иное, предполагается, что таблицы и рисунки созданы автором).

Основные разделы журнала:

- строительное материаловедение;
- исследование свойств наноматериалов;
- результаты исследований ученых и специалистов;
- технологии производства строительных материалов и изделий;
- международное научно-техническое сотрудничество;
- обзор изобретений в области 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 "e-mail", после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.
Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia, z.pisarenko@spbu.ru, https://orcid.org/0000-0002-9082-2897

Contribution of the authors (In English):
имя, первая буква отчества и фамилия автора; в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.
Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.
Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (на русском языке)
Научная статья (обзорная статья, редакционная статья, дискуссионная статья, персоналии, редакторская заметка, рецензия на книгу, рецензия на статью и т. п.) (на русском языке)
УДК XXX
https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x

Заглавие статьи (на русском языке)
Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (на русском языке)
обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (на русском языке)
(*наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.*)
* Автор, ответственный за переписку: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):
Фамилия и инициалы – https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx

Аннотация (или **Резюме):** независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (введение, методы и материалы, результаты, обсуждение, заключение (выводы)), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на русском языке):
Аннотация (или **Резюме): Введение… Методы и материалы… Результаты… Обсуждение… Заключение (выводы)…**
Ключевые слова: (на русском языке)

Благодарности: (при наличии) (на русском языке)
Для цитирования: (на русском языке)

Пример.
Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221.

© авторы, 2021

Статья (на русском языке, объем – 3–6 тыс. слов):
- **Введение**
- **Методы и материалы**
- **Результаты**
- **Обсуждение**
- **Заключение (выводы)**

Список источников (на языке оригинала статьи – русском или английском)

Информация об авторе (-ах) (на русском языке)
– фамилия имя отчество автора (полностью);
– ученое звание;
– ученая степень;
– наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
– адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);
– электронный адрес автора (e-mail); – открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова "e-mail", после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.
Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, https://orcid.org/0000-0002-9082-2897

Вклад авторов (на русском языке):
– фамилия инициалы автора;
– в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.
Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.
Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию XX.XX.202X; одобрена после рецензирования XX.XX.202X; принята к публикации XX.XX.202X.

Оформление текста рукописи

Формат

Редакция принимает тексты, сохраненные в программе Microsoft Word в формате .rtf.

Оформление

- используйте шрифт 14 Times New Roman и интервал 1,5 строки;
- не используйте подчеркивание внутри текста (для подзаголовков используйте полужирное начертание, для выделения в тексте – курсив);
- иностранные названия (журналов, организаций и т.д.) следует оставлять в оригинале, заключать в кавычки.

Аббревиатуры

Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом употреблении. Если аббревиатур много, можно сделать список с расшифровкой каждой из них перед текстом статьи.

Таблицы и рисунки

Все таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и названы, на них должна быть отсылка в тексте статьи. В таблицах не должно быть пустых граф. Рисунки должны быть хорошего качества, пригодные для печати. Прикладываются к статье отдельными файлами.

Чтобы проверить качество изображения, можно увеличить его. Хорошее изображение не размывается при увеличении.

Сноски

При необходимости используются сноски со сквозной нумерацией (арабские цифры) по всему документу. В сносках могут быть цитаты из работ, которые упоминаются в тексте, дополнительная информация.

Оформление цитат и списка литературы

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Список источников

В список литературы включаются источники, используемые в тексте статьи. Ссылки на принятые к публикации, но еще не опубликованные статьи, должны быть помечены словами «в печати»; авторы должны получить письменное разрешение для ссылки на такие документы и подтверждение того, что они приняты к печати. Информация из неопубликованных источников должна быть отмечена словами «неопубликованные данные/документы», авторы также должны получить письменное подтверждение на использование таких материалов.

Оформление ссылок на источники, библиографических ссылок осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021.

Авторские права

Авторы, публикующиеся в журнале, соглашаются со следующим:

1. Авторы сохраняют за собой авторские права на работу и предоставляют журналу право первой публикации работы.

2. Авторы сохраняют право заключать отдельные контрактные договоренности, касающиеся неэксклюзивного распространения версии работы в опубликованном здесь виде (например, размещение ее в институтском хранилище, публикацию в книге), со ссылкой на ее оригинальную публикацию в этом журнале.

3. Авторы имеют право размещать их работу в сети Интернет (например, в институтском хранилище или на персональном сайте) до и во время процесса рассмотрения ее данным журналом, так как это может привести к продуктивному обсуждению и 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 предоставлены другим лицам и организациям.

2025

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION:
A Scientific Internet-Journal

Nanobuild.ru
из НАНО строится ГИГАуспех!
GIGAsuccess is built from NANO!

The editors are pleased to invite you to publish your materials in the Internet-Journal

www.nanobuild.ru e-mail: info@nanobuild.ru

JANUARY

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

FEBRUARY

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28		

MARCH

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

APRIL

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

MAY

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

JUNE

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

JULY

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

AUGUST

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

SEPTEMBER

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

OCTOBER

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

NOVEMBER

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

DECEMBER

Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

GIGAsuccess is built from NANO

2025

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ:
научный интернет-журнал

Nanobuild.ru
из НАНО строится ГИГАуспех!
GIGAsuccess is built from NANO!

Редакция приглашает к публикации материалов в Интернет-журнале

www.nanobuild.ru **e-mail: info@nanobuild.ru**

ЯНВАРЬ • JANUARY

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

ФЕВРАЛЬ • FEBRUARY

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28		

МАРТ • MARCH

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

АПРЕЛЬ • APRIL

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

МАЙ • MAY

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

ИЮНЬ • JUNE

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

ИЮЛЬ • JULY

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

АВГУСТ • AUGUST

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

СЕНТЯБРЬ • SEPTEMBER

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

ОКТЯБРЬ • OCTOBER

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

НОЯБРЬ • NOVEMBER

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

ДЕКАБРЬ • DECEMBER

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

из НАНО строится ГИГАуспех