

Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]

ISSN 0585-430X (Print)
ISSN 2658-6991 (Online)

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ[®] № 1–2



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1955 г. WWW.RIFSM.RU WWW.JOURNAL-CM.RU ЯНВАРЬ–ФЕВРАЛЬ 2022 г. (799)



Компания «ГИС»

внедряем современные инженерные решения,
сохраняющие экологию и безопасность
окружающей среды

подробнее см. с. 8



www.gisspb.ru

Учредитель: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»,
 Адрес: 125319, г. Москва, ул. Черняховского,
 д. 9, корп. 1, кв. 1
 Издатель: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»
 Адрес: 125319, г. Москва, ул. Черняховского,
 д. 9, корп. 1, кв. 1
 Свид. о регистрации ПИ № 77–1989
 ISSN 0585-430X (Print) ISSN 2658-6991 (Online)
 Входит в Перечень ВАК, РИНЦ,
 Russian Science Citation Index
 на платформе Web of Science
 Адрес редакции: Россия, 127434, г. Москва,
 Дмитровское ш., д. 9, стр. 3

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ® №1–2

Основан в 1955 г.

(799) Январь–февраль 2022 г.

Тел.: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36 mail@rifsm.ru; www.rifsm.ru; www.journal-cm.ru

Отрасль в современных экономических условиях

А.А. СЕМЁНОВ

Обзор российского рынка цемента (результаты за 9 месяцев 2021 г.) 5

Компания «ГИС»: внедряем современные инженерные решения,
 сохраняющие экологию и безопасность окружающей среды (Информация) 8

К проведению XIII Международной конференции «Устойчивое «зеленое» строительство и нано-технологии». Март 2022, Хургада, Египет

Г.И. ЯКОВЛЕВ, Вит ЧЕРНИ, И.А. ПУДОВ, И.С. ПОЛЯНСКИХ, З.С. САИДОВА, Е.В. БЕГУНОВА, С.Н. СЕМЁНОВА
 Свойства цементных матриц с повышенной электропроводностью 11

Г.С. СЛАВЧЕВА, Е.А. БРИТВИНА, М.А. ШВЕДОВА, П.Ю. ЮРОВ
 Влияние дозировки и гранулометрии наполнителей
 на показатели экструдированности смесей для 3D-печати 21

М.Ш. САЛАМАНОВА, М.Р. НАХАЕВ
 Определение удельной свободной поверхностной энергии бесклинкерных композитов
 на вяжущем щелочной активации 30

А.И. КУДЯКОВ, И.А. ПРИЩЕПА, С.П. ОСИПОВ
 Цементный пенобетон неавтоклавно твердения с термомодифицированной торфяной добавкой 40

Л.А. УРХАНОВА, Е.В. ДОРЖИЕВА, Е.В. ГОНЧИКОВА, А.П. ЯКОВЛЕВ
 Синтез коллоидной добавки на основе алюмосиликатных пород для модификации цементного камня 50

А.Ф. ДИМУХАМЕТОВА, Г.И. ЯКОВЛЕВ, Г.Н. ПЕРВУШИН, А.Ф. БУРЬЯНОВ, А.Ф. ГОРДИНА, З.С. САИДОВА
 Модификация фторангидридных вяжущих ультрадисперсным порошком диабаз 57

Д.В. ДАНЗАНОВ, Л.А. УРХАНОВА, С.А. ЛХАСАРАНОВ, Ж.Г. ДАМБАЕВ
 Модификация композиционных вяжущих ультрадисперсной добавкой,
 полученной при гидролизе портландцемента 65

У.А. НЕГАНОВА, А.Ф. ГОРДИНА, Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ, З.С. САИДОВА, А.М. АЛЕКСАНДРОВ, Г.И. ЯКОВЛЕВ
 Исследование свойств гипсокерамического материала на основе техногенного ангидрита 70

Э.В. БАДМАЕВА, С.А. ЛХАСАРАНОВ, Л.А. УРХАНОВА
 Сухие строительные смеси для напольных покрытий с использованием нанодисперсных добавок 76

В.В. СТРОКОВА, У.Н. ДУХАНИНА, Д.А. БАЛИЦКИЙ, О.И. ДРОЗДОВ,
 В.В. НЕЛЮБОВА, О.В. ФРАНК-КАМЕНЕЦКАЯ, Д.Ю. ВЛАСОВ
 Полиморфизм и морфология карбонатов кальция в технологиях строительных материалов,
 использующих бактериальную биоминерализацию (обзор) 82



Founder of the journal: «STROYMATERIALY»
Address: 1, 9 Bldg. 1, Chernyakhovskogo Street,
Moscow, 125319, Russian Federation
Publisher: «STROYMATERIALY»
Advertising-Publishing Firm, OOO
Address: 1, 9 Bldg. 1, Chernyakhovskogo Street,
Moscow, 125319, Russian Federation
Registration certificate PI № 77-1989
ISSN 0585-430X (Print) ISSN 2658-6991 (Online)
Included in the list of journals of the Higher
Attestation Commission (Russia), Russian Science
Citation Index on the platform Web of Science
Editorial address: 9/3 Dmitrovskoye Highway,
127434, Moscow, Russian Federation

Monthly scientific-technical and industrial journal

STROITEL'NYE MATERIALY® №1-2

Founded in 1955 (799) January- February 2022

Tel.: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36 mail@rifsm.ru; www.rifsm.ru; www.journal-cm.ru

Industry under present economic conditions

A.A. SEMENOV

Overview of the Russian Cement Market (Results of 9 Months of 2020) 5

**GIS Company: Introducing Modern Engineering Solutions that Preserve Ecology
and Environmental Safety (Information)..... 8**

To realization of the XIII International Conference "Sustainable Green Construction and Nano-Technology" March, 2022, Hurghada, Egypt

G.I. YAKOVLEV, Vit ČERNY, I.A. PUDOV, I.S. POLYANSKIKH, Z.S. SAIDOVA, E.V. BEGUNOVAЮ S.N. SEMYONOVA
Properties of Cement Matrices with Increased Electrical Conductivity 11

G.S. SLAVCHEVA, E.A. BRITVINA, M.A. SHVEDOVA, P.Y. YUROV
Effect of Filler and Aggregates Dosage and Particle Size Range on the 3D-Printable Mixture Extrudability 21

M.Sh. SALAMANOVA, M.R. NAKHAEV
Determination of the Specific Free Surface Energy of Clinker-Free Composites on an Alkaline Activation Binder ... 30

A.I. KUDYAKOV, I.A. PRISCHEPA, S.P. OSIPOV
Non-Autoclaved Cement Foam Concrete with Thermal Modified Peat Additive..... 40

L.A. URKHANOVA, E.V. DOZHIEVA, E.V. GONCHIKOVA, A.P. YAKOVLEV
Synthesis of a Colloid Additive Based on Aluminosilicate Rocks for Cement Stone Modification..... 50

A.F. DIMUKHAMETOVA, G.I. YAKOVLEV, G.N. PERVUSHIN, A.F. BURYANOV, A.F. GORDINA, Z.S. SAIDOVA
Modification of Fluorohydrate Binders with Ultrafine Diabase Powder 57

D.V. DANZANOV, L.A. URKHANOVA, S.A. LKHASARANOV, Zh.G. DAMBAEV
Modification of Composite Binders with an Ultrafine Additive Obtained by Hydrolysis of Portland Cement 65

U.A. NEGANOVA, A.F. GORDINA, Yu.N. GINCHITSKAYA, Z.S. SAIDOVA, A.M. ALEKSANDROV, G.I. YAKOVLEV
Study on the Properties of a Gypsum-Ceramic Material Based on Technogenic Anhydrite 70

E.V. BADMAEVA, S.A. LKHASARANOV, L.A. URKHANOVA
Dry Building Mixtures for Floor Coverings Using Nanodispersted Additives..... 76

V.V. STROKOVA, U.N. DUKHANINA, D.A. BALITSKIY, O.I. DROZDOV,
V.V. NELYUBOVA, O.V. FRANK-KAMENETSKAYA, D.Yu. VLASOV
**Polymorphism and Morphology of Calcium Carbonates in Construction Materials Technologies
Using Microbial Biomineralization (Review)..... 82**



Результаты научных исследований

О.В. ХОХРЯКОВ

Композиционные цементы низкой водопотребности.**Возможности и перспективы применения в строительных материалах123**

С.В. ФЕДОСОВ, В.Е. РУМЯНЦЕВА, И.В. КРАСИЛЬНИКОВ, И.А. КРАСИЛЬНИКОВА

Математическое моделирование нестационарного массопереноса в системе «цементный бетон –**жидкая среда», лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей134****Results of scientific research**

O.V. KHOKHRYAKOV

Composite Cements of Low Water Demand. Possibilities and Prospects of Application in Building Materials123

S.V. FEDOSOV, V.E. RUMYANTSEVA, I.V. KRASILNIKOV, I.A. KRASILNIKOVA

Mathematical Modeling of Unsteady Mass Transfer in the Cement Concrete-Liquid Medium System,**Limited by Internal Diffusion and External Mass Transfer134**

• на сайтах наших партнеров:

elibrary.ru

delpress.ru

www.ivis.ru

www.rucont.ru

* Индексы по объединенному каталогу «Пресса России» <https://www.pressa-rf.ru>

Главный редактор:

ЮМАШЕВА Е.И.,
инженер-химик-технолог, почетный строитель России

Председатель редакционного совета:

РЕСИН В.И.,
д-р экон. наук, профессор, академик РААСН (Москва)

АЙЗЕНШТАДТ А.М.,
д-р хим. наук, профессор (Архангельск)

АСКАДСКИЙ А.А.,
д-р хим. наук, профессор (Москва)

БУРЬЯНОВ А.Ф.,
д-р техн. наук, директор Российской гипсовой ассоциации (Москва)

ВЕРЕЩАГИН В.И.,
д-р техн. наук, профессор (Томск)

ГОРИН В.М.,
канд. техн. наук, президент Союза производителей керамзита и керамзитобетона (Самара)

ЕРОФЕЕВ В.Т.,
д-р техн. наук, профессор, академик РААСН (Саранск)

КОРОЛЕВ Е.В.,
д-р техн. наук, профессор (Санкт-Петербург)

КОТЛЯР В.Д.,
д-р техн. наук, профессор (Ростов-на-Дону)

КРИВЕНКО П.В.,
д-р техн. наук, профессор (Украина)

ЛЕОНОВИЧ С.Н.,
д-р техн. наук, профессор (Беларусь)

ЛЕСОВИК В.С.,
д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент РААСН (Белгород)

МУРТАЗАЕВ С.-А.Ю.,
д-р техн. наук, профессор (Грозный)

НЕДОСЕКО И.В.,
д-р техн. наук (Уфа)

ПИЧУГИН А.П.,
д-р техн. наук, профессор (Новосибирск)

ПУХАРЕНКО Ю.В.,
д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент РААСН (Санкт-Петербург)

РУДАКОВ О.Б.,
д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

ТРАВУШ В.И.,
д-р техн. наук, академик РААСН (Москва)

ФЕДОСОВ С.В.,
д-р техн. наук, профессор, академик РААСН (Иваново)

ФИШЕР Х.-Б.,
доктор-инженер (Германия)

ХОЗИН В.Г.,
д-р техн. наук, профессор (Казань)

ШЕБЛ С.М.,
д-р наук, профессор (Египет)

ШЛЕГЕЛЬ И.Ф.,
канд. техн. наук (Омск)

ШТАКЕЛЬБЕРГ Д.И.,
д-р техн. наук, профессор (Израиль)

ЯКОВЛЕВ Г.И.,
д-р техн. наук, профессор (Ижевск)

Ю ЖЯНГМЯО,
д-р философии (Китай, Гуанчжоу)

Editor-in-chief

YUMASHEVA E.,
engineer-chemist-technologist, Honorary Builder of Russia

Chairman of Editorial Board

RESIN V.,
Doctor of Science (Economy), Professor (Moscow)

AYZENSHTADT A.,
Doctor of Sciences (Chemistry), Professor (Arkhangelsk)

ASKADSKIY A.,
Doctor of Science (Chemistry),
Professor (Moscow)

BURYANOV A.,
Doctor of Science (Engineering), Director of the Russian Association of gypsum (Moscow)

VERESHCHAGIN V.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Tomsk)

GORIN V.,
Candidate of Science (Engineering), President of the Union of Haydite and Haydite Concrete Producers (Samara)

EROFEEV V.,
Doctor of Science (Engineering), Professor, Academician of RAACS (Saratov)

KOROLEV E.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (St. Petersburg)

KOTLYAR V.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Rostov-on-Don)

KRIVENKO P.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Ukraine)

LEONOVICH S.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Belarus, Minsk)

LESOVIK V.,
Doctor of Science (Engineering), Corresponding Member of RAACS (Belgorod)

MURTAZAEV S.-A.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Grozniy)

NEDOSEKO I.,
Doctor of Science (Engineering) (Ufa, Bashkortostan)

PICHUGIN A.,
Doctor of Science (Engineering), Professor, Member of the Russian Academy of Natural Science (Novosibirsk)

PUKHARENKO Yu.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (St. Petersburg)

RUDAKOV O.B.,
Doctor of Sciences (Chemistry), professor (Voronezh)

TRAVUSH V.,
Doctor of Science (Engineering), academician of RAACS (Moscow)

FEDOSOV S.,
Doctor of Science (Engineering), Professor, Academician of RAACS (Ivanovo)

FISHER H.-B.,
Doctor-Engineer (Germany, Weimar)

KHOZIN V.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Kazan)

SHEBL S.M.,
Doctor of Science, Professor (Egypt)

SHLEGEL I.,
Candidate of Science (Engineering), OOO «INTA-Stroy» (Omsk)

SHTACKELBERG D.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Israel)

YAKOVLEV G.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Izhevsk)

YU JIANGMIAO,
PhD / Associate Professor (China, Guangzhou)

А.А. СЕМЁНОВ, канд. техн. наук, генеральный директор (info@gs-expert.ru)

ООО «ГС-Эксперт» <http://www.gs-expert.ru/>

Обзор российского рынка цемента (результаты за 9 месяцев 2021 г.)

Приведены сведения о состоянии и основных тенденциях развития рынка цемента в России в 2021 г. Обобщены данные об объемах и динамике производства, потребления и внешнеторговых операций с цементом.

Ключевые слова: цемент, анализ рынка.

Для цитирования: Семёнов А.А. Обзор российского рынка цемента (результаты за 9 месяцев 2021 г.) // *Строительные материалы*. 2022. № 1-2. С. 5–7. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-5-7>

A.A. SEMENOV, Candidate of Science (Engineering), General Director (info@gs-expert.ru)
LLC "GS-Expert" <http://www.gs-expert.ru/>

Overview of the Russian Cement Market (Results of 9 Months of 2020)

The information on the state and main trends of the cement market development in Russia in 2021 is given. Data on the volumes and dynamics of production, consumption and foreign trade operations with cement are summarized.

Keywords: cement, market analysis.

For citation: Semenov A.A. Overview of the Russian cement market (results of 9 months of 2020). *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1-2, pp. 5–7. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-5-7>

По итогам января–сентября 2021 г., по данным Росстата, в России было произведено 45,4 млн т цемента (+4,9% к уровню аналогичного периода предыдущего года). По итогам десяти месяцев темпы роста производства ускорились до 5,5%. Начиная с июля объемы производства цемента в стране стабильно превышают уровень допандемийного 2019 г.

По итогам девяти месяцев 2021 г. рост объемов производства цемента наблюдается во всех федеральных округах за исключением Северо-Кавказского. Наиболее высокие темпы роста выпуска цемента отмечены в Сибирском федеральном округе (+12,9% к аналогичному периоду предыдущего года).

Также следует отметить неравномерное изменение объемов выпуска цемента по регионам. Рост объемов производства в январе–сентябре 2021 г. отмечен в 25 из 36 регионов, где расположены дей-

ствующие цементные заводы (или помольные терминалы). Наибольшие темпы роста производства были характерны для Алтайского края (рост в 5,3 раза по сравнению с аналогичным периодом 2020 г.); Пермского края (рост на 51,1%); Омской области (рост на 42,7%) и Липецкой области (рост на 33,4%). Наибольшее падение объемов выпуска цемента по итогам девяти месяцев 2021 г. отмечено в Магаданской области (объем производства снизился на 53,6% по сравнению с уровнем аналогичного периода 2020 г.); Ульяновской области (-21,1%) и Еврейской автономной области (-14,3%). Выпуск цемента в Архангельской, Самарской, Тюменской, Сахалинской и Амурской областях, а также в Республике Коми в 2021 г. не осуществлялся.

При этом в текущем году органы государственной статистики стали учитывать производство цемента в

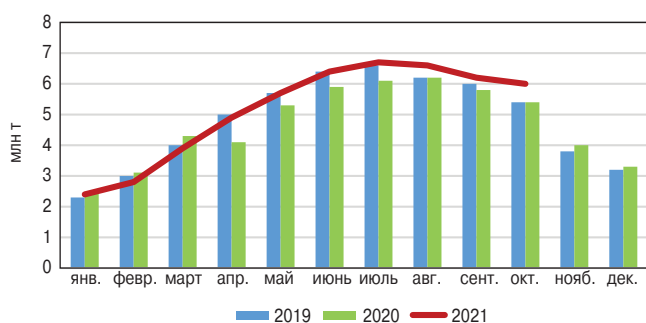


Рис. 1. Динамика производства цемента в РФ, 2019–2021 гг.

Источник: Росстат

Fig. 1. Dynamics of cement production in the Russian Federation in 2019–2021.
Source: Rosstat

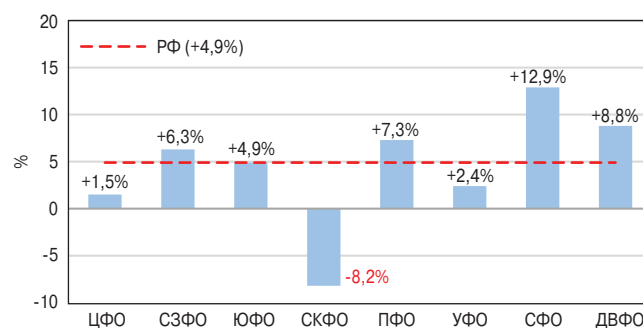


Рис. 2. Темпы роста производства цемента в разрезе федеральных округов по итогам 9 месяцев 2021 г.

Источник: Росстат, оценка ГС-Эксперт

Fig. 2. Growth rates of cement production in the context of federal districts based on the results of 9 months of 2021.
Source: Rosstat, GS-Expert estimate

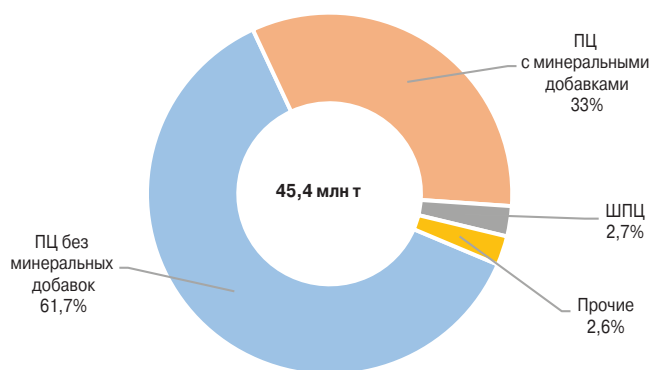


Рис. 3. Товарная структура производства цемента в России по итогам 9 месяцев 2021 г.

Источник: Росстат, оценка ГС-Эксперт

Fig. 3. Commodity structure of cement production in Russia for 9 months of 2021. Source: Rosstat, GS-Expert estimate

регионах, где отсутствуют цементные заводы, в частности в Республике Татарстан и Вологодской области, что привело к завышению данных об объемах производства не менее чем на 163 тыс. т по итогам девяти месяцев 2021 г.

В структуре производства цемента сохраняется тенденция увеличения доли выпуска бездобавочных портландцементов. По итогам 9 месяцев 2021 г. она достигла 61,7% от общего объема производства цемента в России, хотя еще в 2013 г. доля бездобавочных портландцементов составляла порядка 46%. Второе место по объемам производства занимают портландцементы с минеральными добавками – около 33% от общего объема производства цемента в стране. На третьем месте шлакопортландцемент – менее 3%.

По итогам 9 месяцев 2021 г. объем отгрузки цемента всеми видами транспорта крупными и средними предприятиями вырос на 5,9% по сравнению с уровнем аналогичного периода предыдущего года. Складские запасы производителей цемента по состоянию на конец сентября 2021 г. сократились по сравнению с началом года на 34% и составили 955 тыс. т.

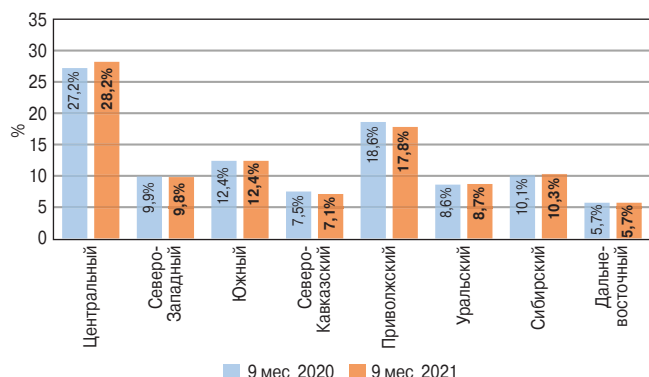


Рис. 5. Структура потребления цемента в РФ в разрезе федеральных округов за период 9 мес 2020 г. и 9 мес 2021 г.

Источник: оценка ГС-Эксперт

Fig. 5. Structure of cement consumption in the Russian Federation in the context of federal districts for the period of 9 months. 2020 and 9 months 2021. Source: GS-Expert estimate

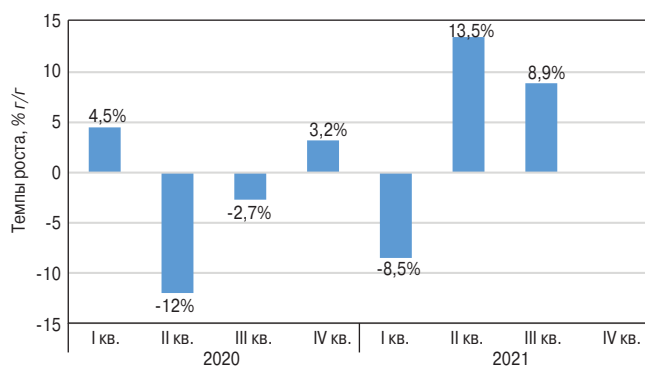


Рис. 4. Поквартальные темпы роста потребления цемента в РФ в 2020–2021 гг.

Источник: оценка ГС-Эксперт

Fig. 4. Quarterly growth rates of cement consumption in the Russian Federation in 2020–2021

Source: GS-Expert estimate

Объем отгрузки цемента железнодорожным транспортом на внутренний рынок вырос на 5,4% по сравнению с уровнем аналогичного периода предыдущего года и составил около 19,5 млн т. На долю отгрузки железнодорожным транспортом в январе–сентябре 2021 г. пришлось 43,5% от общего объема отгрузки цемента против 43,7% по итогам 9 месяцев 2020 г. Таким образом, сохраняется сложившаяся в последние годы практика локализации поставок.

В январе–сентябре 2021 г. в Россию было импортировано около 1,2 млн т цемента, на 2,7% больше, чем за аналогичный период 2020 г. Поставки цемента в Россию осуществлялись из восьми стран мира. Основной объем поставок традиционно пришелся на долю Республики Беларусь (70%) и Республики Казахстан (17%).

Объем экспорта цемента за 9 месяцев 2021 г. составил около 1 млн т, что на 0,7% меньше, чем за аналогичный период 2020 г. Экспортные поставки российского цемента осуществлялись в 16 стран мира, однако основными рынками сбыта были Республика Казахстан и Республика Беларусь, на

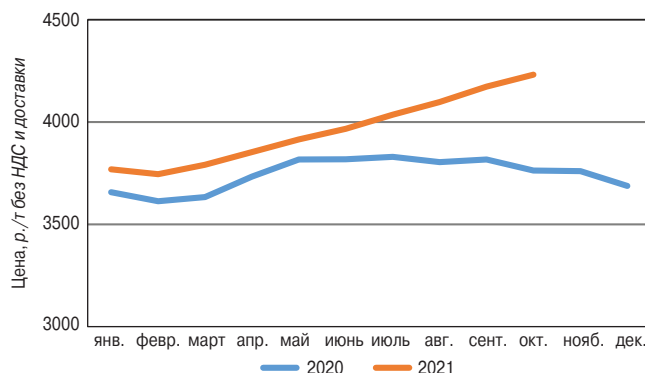


Рис. 6. Динамика средних цен производителей на цемент в России в 2020–2021 гг.

Источник: Росстат

Fig. 6. Dynamics of average producer prices for cement in Russia in 2020–2021

Source: Rosstat

долю которых суммарно пришлось около 90% российского экспорта. Также в значительных объемах цемент поставлялся в Финляндию, Украину, Южную Осетию, Азербайджан, Абхазию, Латвию.

Потребление цемента по итогам 9 месяцев 2021 года, по оценкам ГС-Эксперт, выросло на 6% по сравнению с аналогичным периодом предыдущего года, до 45,4 млн т.

После снижения спроса на цемент в I квартале 2021 г. начиная с апреля в России наблюдается устойчивое увеличение объемов потребления данной продукции. По итогам 2021 г. прогнозируется увеличение объемов потребления цемента в стране на 6–6,5% по сравнению с уровнем предыдущего года до уровня 59,7–60,2 млн т.

Потребление цемента в различных регионах России довольно неравномерно. Так, по итогам января–сентября 2021 г. около 28% от общего объема потребленного в России цемента пришлось на долю Центрального федерального округа (+1 процентный пункт по сравнению с аналогичным периодом 2020 г.). На втором месте по объемам потребления находится Приволжский федеральный округ – около 18% общероссийского потребления (-0,8 пп). Минимальные объемы потребления характерны для Дальневосточного федерального округа.

Среди субъектов Федерации основным рынком сбыта цемента в рассматриваемый период времени был Московский регион (Москва и Московская область), где по итогам 9 месяцев 2021 г. было реализовано, по оценкам ГС-Эксперт, около 7,3 млн т цемента, или порядка 15,9% от общероссийского потребления этой продукции.

Второе место по объемам потребления цемента в январе–сентябре 2021 г. занял Краснодарский край – 3,1 млн т (6,8% общероссийского потребления); на третьем месте – Ленинградский регион (Санкт-Петербург и Ленинградская область) – около 2,9 млн т (6,4% общероссийского потребления).

После стагнации цен на цемент в 2020 г. в 2021 г. наблюдается их устойчивый рост. За 9 месяцев текущего года средняя цена производителей на цемент (без учета НДС, стоимости доставки, сбытовых и посреднических расходов) выросла на 4,8% по сравнению с уровнем 9 месяцев 2020 г. и составила 3927 руб. т. При этом в 2021 г. не наблюдается сезонного снижения цен в сентябре–октябре.

Среди федеральных округов наиболее высокие цены производителей на цемент традиционно характерны для предприятий Северо-Западного, Северо-Кавказского, Сибирского и Дальневосточного федеральных округов. Минимальные цены отмечаются в Приволжском и Уральском федеральных округах.

ВЕСЕННИЙ ФОРУМ ЖКХ

12–14 апреля 2022

* Внимание. Новые сроки

УФА

ВАНХЭКСПО

Специализированные выставки

- БЛАГОУСТРОЙСТВО. КОМФОРТНАЯ СРЕДА
- ИНЖЕНЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. СВЕТОТЕХНИКА
- СТРОИТЕЛЬСТВО

Республиканский форум
«Управдел»

Мероприятие проводится с учетом всех требований Роспотребнадзора

ОРГКОМИТЕТ
Тел. +7 (347) 246-41-80, 246-42-37
E-mail: stroy@bvkexpo.ru

@stroybvk f stroyexpo.ufa #форумжкхуфа

ОРГАНИЗАТОРЫ

ПРАВИТЕЛЬСТВО
РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

МИНИСТЕРСТВО
ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА
РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

БАШКИРСКАЯ
УСТОЙЧИВАЯ
КОМПАНИЯ

ПАРТНЕРЫ ДЕЛОВОЙ ПРОГРАММЫ

Институт
развития
городов

Министерство
строительства
Республики Башкортостан

www.stroyforumbvk.ru



Компания «ГИС»: внедряем современные инженерные решения, сохраняющие экологию и безопасность окружающей среды

GIS Company: Introducing Modern Engineering Solutions that Preserve Ecology and Environmental Safety

Канализационные системы для города как ЖКТ для человека — от их безотказной штатной работы зависит здоровье всего организма. В последние годы износ систем ЖКХ, их перегруженность и постоянная угроза аварий стали одной из главных проблем развития городов России. Это связано, с одной стороны, с опережающими темпами развития жилищного и гражданского строительства по сравнению со строительством и капитальным ремонтом существующих систем водоснабжения и канализации, а с другой — с практически повсеместным использованием устаревших технологий и материалов, которые уже не отвечают вызовам времени.

Sewer systems for the city are like the digestive tract for a person — the health of the whole organism depends on their trouble-free regular work. In recent years, the deterioration of housing and communal services systems, their congestion and the constant threat of accidents has become one of the main problems of the development of Russian cities. This is due, on the one hand, to the faster pace of development of housing and civil construction compared to the construction and overhaul of existing water supply and sewerage systems, and on the other, to the almost universal use of outdated technologies and materials that no longer meet the challenges of the time.

Российская компания «Гидроизоляционные инженерные сооружения» (ГИС) из Санкт-Петербурга предлагает рациональное и надежное решение для гидроизоляции и защиты инженерных сооружений, а следовательно, для повышения их эффективности и долговечности.

Суть идеи проста: из полимерного материала выкраивается и сваривается защит-

ный контур, который устанавливается в форму, затем производится армирование и заполнение формы бетонной смесью, формование, выдержка, распалубка. На месте изделия монтируются, при этом швы между бетонными частями элементов скрепляются бетонной смесью, а соединения полимерных частей свариваются. Вся конструкция получается прочной, водонепроницаемой и химически стойкой.

Как это часто бывает в российском бизнесе, первоначально компания использовала импортные полимерные материалы с Т-образным профилем. Однако в процессе производства и эксплуатации было установлено, что такая форма профиля не обеспечивает гарантированного заполнения формы раствором. Это приводило к непрогнозируемому ослаблению сцепления защитного полимерного слоя с бетонным основанием.

Поиск российского партнера по производству полимерного материала с заданными свойствами привел специалистов компании «ГИС» в Сибирь, где в г. Дивногорске Красноярского края расположен один из крупнейших производителей геосинтетических и полимерных материалов России ГК «Техполимер».

История компании началась в 2013 г. Тогда группа энтузиастов под руководством Е.С. Выговского, проанализировав имеющиеся на рынке инженерные решения для строительства систем канализации, водоотведения и других сооружений, предложила простое и эффективное решение — соединить преимущества железобетонных и полимерных изделий. Так родились полимербетонные конструкции ПБК ЭКОВЭЛЛ.



Полимерные листы V-lock (торговое название «Техполимер») толщиной 4 мм производятся из полиэтилена высокого давления методом экструзии и имеют V-образные анкеры, расположенные в шахматном порядке.

В ПБК ЭКОВЭЛЛ лист V-lock получил название ЭКОВЭЛЛ. Форма и расположение анкеров обеспечи-

вают гарантированное заполнение бетоном формы и надежное скрепление полимерной гидроизоляционной оболочки с бетонным основанием.

По данной технологии на заводе компании «ГИС» в Санкт-Петербурге производятся:

- сборные элементы круглых канализационных колодцев с футеровкой анкерными панелями ЭКОВЭЛЛ диаметром 1, 1,5 и 2 м;
- сборные полуэлементы круглых канализационных колодцев с футеровкой анкерными панелями ЭКОВЭЛЛ диаметром 3,2 м;
- сборные элементы прямоугольных камер с футеровкой ЭКОВЭЛЛ размером 1,8×1,8 м; 2,6×2,6 м;
- сборные элементы резервуаров с футеровкой ЭКОВЭЛЛ по техническому заданию заказчика;
- плиты облицовочные стеновые с футеровкой ЭКОВЭЛЛ размером 1,8×1,8×0,04 м;
- изделия из железобетона с футеровкой ЭКОВЭЛЛ по индивидуальным чертежам заказчика.



В дополнение к основной продукции выпускаются спусковые скобы в полимерной оболочке, специальные дюбели fixfix, прутки и экструдеры для сварки полимерных листов.

Итогом нескольких лет поисковой и практической работы стали стандартные и уникальные решения для строительства сетей водоснабжения и канализации с высокими техническими характеристиками, повышенной долговечностью и оптимальной стоимостью.

Так, полимербетонные канализационные колодцы – самая востребованная продукция компании «ГИС» – сочетают высокую прочность и массивность железобетона с коррозионной стойкостью полимерного материала. Кроме того, для железобетонных изделий разработана обширная нормативно-техническая документация, этот материал привычен для проектировщиков.

Синергетический эффект сочетания железобетона и полимерной защитной оболочки дает следующие преимущества ПБК ЭКОВЭЛЛ:

- возможность строить емкости объемом более 150 м³;
- высокая сейсмоустойчивость без дополнительного усиления;
- высокая коррозионная и электрохимическая стойкость;
- герметичность;
- не требуется расчета на всплытие и пригруз;
- возможность строительства в обводненных грунтах без дополнительных мероприятий;
- возможность врезки труб по месту;
- ремонтпригодность при отрицательной температуре.

Как многие инновации, ПБК ЭКОВЭЛЛ входили в практику строительства с трудом. Специалистам компании «ГИС» пришлось приложить много усилий, чтобы доказать высокую эффективность и стратегическую выгоду применения инновационных технических решений. Часто заказчик при выборе инженерного решения руководствуется единственным критерием – ценой изделия и стоимостью монтажных работ. Однако при рассмотрении жизненного цикла финансовые затраты на ПБК ЭКОВЭЛЛ окупаются сторицей. И что немаловажно в условиях города, полимербетонные конструкции гарантируют безотказность работы сетей, длительные межремонтные периоды и надежность эксплуатации.

Первыми объектами, где были применены ПБК ЭКОВЭЛЛ, стали стадион «Петровский», жилые комплексы ведущих застройщиков Санкт-Петербурга. Разработанные компанией «ГИС» материалы для проектирования прошли согласования в ведущих проектных институтах и ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга». В настоящее время практически все новое строительство инженерных сетей водоснабжения и канализации в Северной столице ведется с применением ПБК ЭКОВЭЛЛ.

Представительство компании «ГИС» уже работает в Новосибирске.

Открыт офис в Москве. Создано производство ПБК ЭКОВЭЛЛ в Крыму.

Специалисты компании «ГИС» разрабатывают проектные решения резервуаров и канализационных насосных станций, осуществляют шеф-монтаж ПБК и экструзионную сварку ПЭ и ПБК, проводят санацию существующих строительных конструкций из железобетона анкерными панелями ЭКОВЭЛЛ.

Так шаг за шагом, на каждом объекте доказывая экономическую эффективность и технические преимущества инновационных инженерных решений, компания «ГИС» вносит свой вклад в создание комфортной и безопасной городской среды.



www.gisspb.ru

УДК 691.3:539.2

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-11-20>

Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru);
Вит ЧЕРНИ², д-р-инж. (cerny.v@fse.vutbr.cz);
И.А. ПУДОВ¹, канд. техн. наук (pudovia@ya.ru),
И.С. ПОЛЯНСКИХ¹, канд. техн. наук (irina_maeva@mail.ru),
З.С. САИДОВА¹, инженер (аспирант) (zarinsaidova@mail.ru),
Е.В. БЕГУНОВА¹, инженер (аспирант) (Ekb.18@mail.ru),
С.Н. СЕМЁНОВА¹, инженер (аспирант) (semionovasvetlana@mail.ru)

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

² Технический университет Брно, факультет гражданского строительства (Veveří 95, CZ-6S1200 Брно, Чехия)

Свойства цементных матриц с повышенной электропроводностью

Модификация силикатных композитов является актуальной задачей в строительном материаловедении, в частности придание материалам электропроводящих свойств через введение в матрицу токопроводящих функциональных добавок. Были получены образцы электропроводящих бетонов и исследованы их механические свойства, электропроводность, а также изучена микроструктура с проведением рентгеновского микроанализа. В качестве добавок выступают электропроводящие никель/углеродные (Ni/C) наноструктуры и диспергированные хризотилловые нановолокна в сочетании с раствором азотнокислого кальция (НК). Описываются методы изготовления и функционализации добавок перед введением их в цементную матрицу. В результате введения Ni/C нанодобавки отмечается повышение прочностных свойств модифицированного композита и уменьшение электрического сопротивления. Достигнутые эффекты объясняются структурными изменениями в цементной матрице композита. Рентгеновский микроанализ указывает на формирование новых структур в модифицированной цементной матрице. Однако электропроводность композита с Ni/C дисперсиями не проявляет стабильности и уменьшается со временем. При исследовании второго типа добавок в цементную матрицу совместно с хризотилловыми нановолокнами вводится раствор НК с предварительным приготвлением ультрадисперсной суспензии, которые позволяют стабилизировать значения удельного электрического сопротивления в процессе твердения цементного камня. Предполагается, что совместное введение Ni/C нанокompозитов с раствором химических солей также позволит стабилизировать значения удельного электрического сопротивления.

Ключевые слова: силикатные композиты, металл/углеродные нанокompозиты, хризотилловые нановолокна, электропроводность, азотнокислый кальций, прочность, рентгеновский микроанализ.

Для цитирования: Яковлев Г.И., Черни В., Пудов И.А., Полянских И.С., Саидова З.С., Бегунова Е.В., Семёнова С.Н. Свойства цементных матриц с повышенной электропроводностью // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 11–20.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-11-20>

G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru); Vit ČERNÝ², Dr.-Engineer (cerny.v@fse.vutbr.cz);

I.A. PUDOV¹, Candidate of Sciences (Engineering) (pudovia@ya.ru), I.S. POLYANSKIKH¹, Candidate of Sciences (Engineering) (irina_maeva@mail.ru),

Z.S. SAIDOVA¹, Engineer (zarinsaidova@mail.ru), S.N. SEMYONOVA¹, Engineer (post-graduate student) (semionovasvetlana@mail.ru),

E.V. BEGUNOVA¹, Engineer (postgraduate student) (Ekb.18@mail.ru)

¹ Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

² Faculty of Civil Engineering, Brno University of Technology (Veveří 331/95, 602 00 Brno, Czech Republic)

Properties of Cement Matrices with Increased Electrical Conductivity

The modification of silicate composites is an urgent task in building materials science. There is a growing demand on the market for the materials with peculiar properties, suitable for operation in specific conditions. Examples of such materials can be those that have electrically conductive properties, which can be obtained through the addition of conductive functional additives. In this research, the composition of an electrically conductive concrete was developed and its mechanical properties, electrical conductivity, and the microstructure were studied. X-ray microanalysis was also carried out in order to study the chemical composition of the hydration products and modifying additives in the hardened matrix. The additives that were used for the modification of the composition included electrically conductive nickel/carbon nanostructures and dispersed chrysotile nanofibers in combination with a solution of calcium nitrate. Methods for the manufacture and functionalization of additives before their introduction into the cement matrix are described. As a result of the Ni/C nanocomposite introduction, an increase in the strength characteristics and a decrease in electrical resistance of the modified composite are noted, which are due to structural changes in the cement matrix. X-ray microanalysis indicated the formation of new structures in the modified cement matrix. However, the electrical conductivity of the composite with Ni/C dispersions does not show stability and decreases with time. The second part of the research shows the results of the cement matrix modification with a calcium nitrate solution added into the composition together with chrysotile nanofibers. In this case, an ultrafine suspension was preliminary prepared, which made it possible to stabilize the electrical resistivity values during the hardening of the cement stone. It is assumed that the combined introduction of Ni/C nanocomposites with a solution of chemical salts will also allow the stabilization of the electrical resistivity of the composition during hardening.

Keywords: silicate composites, metal/carbon nanocomposites, chrysotile nanofibers, electrical conductivity, calcium nitrate, strength, X-ray microanalysis.

For citation: Yakovlev G.I., Vit Černý, Pudov I.A., Polyanskikh I.S., Saidova Z.S., Begunova E.V., Semenova S.N. Properties of cement matrices with increased electrical conductivity. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 11–20. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-11-20>

Силикатные композиты известны как самые выгодные материалы в строительном производстве в соответствии с их характеристиками, такими как механические свойства, долговечность, экономическая эффективность. В то же время для повышения конкурентоспособности в условиях открытого рынка, силикатные композиты должны приобретать дополнительные специальные функциональные возможности, например электропроводность вяжущей матрицы в составе композита, что позволит использовать их, к примеру: в качестве электрического противообледенительного защитного покрытия; в качестве проводящего компонента в составе контура заземления или системы катодной защиты; при создании электромагнитного экранирующего эффекта для защиты от техногенного излучения [1, 2].

Значительная роль при этом отводится функциональному токопроводящему наполнителю, который можно использовать для придания цементному композиту свойства высокой электрической проводимости. Входящие в состав силикатного композита функциональные наполнители также могут улучшить физико-механические свойства материалов: долговечность, водонепроницаемость и морозостойкость [3, 4].

При этом на электропроводность силикатных композиций может влиять значительное число факторов, таких как плотность упаковки структуры композиции, минералогический состав вяжущей матрицы и морфология новообразований [5–7], генезис используемых функциональных наполнителей и степень их дисперсности. Для достаточной электрической проводимости прежде всего необходимо обеспечить максимальную плотность структуры с одновременным наполнением вяжущей матрицы токопроводящими функциональными добавками. Среди известных токопроводящих добавок на основе углерода могут быть выделены металл/углеродные нанокompозиты с интеркалированными в их структуры металлами, такими как железо, никель, медь [8, 9]. При этом они могут оказывать структурирующее влияние на вяжущую матрицу. В работе проведено исследование по модификации цементной матрицы никель/углеродными нанокompозитами.

Металл/углеродные нанокompозиты представляют собой наноструктуру, содержащую частицы металла, стабилизированные в углеродной оболочке и ассоциированные с ней. Углеродная оболочка может быть представлена в виде пленочных структур или же волокон. Частицы металл/углеродных нанокompозитов близки к сферической форме и имеют размеры 15–35 нм. В результате формирования прочного комплекса наночастиц металла и их стабилизации со структурой углеродной фазы химически активные частицы металла стабильны как в воздушной среде, так и при нагреве.

Материалы и методы исследований

В качестве основного вяжущего был использован портландцемент марки ЦЕМ I 32,5 Н. Химический и

Silicate composites are known to be one of the most widely used materials in the construction industry due to their outstanding properties such as high mechanical strength, durability, and cost effectiveness. At the same time, in order to retain its position at the ever growing and developing construction market, silicate composites must acquire additional characteristics. For example, an increase in the electrical conductivity of the binder matrix can allow us to use such materials as conductive components for a grounding and cathodic system, or as a part of an electric heater for melting snow and anti-icing protection. Besides, a technology of this kind would make it possible to protect people and equipment against technogenic radiation by creating an electromagnetic shield [1, 2].

In this case, a functional conductive filler, which can be used to enhance the electrical conductivity of a cement composite, is of a great importance. Sometimes, these functional fillers can also improve the mechanical properties and water resistance of the silicate composites, which positively affects the durability of the material and its resistance to temperature changes [3, 4].

The electrical conductivity of silicate compositions can be associated with the packing density of the material structure, the mineralogical composition of the binder matrix and the morphology of hydration products [5–7]. These parameters can vary widely based on the nature of the applied functional fillers and the level of their fineness. This is why, in order to provide sufficient electrical conductivity, it is necessary to ensure the maximum density of the material structure with the simultaneous filling of the binding matrix with conductive functional additives. Among the most known electrically conductive fillers, carbon-based additives can be distinguished. Other conductive additives can be in the form of metal/carbon structures, in which metals, such as iron, nickel, and copper, are intercalated into the carbon structure [8, 9]. These fillers can have a structuring effect on the binder matrix.

The presented research was conducted with the purpose of studying the structure and properties of the silicate matrix modified with nickel/carbon nanocomposites. Here, metal/carbon nanocomposites are represented by metal particles stabilized in a carbon shell and associated with it. The carbon shell can be in the form of film structures or fibers. Metal particles, which are originally chemically active, in this case are stabilized with a carbon phase, which makes them stable in air and upon heating due to the formation of a strong complex structure. The obtained metal/carbon nanocomposites are close to a spherical shape with the dimensions not exceeding 15–35 nm.

Materials and methods

Portland cement CEM I 42.5 N was used as the main binder. The chemical and mineralogical composition of the clinker is represented by the following minerals, %: tricalcium silicate C_3S –64.6, dicalcium silicate C_2S –10.7, tricalcium aluminate C_3A –7, tetracalciumaluminato-

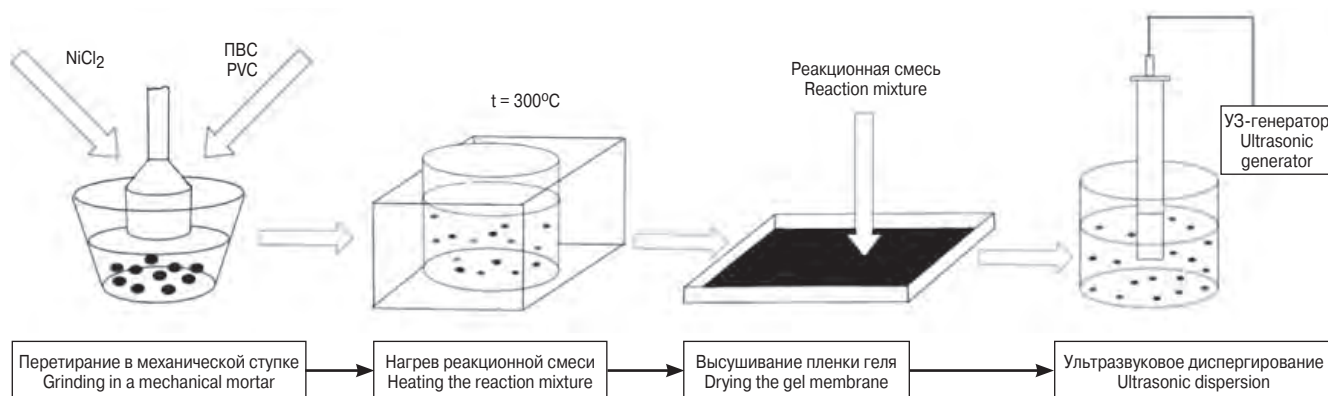


Рис. 1. Схема приготовления никельсодержащих углеродных наноструктур
 Fig. 1. A scheme of nickel-containing carbon nanostructures preparation

минералогический состав клинкера представлен следующими минералами, %: трехкальциевый силикат C_3S – 64,6; двухкальциевый силикат C_2S – 10,7; трехкальциевый алюминат C_3A – 7; четырехкальциевый алюмоферрит C_4AF – 14,7; MgO – 1,4. В качестве мелкого заполнителя был использован стандартный полифракционный кварцевый песок, соответствующий ГОСТ 6139–2020 «Песок для испытаний цемента. Технические условия» и EN 196-1.

Никель/углеродные нанокompозиты, применяемые в исследовании, приготовлены на основе органического соединения в виде поливинилового спирта (ПВС) в присутствии солей металлов (хлорид никеля $NiCl_2$) при температуре до $300^\circ C$. Подробное описание метода синтеза металлсодержащих углеродных наноструктур изложено в патенте [10]. Упрощенная схема приготовления металлсодержащих углеродных наноструктур приведена на рис. 1.

Реакционную смесь готовили механическим растиранием порошковых компонентов или смешиванием их водных растворов с последующим нагревом и высушиванием смеси до получения гелевой пленки. Высушенная смесь подвергалась кратковременному механическому истиранию в течение 5 мин, после чего полученный порошок добавлялся в лобоконцентрированный водный раствор пластификатора (С-3) и подвергался ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Такое время обработки является оптимальным и соотносится с аналогичными исследованиями [11]. При более длительной обработке суспензии частицы нанокompозита коагулируют, образуя крупные агрегаты. Увеличение времени ультразвукового воздействия приводит к резкому падению соотношений интенсивности пиков в ИК-спектрах для соответствующих групп молекулярных соединений суспензии, что может быть объяснено только нарушением фазовой когерентности с разрушением образованных при поляризации мезосистем [12, 13].

В ходе экспериментальной работы были изготовлены образцы из цементного раствора состава 1:3 (цемент:песок) в виде призм с размерами

ferrite C_4AF –14.7, MgO –1.4. Chemical and mineralogical compositions of cement have been confirmed by manufacturer’s product bulletin provided by Eurocement Group. Polyfractional natural quartz sand conforming to EN 196-1 was used as fine aggregate. The sand grains were predominantly rounded. The silica dioxide amount in sand was more than 98%.

Nickel/carbon nanocomposites used in the experiments were prepared on the basis of an organic compound in the presence of metal salts at temperatures up to $300^\circ C$. The scheme for the preparation of metal-containing carbon nanostructures is shown in Fig. 1.

Polyvinyl alcohol (PVA) and nickel chloride $NiCl_2$ were used as organic compounds. The reaction mixture was prepared by mechanical grinding of solid components or mixing their aqueous solutions, followed by drying the mixture to obtain a gel film. A detailed description of the method for the synthesis of metal-containing carbon nanostructures is presented in the patent [10]. In the course of the suspension preparation, the nickel particles intercalated into the carbon structure were mechanically ground for 5 min in a small amount of a plasticizer. Later, they were exposed to ultrasonic treatment, duration of which was set to be 30 minutes in accordance with similar studies [11]. It should be noted that a longer treatment of the suspension forced the particles of the nanocomposite to coagulate, forming large aggregates. Besides, an increase in the time of ultrasonic exposure lead to a sharp drop in the ratio of the intensity of peaks in the IR spectra for the corresponding groups in suspension molecules. This can be explained only by the violation of phase coherence with the destruction of mesosystems formed during polarization [12, 13].

In the course of the experimental work, beam samples with dimensions of $40 \times 40 \times 160$ mm were prepared. The cement to sand ratio was equal to 1:3. A suspension of nickel/carbon nanoparticles in an aqueous solution of superplasticizer C-3 was used as a modifying additive.

Nanodispersed additives of natural origin, primarily $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ chrysotile nanotubes [14], obtained through disintegration of the bundles of short-fiber chrysotile, have a mineralogical composition similar to mineral binders. The structure of chrysotile nanotubes

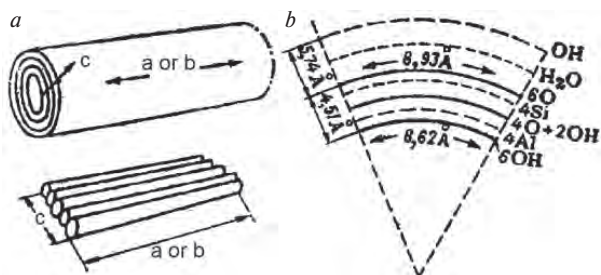


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая структуру хризотилowych нановолокон [14]: *a* – полая структура; *b* – сечение нановолокна

Fig. 2. A scheme illustrating the tubular shape of chrysotile fibers [14]: *a* – tubular shape; *b* – cross-section of the tube



Рис. 3. Определение электропроводности образцов с помощью измерителя-иммитанса E7-20

Fig. 3. Determination of electrical conductivity of the samples using the E7-20 immitance meter

40×40×160 мм с добавлением суспензии никель/углеродной дисперсии в водном растворе суперпластификатора С-3.

В качестве модификатора цементной матрицы были использованы минеральные добавки природного происхождения, в первую очередь ультратонкие волокна гидросиликатов магния $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ [14], полученные в процессе диспергирования хризотилсодержащей породы в кавитационном диспергаторе. Минералогический состав хризотила сопоставим с составом минерального вяжущего, а полая структура нановолокон (рис. 2) позволяет заполнить их концентрированным раствором электропроводящей химической соли в процессе обработки суспензии. Подобный подход не только влияет на повышение механической прочности композита, но также может выступать в качестве противоморозной добавки.

Анализ микроstructures образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

Анализ микроstructures хризотилowych волокон проведен в исследовательском центре AdMAS Технического университета г. Брно на растровом электронном микроскопе MIRA3 TESCAN.

Фактическое электрическое сопротивление образцов определялось с помощью измерителя-иммитанса МНИПИ E7-20 (рис. 3) и пересчитывалось в более универсальный параметр удельного электрического сопротивления.

Принцип действия прибора основан на методе вольтметра-амперметра. Напряжение рабочей частоты от генератора подается через измеряемый объект на преобразователь, формирующий два синусоидальных сигнала (пропорционально току, протекающему через объект, и пропорционально напряжению на объекте). Напряжения преобразуются в цифровую форму.

Результаты и обсуждение

Результаты механических испытаний на 7-е сут твердения об-

(Fig. 2) has cavities, which can be filled with concentrated solutions of electrically conductive chemical salts during the process of dispersion preparation, based on the cavitation effect. These salts can work as both hardening activators and antifrost additives.

The analysis of the microstructure of the samples was conducted using scanning electron microscope ThermoFisher Scientific Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

The analysis of the microstructure of chrysotile fibers was carried out using a MIRA3 TESCAN scanning electron microscope in AdMAS research center of the Technical University of Brno.

The MNPII E7-20 device was used to determine changes in the electrical conductivity of layers and resistivity (Fig. 3). The operating principle of the device is based on the voltmeter-ammeter method. The voltage of the operating frequency from the generator is feedthrough the measured object to the converter that forms two sinusoidal voltages (proportional to the current flowing through the object and proportional to the voltage on the object). Voltages are converted into digital form.

Results and discussion

The results of mechanical tests at the age of 7 days of hardening of samples containing various amounts of metal/carbon particles are shown in Table. As can be seen, the optimal content of nickel/carbon particles in the

Результаты механических испытаний образцов в возрасте 7 сут
Results of mechanical tests of samples at the age of 7 days

Состав Additive content	$R_{изг}$, МПа R_{flex} , МПа	$R_{сж}$, МПа R_{comp} , МПа
Состав без добавок (контрольный) Content without additives (control sample)	1,52	16,7
Состав с пластификатором С-3 Content with superplasticizer C-3	2,16	21,6
C-3 + 0,0001% Ni/C	1,73	15,8
C-3 + 0,0005% Ni/C	2,12	23,3
C-3 + 0,001% Ni/C	2,92	21,2
C-3 + 0,005% Ni/C	3,01	23
C-3 + 0,01% Ni/C	2,72	27,5
C-3 + 0,02% Ni/C	2,81	28,3
C-3 + 0,03% Ni/C	2,6	23,4

разцов, содержащих различные количества металл/углеродных частиц, приведены в таблице. Как видно, оптимальным содержанием никель/углеродных частиц в структуре цементной системы является диапазон от 0,01 до 0,02% в массовом отношении от количества вяжущего. Прирост прочности при этом составляет 69% при сжатии и 84% на растяжение при изгибе.

Минимальное удельное электрическое сопротивление также было получено на образцах, содержащих никель/углеродные частицы в вышеуказанном диапазоне; удельное сопротивление при этом составило в среднем 4,7 кОм·см при значении контрольного образца 14,1 кОм·см (без нанокompозита).

Предполагается, что такая разница в электропроводности связана с меньшей степенью плотности упаковки структуры цементной матрицы без никель/углеродных нанокompозитов вследствие формирования при кристаллизации более крупных агломератов, не проводящих электрический ток, а также отсутствия токопроводящих добавок, способных обеспечить перенос электрического заряда между кристаллитами. Введение в состав цементной матрицы никель/углеродных нанокompозитов способствует формированию гелевых структур, представленных на рис. 4, а, которые хорошо удерживают в гелевых порах водные растворы и снижают электрическое сопротивление матрицы. Как видно из рис. 4, б, гелевые структуры соприкасаются друг с другом, обеспечивая передачу электрического тока во всем объеме вяжущей матрицы. Таким образом, улучшение электропроводящих свойств материала может быть обосновано процессом структурного формирования каркаса матрицы, который постепенно заполняется гидросиликатами кальция тоберморитового ряда. Одновременно с этим обеспечивается прирост прочности цементной матрицы.

Для подтверждения состава новообразований проведен рентгеновский микроанализ (энергодисперсионный анализ) гелевых структур в составе цементной матрицы, допированной металл/углеродными нанокompозитами. На спектре рентгеновского микроанализа (рис. 5, а) отмечено наличие атомов кальция Са, кремния Si, кислорода О, которые формируют тоберморитовые гели. Наряду с перечисленными атомами отмечен углерод С и имеются линии, соответствующие никелю, которые являются составляющими никель/углеродных нанокompозитов.

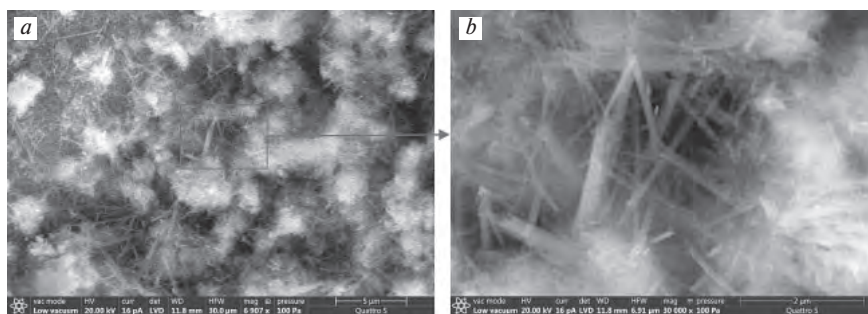


Рис. 4. Микроструктура цементной матрицы, модифицированной никель/углеродными нанокompозитами: а – общий вид с центрами кристаллизации; б – фрагмент матрицы при увеличении 30000×

Fig. 4. Microstructure of a cement matrix modified with nickel/carbon nanocomposites: a – general view with crystallization centers; b – a fragment of the matrix at 30000-fold magnification

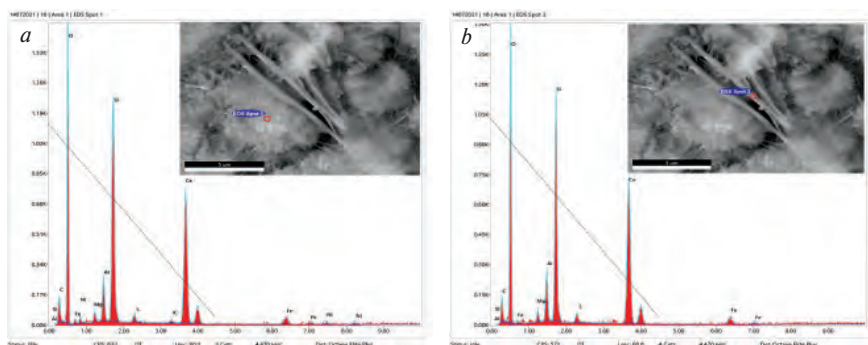


Рис. 5. Рентгеновский микроанализ новообразований с центрами кристаллизации, включающими никель/углеродный нанокompозит (а), и вторичных кристаллогидратов на основе гидросиликатов кальция в цементной матрице с никель/углеродными нанокompозитами (б)

Fig. 5. X-ray microanalysis of hydration products formed around crystallization centers including embedded nickel/carbon nanocomposites (a), of secondary crystalline structures based on calcium silicate hydrates in a cement matrix with nickel/carbon nanocomposites (b)

structure of the cement system is a range from 0.01 to 0.02% in mass ratio of the amount of binder. The strength gain in this case is 69% for compression and 84% for tensile bending.

The minimum electrical resistivity was also obtained on samples containing nickel/carbon particles in the above range: the resistivity averaged 4.7 kΩ·cm, with a control sample value of 14.1 kΩ·cm (without nanocomposite).

It is assumed that such difference in conductive properties of the material is associated with the high porosity of the structure of the non-modified cement matrix (without nickel/carbon nanocomposites). In the case of the reference composition, the lower electrical conductivity is mainly caused by the matrix crystallization mode, characterized by the formation of large crystals that do not conduct electric current and the absence of conductive additives that provide its transfer between crystallites. The introduction of nickel/carbon nanocomposites into the composition of the cement matrix leads to the formation of gel structures such as those represented on Fig. 4, а, which retain aqueous solutions in the gel pores, thus contributing to a decrease in the electrical resistance of the matrix.

As can be seen from Fig. 4, б, that gel structures create an interconnected structure, which is capable of transferring electric current through the volume of the

Наличие атомов алюминия Al и серы S связано с формированием на начальных этапах гидратации портландцемента гидросульфоалюминатов кальция.

Рентгеновский микроанализ крупных кристаллов, пронизывающих структуру цементной матрицы (рис. 5, b), подтверждает переход гелевых структур во вторичные кристаллогидраты на основе гидросиликатов кальция, которые с увеличением возраста силикатной композиции начинают преобладать в составе цементного камня, но при этом вследствие отсутствия в них гелевых пор имеют значительное электрическое сопротивление. Таким образом, с повышением возраста цементного камня его электрическая проводимость снижается, что подтверждается исследованиями, приведенными в работах [15–17].

С целью стабилизации электропроводности в процессе твердения цементного камня было предложено использовать процессы ионной проводимости за счет введения в состав силикатных композиций растворов химических солей. В работе [18] моделированием с использованием методов молекулярной динамики изучено движение и распределение ионов в цементной матрице.

Отмечено влияние размера пор, степени их насыщения, числа изгибов пор геля на динамические свойства и распределение ионов.

Для практической реализации этого метода в данной работе проведен анализ изменения электропроводности с использованием раствора азотнокислого кальция, при этом в качестве структурирующей добавки были использованы мелкодисперсные сорта хризотилево-волокон, производства горнодобывающего предприятия ПАО «УралАсбест». Использование асбестовых волокон имитировало наличие в цементной матрице структурирующих ультрадисперсных добавок с размерами, сопоставимыми с никель/углеродными наноконкомпозитами, и в то же время исключало их влияние на электропроводность. Известно, что изделия с использованием асбестоцементных композиций широко применяются в качестве электроизоляционных материалов, так как асбестовые волокна, распределяясь в цементной матрице, не только улучшают механические показатели асбестоцементных листов, но и повышают их электроизоляционные свойства. В то же время асбестовые волокна (рис. 6, a) недостаточно дезинтегриру-

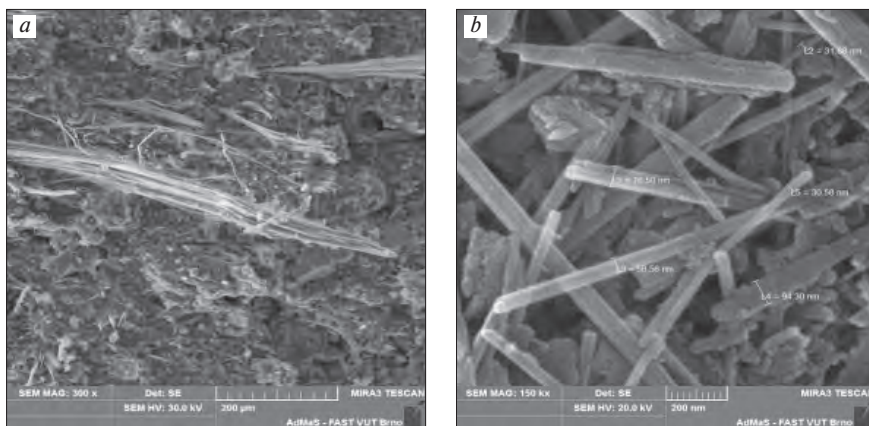


Рис. 6. Структура асбестоцементной композиции в традиционном изделии для устройства кровельного покрытия (a); микроструктура водной суспензии асбеста после обработки в кавитационном диспергаторе (b)

Fig. 6. The structure of the asbestos-cement composition in a traditional roofing sheet (a), the microstructure of an aqueous suspension of asbestos after treatment in a cavitation disperser (b)

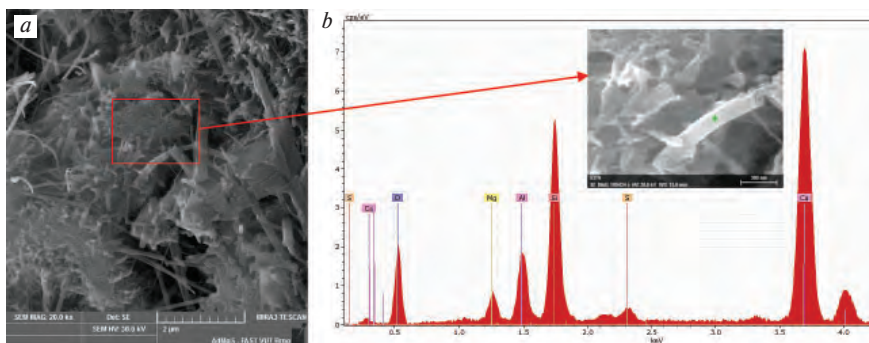


Рис. 7. Микроструктура цементной матрицы, модифицированной суспензией хризотилево-волокон при увеличении 20000× (a); фрагмент микроструктуры и спектр рентгеновского микроанализа хризотилево-волокна, расположенного в структуре цементной матрицы (b)

Fig. 7. Microstructure of a cement matrix modified with a suspension of chrysotile nanofibers at 20,000-fold magnification (a), a fragment of the microstructure and an X-ray microanalysis spectrum of chrysotile fiber located in the structure of a cement matrix (b)

matrix. Thus, the process of the matrix framework development, which is gradually filled with calcium silicate hydrates of tobermorite type, can determine the improved electrical characteristics of the composite. There is an associated increase in the strength of the cement matrix due to the creation of a dense network of hydration products.

To identify the composition of the hydration products, an X-ray microanalysis (energy dispersive analysis) of gel structures in the composition of a cement matrix modified with metal/carbon nanocomposites was carried out. The X-ray microanalysis spectrum (Fig. 5) shows the presence of calcium (Ca), silicon (Si) and oxygen (O) atoms, which form tobermorite gels. Besides, lines corresponding to carbon (C) atoms were noted, as well as the ones characteristic of nickel (Ni). Both elements evidence for the presence of nickel/carbon nanocomposites in the tested area. The presence of aluminum (Al) and sulfur (S) atoms is associated with the formation of calcium hydrosulfoaluminates at the initial stages of Portland cement hydration.

X-ray microanalysis of large crystals penetrating the structure of the cement matrix (Fig. 5, b) confirms the

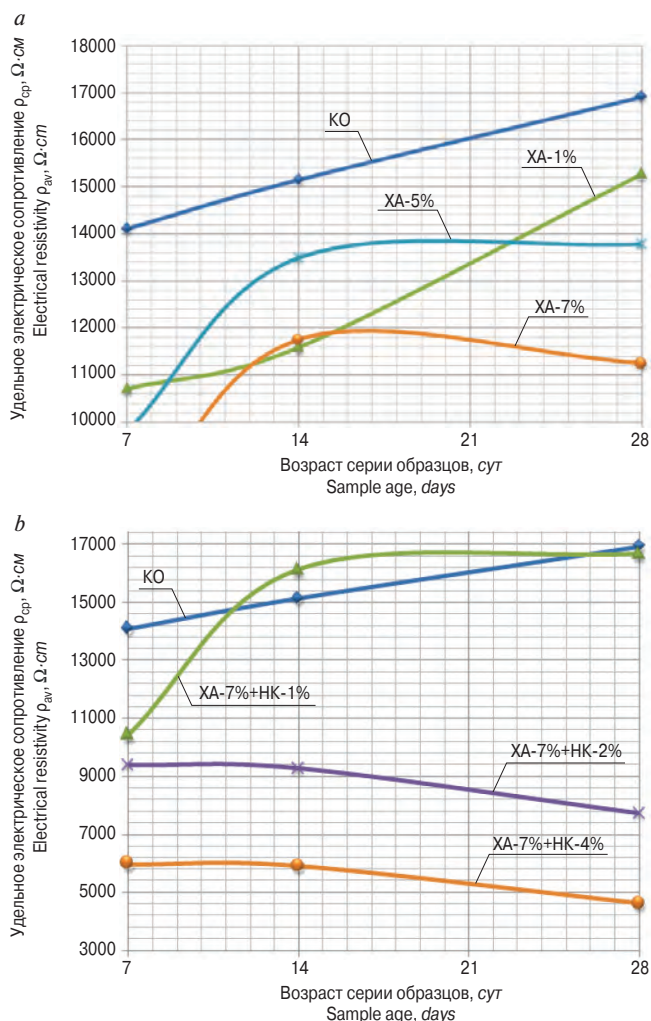


Рис. 8. Изменение электропроводности силикатного композита в процессе твердения с добавлением хризотиловой суспензии: *a* – без азотнокислого кальция; *b* – с использованием раствора азотнокислого кальция разной концентрации

Fig. 8. Change in the electrical conductivity of the silicate composite during hardening with the addition of chrysotile suspension: *a* – without calcium nitrate; *b* – using a solution of calcium nitrate of various concentrations

ются вдоль волокон в традиционно используемых для распушки голлендерах и не являются структурирующими для цементной матрицы добавками.

Для обеспечения ионной проводимости изготавливалась суспензия хризотильных волокон в 3%-м растворе азотнокислого кальция. Приготовление суспензии с содержанием 30% хризотилового волокна осуществлялось в кавитационном диспергаторе, устройство которого представлено в патенте [19], с обработкой в течение 20 мин. В процессе диспергирования полости хризотильных нанотрубок наполнялись раствором азотнокислого кальция, что переводило их в электропроводный компонент добавки. Вследствие высокой дисперсности (рис. 6, *b*) и химического сродства хризотильных волокон с цементной матрицей ожидалось также их структурирующее воздействие при гидратации портландцемента.

Модификация цементной матрицы суспензией хризотильных нановолокон приводит к изменению

transition of gel structures into secondary crystalline hydrates based on calcium silicate hydrates C–S–H. With an increase in the age of the silicate composition, calcium silicate hydrates begin to prevail in the composition of the cement stone, however, due to the absence of gel pores in their structure, C–S–H have significant electrical resistance. Thus, in the course of the cement matrix hydration, its electrical conductivity decreases, which is repeatedly confirmed by the studies presented in [15–17].

In order to prevent a decrease in the electrical conductivity of the cement stone during hardening, it was suggested to use the principle of ionic conductivity, which was implemented by modifying silicate compositions with the solutions of chemical salts. The study [18] describes the movement and distribution of ions in a cement matrix, analyzed with the help of molecular dynamics modeling methods. The dynamic properties and distribution of ions in the composition were studied with respect to the gel pore size, the degree of their saturation, and the number of the pore bends.

In this research, the practical implementation of the ionic conductivity principle was achieved by modifying a silicate matrix with a solution of calcium nitrate together with a structuring additive, represented by chrysotile asbestos fibers (UralAsbest mining enterprise) of the 7th grade, which are poorly demanded in industry. Analyzed were the changes in the electrical conductivity of the compositions. The use of asbestos fibers imitated the presence of structuring ultradispersed additives with sizes comparable to nickel/carbon nanocomposites in the cement matrix, while at the same time excluding their effect on electrical conductivity.

It is known that products based on asbestos-cement compositions are widely used as electrical insulating materials, since asbestos fibers, being distributed in a cement matrix, not only improve the mechanical properties of asbestos-cement sheets, but also increase their insulating properties. At the same time, traditional technologies for the disintegration of asbestos fibers (Fig. 6, *a*) using holenders do not provide sufficient level of additive fineness, therefore, such fibers cannot work as structural additives in the cement matrix.

To ensure ionic conductivity, a suspension of chrysotile fibers was mixed with a 3% solution of calcium nitrate. After this, the suspension containing 30% chrysotile fiber of grade 7 was treated in a cavitation disperser described in the patent [19] for 20 minutes. In the process of dispersion, the cavities of chrysotile nanotubes were filled with a solution of calcium nitrate due to the ultrasound impact, which converted them into electrically conductive components of the additive. It was expected that during the hydration of Portland cement chrysotile fibers would have a structuring effect on the cement matrix due to their high dispersion (Fig. 6, *b*) and the ability of to interact chemically with the matrix.

The modification of the cement matrix with a suspension of chrysotile nanofibers lead to a change in the mechanism of hydration products formation with the develop-

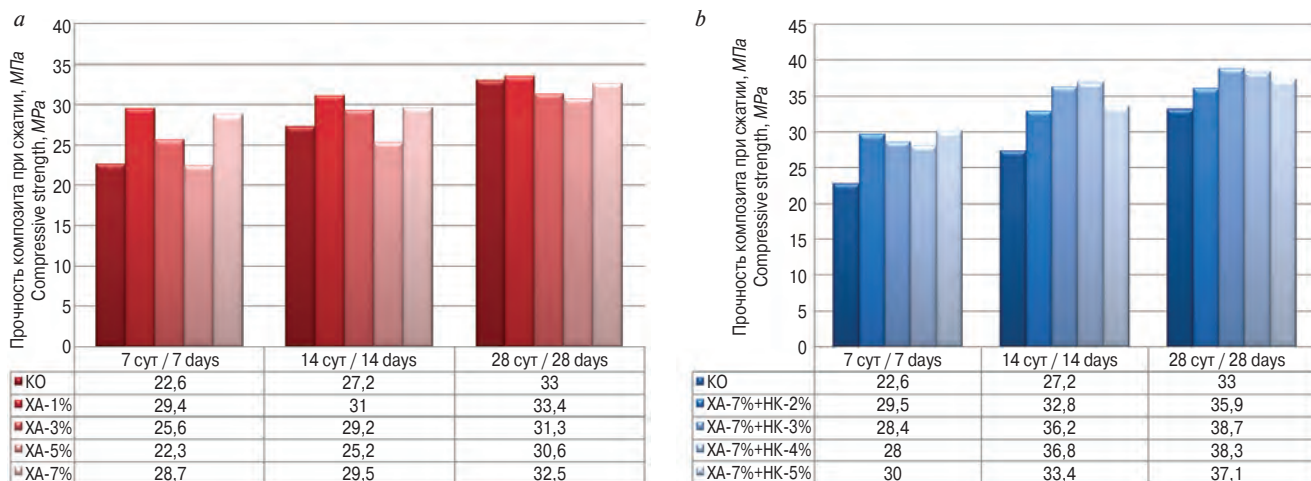


Рис. 9. Изменение прочности при сжатии $R_{сж}$ силикатного композита в процессе твердения с добавлением хризотиловой суспензии: а – без азотнокислого кальция; б – с использованием раствора азотнокислого кальция разной концентрации

Fig. 9. An increase in the strength characteristics during hardening of the silicate composite with the addition of chrysotile suspension: a – without calcium nitrate; b – using a solution of calcium nitrate of various concentrations

механизма формирования продуктов гидратации с формированием более плотного каркаса, представленного пластинчатыми и волокнистыми новообразованиями (рис. 7, а). Рентгеновский микроанализ цементной матрицы (рис. 7, б) показал, что в химическом составе наряду с атомами кремния и кальция, входящими в состав гидросиликатов кальция, присутствуют магний и алюминий, характерные для хризотилых волокон.

В процессе гидратации цементная матрица заполняется плотными и прочными новообразованиями, объем которых напрямую зависит от количества и качества распределения хризотилых волокон в объеме композита. При этом необходимо отметить структурные изменения продуктов гидратации и характер их формирования, обеспечивающие в конечном итоге повышение эксплуатационных характеристик материала.

Результаты испытаний композиций на электропроводность с использованием суспензии 30% концентрации хризотилых волокон, диспергированных в растворе азотнокислого кальция (НК), приведены в графиках на рис. 8.

Как видно из представленных графиков, в процессе твердения цементной матрицы дополнительное введение суспензии хризотилых волокон совместно с раствором азотнокислого кальция способствует значительному снижению удельного электрического сопротивления (рис. 8, б). При этом оптимальная концентрация раствора нитрата кальция для улучшения свойств электропроводности силикатных композиций составляет от 2 до 4%.

Ранее было установлено [20], что введение суспензии хризотилых волокон способствует увеличению потенциала роста прочности при сжатии во времени за счет структурирования цементной матрицы (рис. 9, а), дополнительное введение в состав суспензии раствора азотнокислого кальция ускоряет динамику набора прочности (рис. 9, б).

ment of a denser framework, represented by lamellar and fibrous hydrates (Fig. 7, a).

X-ray microanalysis of the modified composite (Fig. 7, b) showed that the chemical composition of the matrix, along with the silicon and calcium atoms that are part of the calcium silicate hydrates, contained magnesium and aluminum, which are characteristic of chrysotile fibers.

In the process of hydration, the cement matrix was filled with dense and strong hydration products, the volume of which directly depended on the quantity of chrysotile fibers and the quality of their distribution in the composite. Ultimately, the described structural changes of hydration products and the nature of their formation ensured an increase in the operational characteristics of the material.

The MNIPI E7-20 emittance meter was used to determine changes in the electrical conductivity of the samples. The electrical conductivity of the compositions modified with a 30% suspension of chrysotile fibers dispersed in a solution of calcium nitrate are shown in the graphs (Fig. 8).

As can be seen from the graphs presented, in the process of the cement hydration the electrical resistance of the matrix modified with chrysotile fibers suspension increased monotonically (Fig. 8, a). When chrysotile suspension was added to the cement matrix together with the NC solution, a decrease in the electrical conductivity resistance was achieved (Fig. 8, b). However, a further increase in the concentration of the NC solution was responsible for an improvement in the electrical conductivity of the silicate compositions.

It was previously established [20] that chrysotile suspension addition influences the formation of the cement matrix structure, while also increasing its compressive strength with time (Fig. 9, a). The addition of calcium nitrate solution to the chrysotile suspension provided an additional increase in strength of the composition (Fig. 9, b).

Полученные результаты эксперимента по использованию ионной проводимости на основе нитрата кальция позволяют прогнозировать дальнейшее устойчивое снижение удельного электрического сопротивления силикатных композитов при добавлении их совместно с металл/углеродными нанокompозитами.

The results of the experimental study on the effect of calcium nitrate addition on the ionic conductivity of silicate composites make it possible to predict a further stable decrease in the resistance of the material when calcium nitrate is added into the composition of the cement stone together with metal/carbon nanocomposites.

Список литературы / References

1. Li Z., Ding S., Yu X., B. Han, J. Ou. Multifunctional cementitious composites modified with nano titanium dioxide: a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. Vol. 111, pp. 115–137. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.05.019.
2. You I., Yoo D.-Y., Kim S., Kim M.-J., Zi G. Electrical and self-sensing properties of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete with carbon nanotubes. *Sensors*. 2017. Vol. 17, pp. 2481. DOI: 10.3390/s17112481
3. Baránek Š., Černý V., Yakovlev G., Drochytka R. Silicate conductive composites with graphite-based fillers. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2021. 1209. DOI: 10.1088/1757-899X/1209/1/012035
4. Ramezani M., Dehghani A., Sherif M.-M. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: A comprehensive review. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 315. 125100. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.125100
5. Wang J., Yin J., Kong X. Influences of PCE superplasticizers with varied architectures on the formation and morphology of calcium hydroxide crystals. *Cement and Concrete Research*. 2022. Vol. 152. 106670. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106670
6. Yakovlev G.I., Drochytka R., Skripiunas G., Urkhanova L., Polyanskikh I., Pudov I., Karpova E., Saidova Z., Ali E.M.M. Elrefai. Effect of ultrafine additives on the morphology of cement hydration products. *Crystals*. 2021. Vol. 11. No. 8. 1002. DOI: 10.3390/cryst11081002
7. Yakovlev G., Polyanskikh I., Belykh V., Stepanov V., Smirnova O. Evaluation of changes in structure of modified cement composite using fractal analysis. *Appl. Sci*. 2021. Vol. 11. No. 9. 4139. DOI: 10.3390/app11094139
8. Караваева Н.М., Першин Ю.В., Кодолов В.И. Свойства и высокая реакционная способность металл/углеродных нанокompозитов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2017. № 19. С. 54–56.
8. Karavaeva N.M., Pershin Y.V., Kodolov V.I. Properties and high reactivity of metal/carbon nanocomposites. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2017. No. 19, pp. 54–56. (In Russian).
9. Ахметшина Л.Ф., Кодолов В.И., Терешкин И.П., Коротин А.И. Влияние углеродных металлсодержащих наноструктур на прочностные свойства бетонных композитов // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2010. № 6. С. 35–46. http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_6_2010.pdf
9. Akhmetshina L.F., Kodolov V.I., Tereshkin I.P., Korotin A.I. Influence of carbon metal-containing nanostructures on the strength properties of concrete composites. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific online journal*. 2010. No. 6, pp. 35–46. (In Russian).
10. Патент РФ 2221744. Способ получения металлсодержащих углеродных наноструктур из органического соединения с добавками неорганических солей / Кодолов В.И., Дидик А.А., Волков А.Ю., Волкова Е.Г. Заявл. 08.04.2002. Опубл. 20.01.2004.
10. Patent RF 2221744 *Sposob polucheniya metallsoedineniya s dobavkami neorganicheskikh solej* [Method to produce metal-containing carbon nanostructures from organic compound with additives of inorganic salts]. Kodolov V.I., Didik A.A., Volkov A.Yu., Volkova E.G. Declared 08.04.2002. Published 20.01.2004. (In Russian).
11. Кодолов В.И., Тринеева В.В. Перспективы развития направления самоорганизации наносистем в полимерных матрицах // *Химическая физика и мезоскопия*. 2011. № 3. С. 363–375.
11. Kodolov V.I., Trineeva V.V. Prospects for the development of the direction of self-organization of nanosystems in polymer matrices. *Himicheskaja fizika i mezoskopija*. 2011. No. 3, pp. 363–375. (In Russian).
12. Кодолов В.И., Кодолова-Чухонцева В.В., Першин Ю.В. Возможные причины снижения активности металл/углеродных нанокompозитов и углеродных нанотрубок при подготовке к модификации ими полимерных материалов // *Химическая физика и мезоскопия*. 2020. № 1. С. 16–24.
12. Kodolov V.I., Kodolova-Chukhontseva V.V., Pershin Yu.V. Possible reasons for the decrease in the activity of metal/carbon nanocomposites and carbon nanotubes in preparation for their modification of polymer materials. *Himicheskaja fizika i mezoskopija*. 2020. No. 1, pp. 16–24. (In Russian).
13. Ахметшина Л.Ф. Разработка метода функционализации металл/углеродных нанокompозитов и способов получения суспензий на их основе для модификации композиционных материалов. Дис. ... канд. техн. наук. Пермь, 2011. 180 с.
13. Akhmetshina L.F. Development of a method for functionalization of metal/carbon nanocomposites and methods for obtaining suspensions based on them for modifying composite materials. Diss... Candidate of Sciences (Engineering). Perm. 2011. 180 p. (In Russian).

14. Пенкаля Т.В. Очерки кристаллохимии / Пер. с пол. В.В. Макарского; Под ред. проф. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1974. 496 с.
14. Penkalya T.V. Ocherki kristallohimii [Essays on crystal chemistry. Trans. from Polish Makarenko V.V. Ed. by prof. V.A. Frank-Kamenetsky. Leningrad: Khimiya publishing house. 1974. 496 p.
15. Yakovlev G.I., Černý V., Polyanskikh I.A., Gordina A.F., Pudov I.A., Gumenyuk A.B., Smirnova O.M. The effect of complex modification on the impedance of cement matrices. *Materials*. 2021. No. 3, pp. 557–567. <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/3/557>
16. Yakovlev G.I., Begunova E.V., Drochytka R., Melichar J., Pudov I.A., Saidova Z.S. The influence of activated dispersed additives on electrical conductivity of anhydrite compositions. *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 321, pp. 51–57. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.321.51
17. Černý V., Yakovlev G.I., Drochytka R., Baránek Š., Mészárosová L., Melichar J. and Hermann R. Impact of carbon particle character on the cement-based composite electrical resistivity. *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 24. 7505. DOI:10.3390/ma14247505
18. Zhiyong Liu, Yuncheng Wang, Dong Xu, Chuyue Zang, Yunsheng Zhang, Jinyang Jiang. Multiple ions transport and interaction in calcium silicate hydrate gel nanopores: Effects of saturation and tortuosity. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 283. 122638. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122638
19. Патент РФ RU 2681624С1. *Лабораторная установка для диспергирования текучих эмульсий и суспензий* / Пудов И.А., Яковлев Г.И., Грахов В.П., Шайбадуллина И.В., Первушин Г.Н., Полянских И.С., Гордина А.Ф., Хазеев Д.Р., Карпова Е.А. Заявл. 02.08.2018. Оpubл. 11.03.2019. Бюл. № 8.
19. Patent RF RU 2681624С1. *Laboratornaya ustanovka dlya dispergirovaniya teuchih emul'siy i suspezij* [Laboratory installation for dispersion of fluid emulsions and suspensions]. Pudov I.A., Yakovlev G.I., Grakhov V.P., Shaibadullina I.V., Pervushin G.N., Polyanskikh I.S., Gordina A.F., Khazeev D.R., Karpova E.A. Declared 02.08.2018. Published 11.03.2019. Bulletin No. 8. (In Russian).
20. Saidova Z.S., Yakovlev G.I., Smirnova O.M., Gordina A.F., Kuzmina N. Modification of cement matrix with complex additive based on chrysotyl nanofibers and carbon black. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2021. Vol. 11. No. 15. DOI: 10.3390/app11156943

Г.С. СЛАВЧЕВА, д-р техн. наук (gslavcheva@yandex.ru), Е.А. БРИТВИНА, инженер (sos71@list.ru), М.А. ШВЕДОВА, инженер (marishwedowa@mail.ru), П.Ю. ЮРОВ, инженер (yurov.py@yandex.ru)

Воронежский государственный технический университет (394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84)

Влияние дозировки и гранулометрии наполнителей на показатели экструдированности смесей для 3D-печати

Представлены результаты исследований реологического поведения и пластичности смесей для 3D-печати. Обсуждаются результаты влияния вида, дозировки и гранулометрии наполнителей на реологическое поведение смесей, устойчивость их структуры и пластичность при сдавливании. Исследовались два типа смесей для 3D-печати: «цемент – микронаполнитель – пластификатор – вода», «цемент – мелкий наполнитель – пластификатор – вода». Для исследования реологического поведения и оценки пластичности в экспериментах использовали сдавливающий тест с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с. Установлено, что наилучшей способностью к экструзии обладают смеси, отличающиеся вязкопластическим течением при сдавливании без разрушения структуры. Для данных систем преодоление порога устойчивости и начало пластического течения без трещинообразования соответствуют давлению $F^* \sim 2,5\text{--}4$ кПа, рациональные значения предела текучести $K_i(l)$ составляют 1,5–3,5 кПа. При применении монодисперсных наполнителей смеси для 3D-печати имеют низкую устойчивость структуры к действию нагрузки, для них характерно необратимое разрушение структуры после преодоления порога устойчивости. Применение полидисперсных наполнителей в размерном диапазоне $d=1\text{--}630$ мкм позволяет эффективно регулировать пластичность и устойчивость смесей. Более высокая пластичность и агрегативная устойчивость при действии нагрузки обеспечиваются с применением микронаполнителей аморфной структуры. Смеси для 3D-печати обладают способностью к вязкопластическому течению без разрушения структуры и достаточной структурной прочностью при дозировке микронаполнителей ($d=1\text{--}55$ мкм) до 30%, мелких наполнителей ($d=150\text{--}560$ мкм) – 100–125% от массы цемента.

Ключевые слова: строительная 3D-печать, смеси, пластичность, реологическое поведение, состав.

Для цитирования: Славчева Г.С., Бритвина Е.А., Шведова М.А., Юров П.Ю. Влияние дозировки и гранулометрии наполнителей на показатели экструдированности смесей для 3D-печати // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 21–29.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-21-29>

G.S. SLAVCHEVA, Doctor of Sciences (Engineering) (gslavcheva@yandex.ru), E.A. BRITVINA, Engineer (sos71@list.ru), M.A. SHVEDOVA, Engineer (marishwedowa@mail.ru), P.Y. YUROV, Engineer (yurov.py@yandex.ru)
Voronezh State Technical University (84, 20-letiya Oktyabrya Street, 394006, Voronezh, Russian Federation)

Effect of Filler and Aggregates Dosage and Particle Size Range on the 3D-Printable Mixture Extrudability

The article presents the results of studies of the rheological behaviour and plasticity of 3D-printable mixtures. The results of the influence of the type, dosage, and particle size range fillers, and aggregates on the rheological behaviour of mixtures, the stability of their structure, and plasticity under compression are discussed. Two types of 3D-printable mixtures were investigated “cement – filler – plasticizer – water”, “cement – aggregate – plasticizer – water”. A compression test with a constant strain rate of 5 mm/s was used in the experiments. It was found that the best extrusion ability is possessed by mixtures capable of viscoplastic flow without destruction of the structure. For these systems, overcoming the stability threshold and the onset of plastic flow without cracking corresponds to a pressure of 2.5–4 kPa, rational values of plastic yield value are 1.5–3.5 kPa. When fillers and aggregates with mono-particle size are applied, 3D-printable mixtures have low structural stability to the action of loading, they are characterized by irreversible destruction of the structure after overcoming the stability threshold. Fillers and aggregates with multi-particle size range in their particle size range $d=1\text{--}630$ μm can effectively regulate the plasticity and stability of the structure of 3D-printable mixtures. Higher ductility and aggregate stability under load are achieved when fillers with an amorphous structure are used. 3D-printable mixtures are capable of viscous-plastic flow without destruction of the structure and sufficient structural strength at a dosage of fillers ($d=1\text{--}55$ μm) up to 30% of the cement mass, aggregates ($d=150\text{--}560$ μm) in an amount of 100–125% by weight of cement.

Keywords: 3D-build printing, 3D-printable mixtures, extrusion ability, rheological behaviour, mixture design.

For citation: Slavcheva G.S., Britvina E.A., Shvedova M.A., Yurov P.Y. Effect of filler and aggregates dosage and particle size range on the 3d-printable mixture extrudability. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 21–29. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-21-29>

Эффективность и технологичность безопалубочной строительной 3D-печати зависят от возможности регулирования показателей технологичности смесей на всех стадиях процесса. На основании многочисленных исследований в настоящее время считается однозначно установленным [1–8], что для обеспечения требуемого качества строительных объектов необходимы:

- перекачиваемость (pumpability) для эффективной транспортировки смеси к месту укладки;
- способность к экструзии (extrudability), определяемой пластичностью смеси для формирования бездефектного слоя при печати;

The efficiency and manufacturability of non-formwork construction 3D printing depend on the possibility of adjusting the indicators of the manufacturability of mixtures at all stages of the process. Based on numerous studies, today it is considered unequivocally established [1–8] that to ensure the required quality of construction projects, it is necessary to ensure:

- pumpability for efficient transport of the mixture to the place of laying;
- extrudability for the formation of a defect-free layer during printing and determined by the plasticity of the mixture;

– формоустойчивость (shape stability) для восприятия нагрузки укладываемых выше слоев в процессе беспалубочной послойной укладки и определяемая прочность структуры вязкопластичной смеси.

Очевидно, что в условиях беспалубочной укладки показатели технологичности смесей для 3D-печати существенно отличаются от показателей технологичности традиционных строительных смесей.

Для реализации 3D-печати в строительстве используют две группы смесей: грубодисперсные (размер частиц $d > 100$ мкм) и микродисперсные (размер частиц $d \sim 1-100$ мкм) [9–13]. Согласно положениям классической структурной реологии дисперсных систем [14], такие смеси являются высококонцентрированными гетерогенными дисперсными системами с ближней коагуляцией частиц. Пластичность и прочность структуры таких систем зависят от размера частиц, прочности индивидуальных контактов и концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде, определяющей число контактов в единице объема структуры. Доказано, что критические концентрации частиц дисперсной фазы при образовании коагуляционной структуры и ее упрочнении для каждой пары «дисперсная фаза – дисперсионная среда» зависят от характеристик частиц твердой фазы и свойств жидкости.

Исходя из этого авторами в работах [15, 16] обоснованы структурные факторы управления реологическим

– buildability (shape stability) for the perception of the load of the layers stacked above in the multi-layer casting process and determined by the strength of the fresh paste structure.

Obviously, in conditions of non-formwork laying, the manufacturability indicators of mixes for 3D printing differ significantly from the manufacturability indicators of traditional building mixes.

To implement 3D-printing in construction, two groups of mixtures are used: coarse (particle size $d > 100$ μm) and microdisperse (particle size $d \sim 1-100$ μm) [9–13]. According to the provisions of the classical structural rheology of dispersed systems, such mixtures are highly concentrated heterogeneous disperse systems with close coagulation of particles. The plasticity and strength of the structure of such systems depend on the size of the particles, the strength of individual contacts, and the concentration of the solid phase in the liquid phase, which determines the number of contacts per unit volume of the structure. It is proved that the critical concentrations of dispersed phase particles during the formation of a coagulation structure and its strengthening for each “solid phase – liquid phase” pair depend on the characteristics of the solid phase particles and the properties of the liquid phase.

Proceeding from this, we in works [15, 16] substantiated the structural factors of controlling the rheological behavior of dispersed systems and, accordingly, indicators of

Таблица 1
Table 1

Характеристики составов систем «цемент – микронаполнитель – пластификатор – вода»
Tested cement paste composition and specimen identification “cement – filler – plasticizer – water”

Система Specimen ID	Содержание микронаполнителя (% от массы цемента) Filler/Mass Cement (%)	Дозировка пластификатора (% от массы цемента) Plasticizer/Mass Cement (%)	В/Ц W/C	Вид микронаполнителя Type of filler
DP0.2-P0.2	20	0,2	0,26	Доломитовая мука Dolomite powder
DP 0.3-P0.2	30	0,2	0,28	
DP 0.4-P0.4	40	0,4	0,28	
GCS0.2-P0.4	20	0,4	0,29	Гранитные отсеvy Granite crushing screening
GCS 0.3-P0.6	30	0,6	0,31	
GCS 0.4-P0.6	40	0,6	0,33	

Таблица 2
Table 2

Характеристики составов систем «цемент – мелкий заполнитель – пластификатор – вода»
Tested cement paste composition and specimen identification “cement – aggregate – plasticizer – water”

Система Specimen ID	Содержание заполнителя (% от массы цемента) Aggregate/Mass Cement (%)	Дозировка пластификатора (% от массы цемента) Plasticizer/Mass Cement (%)	В/Ц W/C	Вид заполнителя Type of filler
Q1-P0.8	100	0,8	0,28	Кварцевый песок Quartz sand
Q1.25-P0.8	125	0,8	0,3	
Q1.5-P0.8	150	0,8	0,3	
Q1.75-P0.8	175	0,8	0,31	
Q2-P0.8	200	0,8	0,31	
C1-P0.7	100	0,7	0,28	Карбонатный песок Carbonate sand
C1.25-P0.7	125	0,7	0,3	
C1.5-P0.7	150	0,7	0,32	
C1.75-P0.7	175	0,7	0,32	

Таблица 3
Table 3

Характеристика сырьевых компонентов
Characteristics of raw materials

Компонент Component Type	Характеристика состава Composition Characteristics	Характеристика гранулометрического состава Particle Size Range	
		ω частиц, % volume of particles, %	d, нм size (d), μm
Цемент CEM I 42,5 Cement CEM I 42.5 (EN 197-1:2011)	Минералогический состав: Mineralogical composition: C ₃ S – 62%, C ₂ S – 13%, C ₃ A – 7,5%, C ₄ AF – 11,5%	31,9	50000
		23	30000
		39	12000
		5,6	2000
Суперпластификатор Sika® ViscoCrete®20HE Plasticizer Sika®Visco Crete®20HE	Поликарбоксилатные эфиры Polycarboxylate esters 100%	–	–
Доломитовая мука Dolomite powder	MgCO ₃ – 75%, CaCO ₃ – 20%	90	74600
		10	70000
Гранитные отсеvy Granite crushing screening	SiO ₂ – 65,5%, Al ₂ O ₃ – 14%, Fe ₂ O ₃ –3,8%, CaO–2,3%	68	55000
		7,4	10000
		3,2	2000
		1,4	1000
Кварцевый песок Quartz sand	SiO ₂ ~95%	13,2	630000
		49,3	315000
		37,5	160000
Карбонатный песок Carbonate sand	CaCO ₃ ~95%	97,3	630000
		2	315000
		0,7	160000

поведением дисперсных систем и соответственно показателями технологичности смесей в условиях 3D-печати. Показано, что в соответствии с критерием прочности гетерогенных дисперсных систем определяющим фактором ее устойчивости является концентрация твердой фазы. Оптимальные значения концентрации для каждой конкретной дисперсной системы определяются свойствами частиц и характеристиками жидкости. По отношению к твердой фазе к ним отнесены ее концентрация, размер частиц и их морфология, химико-минералогический состав, физико-химические свойства поверхности частиц. Применительно к данным факторам обоснованы технологические средства их регулирования: вид и концентрация связующего; вид, гранулометрия и концентрация наполнителей и заполнителей. По отношению к дисперсионной среде структурными факторами регулирования свойств являются ее ионный состав, вязкость, плотность. К технологическим средствам их регулирования отнесены виды и дозировки добавок электролитов, пластификаторов, добавок молификаторов вязкости.

В работах [17–19] экспериментально установлены возможности и границы регулирования технологических характеристик смесей при варьировании следующих факторов:

- В/Т отношение, определяющее концентрацию дисперсной фазы в системе;
- концентрация пластификаторов, добавок модификаторов вязкости, определяющих свойства дисперсионной среды;
- вид и гранулометрия карбонатных наполнителей, определяющих свойства дисперсной фазы.

Целью данного исследования являлось установление влияния размера, гранулометрии и концентрации наполнителей и определение их рациональных дозировок для обеспечения необходимой пластичности смесей для их экструзии в процессе 3D-печати.

Материалы и методы

Исследовались два типа смесей для 3D-печати. Первый тип – это микрозернистые системы «цемент – микронаполнитель – пластификатор – вода», в которых варьировались вид и дозировка микронаполнителей (табл. 1). Данные системы рассматривались в качестве матриц бетонов для 3D-печати. Второй тип – это мелкозернистые системы «цемент – мелкий наполнитель – пластификатор – вода», в которых варьировались вид и дозировка наполнителей (табл. 2).

the manufacturability of mixtures under 3D printing conditions. It is shown that by the criterion of the strength of heterogeneous disperse systems, the determining factor of its stability is the concentration of the solid phase. Its optimal values for each specific dispersed system are determined by both the properties of its particles and the characteristics of the liquid phase. Concerning solid phase, they include its concentration, particle size, and their morphology, chemical and mineralogical composition, physicochemical properties of the particle surface. Concerning these factors, the substantiation of technological means of their regulation: the type and concentration of the binder, the type, particle size range, and concentration of fillers and aggregates. Concerning the liquid phase, the structural factors for regulating properties are its ionic composition, viscosity, density. The technological means of their regulation include the types and dosages of electrolyte additives, plasticizers, viscosity modifying additives.

In works [17–19] we have experimentally established the possibilities and limits of regulation of technological characteristics of mixtures by varying the following factors:

- W/C-ratio, which determines the concentration of the dispersed phase in the system;
- concentration of plasticizers, viscosity modifying additives, which determine the properties of a dispersion medium;

В качестве исходных компонентов исследуемых систем (табл. 3) использовали портландцемент CEM I 42.5 (EN 197-1:2011), пластификатор торговой марки Sika на основе поликарбоксилатных эфиров, техническую воду. Для каждого типа систем использовали по два вида наполнителей и заполнителей:

1) для систем «цемент – микронаполнитель – пластификатор – вода» – доломитовая мука и отсеvy дробления гранита;

2) для систем «цемент – мелкий заполнитель – пластификатор – вода» кварцевый и карбонатный песок.

Для изготовления образцов использовались смеей одинаковой консистенции, которая обеспечивалась путем регулирования В/Ц и концентрации суперпластификатора и определялась эмпирически для достижения заданной консистенции и связности смесей.

Для оценки пластичности смесей, определяющую их способность к экструзии, реализован сдавливающий тест с постоянной скоростью деформирования в соответствии с методикой, разработанной в [20, 21]. Испытание проводилось на вязко-пластичных образцах смесей непосредственно после их изготовления. Реализован сдавливающий тест со скоростью деформирования $v=5$ мм/с, так как при данной скорости проведения испытаний наиболее адекватно моделируется поведение системы в процессе экструзии. При реализации эксперимента использовались цилиндрические образцы цементных смесей, радиус которых R равен их высоте $h_0=25$ мм. Для проведения испытания образец помещался между двумя гладкими пластинами, диаметр которых соответствовал размеру образца, и загружался в универсальную напольную гидравлическую испытательную систему «INSTRON Sates 1500 HDS». Полученные в процессе испытаний кривые «нагрузка N – перемещение Δ » интерпретировались в виде кривых зависимости приведенной нагрузки при сдавливании F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R :

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{R}, \quad (1)$$

где $h_i = (h_0 - \Delta)$; h_0 – начальная высота образца; Δ – перемещение в i -й момент времени; величина R принималась постоянной и равной радиусу образца в начале испытания.

По результатам анализа полученных экспериментальных кривых для исследуемых систем рассчитывались величины K_i , названные N. Roussel оценкой предела текучести (plastic yield value [20]):

$$K_i \left(\frac{h}{R} \right) = \frac{\sqrt{3}}{2} F^*. \quad (2)$$

Результаты и обсуждение

Анализ экспериментальных кривых $F^*=f(h_i/R)$ (рис. 1) позволяет выделить на них три участка. На первом участке при действии низких сжимающих напряжений в диапазоне деформирования $0,85 < h_i/R < 1$ структура сохраняет устойчивость («placing phase» по N. Roussel [21]). С точки зрения структурной реоло-

– the type and particle size distribution of carbonate fillers, which determine the properties of the solid phase.

This study aimed to establish the influence of the size, particle size range, and concentration of fillers and aggregates and to determine their rational dosages to ensure the plasticity required for extrusion of 3D-printable mixtures.

Materials and methods

Two types of 3D-printable mixtures were investigated. The first type is “cement – filler – plasticizer – water” systems, in which the type and dosage of fillers were varied (Table 1). These systems were considered as 3D-printable concrete matrices. The second type is “cement – aggregate – plasticizer – water” systems, in which the type and dosage of aggregates were varied (Table 2).

Portland cement CEM I 42.5 (EN 197-1: 2011), plasticizer of the Sika trademark based on polycarboxylate esters, and industrial water were used as the initial components of the systems (Table 3). For each type of system, two types of fillers and aggregates were used:

1) for “cement – filler – plasticizer – water” – dolomite powder and granite crushing screening,

2) for “cement – aggregate – plasticizer – water” quartz and carbonate sand.

For the preparation of samples, mixtures of the same consistency were used, which was provided by adjusting the W/C and concentration of the superplasticizer, which were determined empirically to achieve the required consistency and cohesion of 3D-printable pastes.

To assess the plasticity of fresh mixtures, which determines their extrudability, the squeezing test with constant plate speed was implemented by the methodology developed in the works of N. Roussel [20, 21]. The test was carried out on a fresh sample for all 3D-printable mixtures immediately after their manufacture. A high compression speed test using constant plate speed $v=5$ mm/s has been implemented since at this test speed the behavior of the system during the extrusion process is most adequately modeled. When implementing the experiment, cylindrical samples of fresh cement paste were used, the radius of which R was equal to their height $h_0=25$ mm. To carry out the squeezing test, the sample was placed between two smooth plates, the diameter of which corresponded to the sample size, and loaded into the INSTRON Sates 1500 HDS universal floor hydraulic testing system. The curves “compression force N – displacement Δ ” obtained during the tests were interpreted in the form of curves of the dependence of reduced compression load F^* on the relative change in the height of the sample h_i .

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{R}, \quad (1)$$

where $h_i = (h_0 - \Delta)$, h_0 – the initial height of the sample, Δ – displacement at the i - moment, the value of R was taken constant and equal to the radius of the sample at the beginning of the test.

Based on the results of the analysis of the obtained experimental curves for the systems under study, K_i values were calculated, called N. Roussel plastic yield value [20]:

$$K_i \left(\frac{h}{R} \right) = \frac{\sqrt{3}}{2} F^*. \quad (2)$$

гии дисперсных систем поведение смесей может быть охарактеризовано как вязкопластическое течение дисперсной системы с неразрушенной структурой (модель Шведова), а величина $K_i(I)$ в первой точке перегиба – с оценкой предела текучести. При возрастании напряжений на втором участке при $h_i/R < 0,85$ система пластически деформируется («perfect plastic response phase» по N. Roussel [21]), а ее структура теряет устойчивость. Поэтому второй участок кривой может быть соотнесен с вязкопластическим течением дисперсной системы с разрушаемой структурой. Резкое возрастание нагрузки на третьем участке связывается с интенсивным разрушением структуры путем образования трещин и с частичным удалением воды и уплотнением структуры.

Анализ кривых $F^* = f(h_i/R)$ позволяет заключить, что реологическое поведение исследованных систем отвечает трем типам данных кривых.

Для пластического типа кривых не фиксируются ярко выраженные переходы между первым и вторым участками кривой. Такие системы обладают наилучшей способностью к экструзии именно вследствие их достаточной пластичности и способности к вязкопластическому течению без разрушения структуры. Величина F^* , соответствующая началу пластического течения без трещинообразования, составляет ~2,5–4 кПа; значения оценки предела текучести $K_i(I)$ находятся в диапазоне 1,5–3,5 кПа. Необратимое разрушение структуры, связанное с появлением трещин, фиксируется только на третьем участке кривых (рис. 1, b). Такому типу реологического поведения отвечают все системы «цемент – гранитные отсевы – пластификатор – вода» (рис. 1, a), а также некоторые из систем «цемент – кварцевый песок – пластификатор – вода» (Q1-P0.8, Q1.25-P0.8), «цемент – карбонатный песок – пластификатор – вода» (C1-P0.7) (рис. 1, b).

Кривые повышенной текучести характерны для систем, структура которых необратимо разрушается в начальный момент нагружения при $F^* < 1$ кПа. В результате они теряют устойчивость, приобретает текучесть. Такие системы не обладают необходимыми упруговязкопластическими свойствами и устойчивостью для фор-

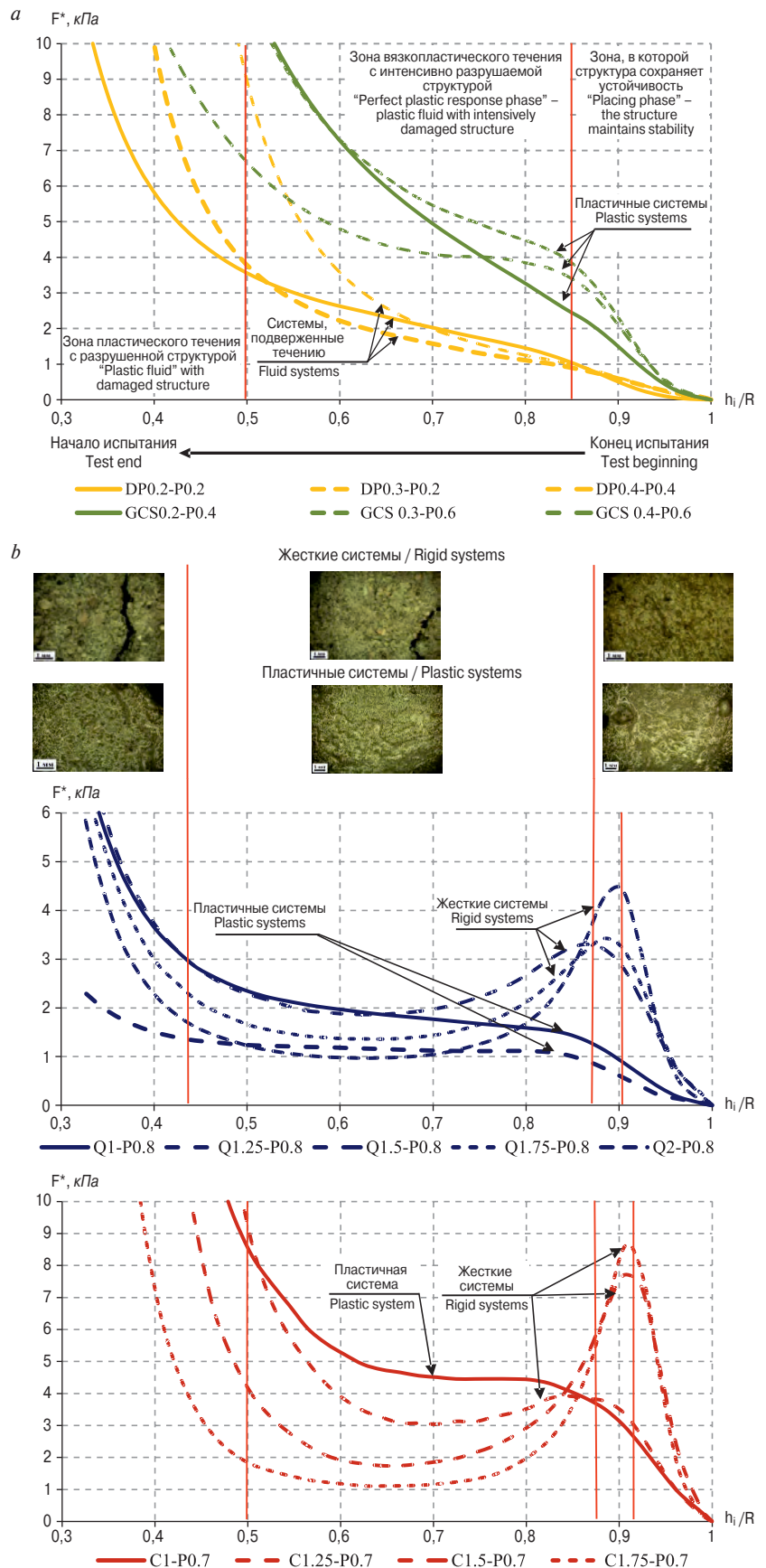


Рис. 1. Экспериментальные кривые $F^* = f(h_i/R)$ для систем: а – «цемент – микронаполнитель – пластификатор – вода»; б – «цемент – мелкий заполнитель – пластификатор – вода»
 Fig. 1. Tested 3D-printable pastes $F^* = f(h_i/R)$ curves for systems: а – «cement – filler – plasticizer – water»; б – «cement – aggregate – plasticizer – water»

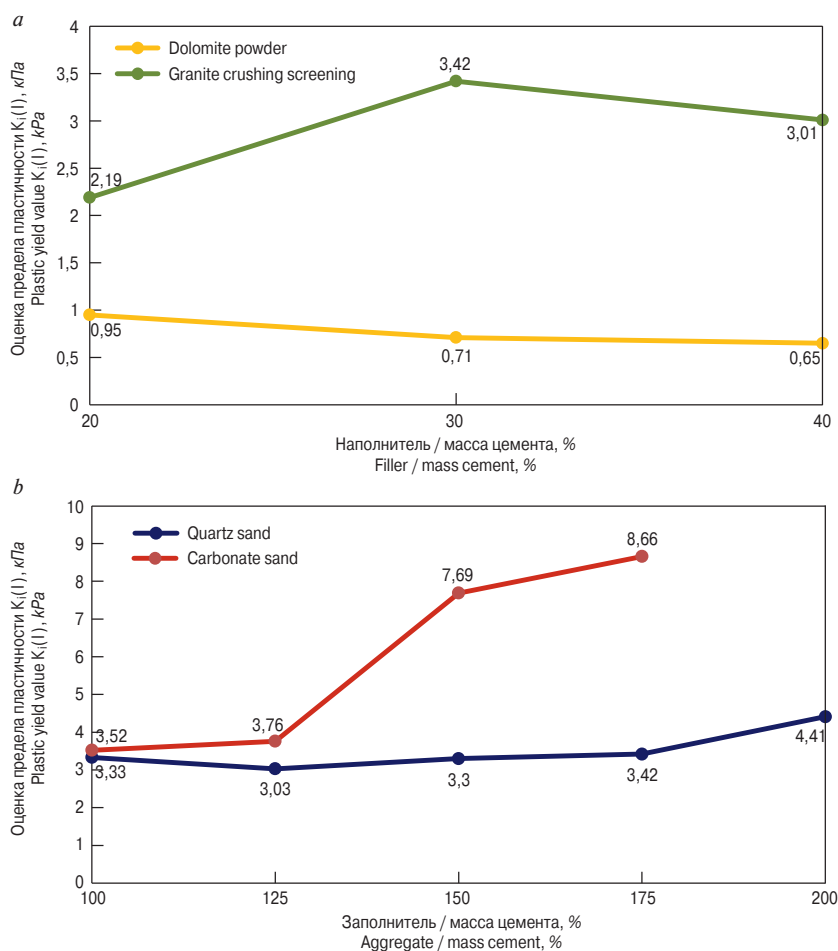


Рис. 2. Оценка предела текучести для систем: а – «цемент – микронаполнитель – пластификатор – вода»; б – «цемент – мелкий заполнитель – пластификатор – вода»

Fig. 2. Plastic yield value for systems: а – “cement – filler – plasticizer – water”; б – “cement – aggregate – plasticizer – water”

мирования формоустойчивого бездефектного слоя при экструзии. Величины $K_i(I)$ не превышают 0,9 кПа. Данному типу кривых отвечает поведение всех систем «цемент – доломитовая мука – пластификатор – вода».

Жесткие системы характеризуются резким падением нагрузки на кривой $F^*=f(h_i/R)$ после перехода от фазы устойчивости к фазе пластического течения в первой точке перегиба $h_i/R \sim 0,85-0,9$. После преодоления порога устойчивости $K_i(I)$ в первой точке перегиба $h_i/R \sim 0,85$ их деформирование определяется процессами микротрещинообразования. Необратимое разрушение структуры, связанное с появлением трещин, фиксируется на втором участке кривых (рис. 1, б). Это свидетельствует об отсутствии способности данных систем к пластическому течению. Величина приведенной нагрузки F^* , соответствующая преодолению порога устойчивости и началу деформирования, составляет $\sim 4-9$ кПа; значения оценки предела текучести $K_i(I)$ находятся в диапазоне 3,5–8,5 кПа. Таким образом, данные системы не способны к деформациям без разрушения структуры и не обладают способностью к экструзии с формированием бездефектного слоя в момент печати вследствие недостаточной пластичности. Такому типу реологиче-

Result and discussion

Analysis of the experimental curves $F^*=f(h_i/R)$ (Fig. 1) allows us to distinguish three areas on them. In the first section, under the action of low compressive stresses in the deformation range $0.85 < h_i/R < 1$, the structure remains stable (“placing phase” according to N. Roussel [21]). From the point of view of the structural rheology of dispersed systems, the behaviour of mixtures can be characterized as a viscoplastic flow of a dispersed system with an intact structure (Shvedov’s model), and the $K_i(I)$ value at the first inflection point – with plastic yield value. With an increase in stresses in the second section at $h_i/R < 0.85$, the system is plastically deformed (“perfect place response phase” according to N. Roussel [21]), and its structure loses its stability. Therefore, the second section of the curve can be correlated with the viscoplastic flow of a dispersed system with a destructible structure. A sharp increase in the load in the third section is associated with intense destruction of the structure through the formation of cracks, and with partial removal of water and compaction of the structure.

Analysis of the curves $F^*=f(h_i/R)$ allows us to conclude that the rheological behavior of the studied systems corresponds to 3 types of these curves.

For plastic-type curves do not show pronounced transitions between the first and second sections of the curve. Such systems have the best extrusion ability precisely because of their sufficient plasticity and ability to viscoplastic flow without destruction of the structure. The F^* value corresponding to the onset of plastic flow without cracking is 2.5–4 kPa, the plastic yield value $K_i(I)$ is in the range of 1.5–3.5 kPa. Irreversible destruction of the structure, associated with the appearance of cracks, is recorded only in the third section of the curves (Fig. 1, б). All systems “cement – granite crushing screening – plasticizer – water” (Fig. 1, а), systems “cement – quartz sand – plasticizer – water” (Q1-P0.8, Q1.25-P0.8), “cement – carbonate sand – plasticizer – water” (C1-P0.7) (Fig. 1, б).

Fluid curves are typical for systems, the structure of which is irreversibly destroyed at the initial moment of loading at $F^* < 1$ kPa. As a result, they lose stability and become fluid. Such systems do not possess the necessary elastic-viscoplastic properties and stability for the formation of a form-stable defect-free layer during extrusion. $K_i(I)$ values do not exceed 0.9 kPa. This type of curve corresponds to the behavior of all systems “cement – dolomite powder – plasticizer – water”.

Rigid systems are characterized by a sharp drop in the load on the $F^*=f(h_i/R)$ curve after the transition from

ского поведения отвечают системы «цемент – кварцевый песок – пластификатор – вода» (Q1.75-P0.8, Q2-P0.8), «цемент – карбонатный песок – пластификатор – вода» (C1.25-P0.7, C1.5-P0.7) (рис. 1, б).

Вид и дозировка микронаполнителей и заполнителей влияют на реологическое поведение и пластичность смесей для 3D-печати следующим образом. Предел текучести $K_f(I)$ для пластичных и жестких систем возрастает при увеличении дозировок микронаполнителей и заполнителей (рис. 2). Для текучих систем величина $K_f(I)$, напротив, снижается при повышении дозировки наполнителей.

Сравнение реологического поведения систем «цемент – микронаполнитель – пластификатор – вода» позволяет предположить, что гранулометрия и кристаллохимическое строение оказывают решающее влияние на пластические свойства и агрегативную устойчивость исследуемых систем при действии нагрузки. Применение полидисперсных гранитных отсеков позволяет эффективно регулировать пластичность и агрегативную устойчивость смесей. Это обусловлено тем, что алюмосиликатные гранитные отсеки отличаются аморфной структурой и мультимодальным распределением частиц. Это способствует созданию плотной упаковки частиц дисперсной фазы в системе. Одновременно, в силу аморфности строения, гранитные отсеки обладают большей поверхностной активностью и способны к формированию полимолекулярных слоев адсорбированной воды. В результате данные системы отличаются высокой устойчивостью структуры к действию нагрузки и одновременно достаточной пластичностью в диапазоне дозировок 10–40% от массы цемента. Рациональной следует считать дозировку гранитных отсеков до 30% от массы цемента. С данной дозировкой смеси для 3D-печати обладают пластичностью и агрегативной устойчивостью в диапазоне $V/C=0,29–0,33$ и концентрации пластификатора 0,4–0,6% от массы цемента. Применение монодисперсных наполнителей (известняковой муки) снижает агрегативную устойчивость цементных систем. Во всем исследованном диапазоне дозировок для систем «цемент – доломитовая мука – пластификатор – вода» характерна потеря устойчивости и начало течения в начальный момент нагружения при $F^* < 1$ кПа.

Для систем «цемент – мелкий заполнитель – пластификатор – вода» массовая доля заполнителей является приоритетным фактором регулирования вязкопластических свойств и агрегативной устойчивости смесей. Рациональной следует считать дозировку заполнителей в количестве 100–125% от массы цемента. В диапазоне данных дозировок, при $V/C=0,28–0,3$ и концентрации пластификатора 0,7–0,8% от массы цемента смеси обладают способностью к вязкопластическому течению без разрушения структуры достаточной пластичностью ($K_f(I)=3–3,5$ кПа). При этом гранулометрия заполнителей также оказывает решающее влияние на реологическое поведение и пластичность исследованных систем. При применении моно-

“placing phase” to “perfect place response phase” at the first inflection point $h_i/R=0.85–0.9$. After overcoming the stability threshold $K_f(I)$ at the first inflection point $h_i/R=0.85$, their deformation is determined by the processes of microcracking. The irreversible destruction of the structure associated with the appearance of cracks is recorded in the second section of the curves (Fig. 1, b). This indicates the absence of the ability of these systems to plastic flow. The reduced load F^* corresponding to overcoming the stability threshold and the onset of deformation is $F^*=4–9$ kPa, the plastic yield value $K_f(I)$ is in the range 3.5–8.5 kPa. Thus, these systems are not capable of deformations without destruction of the structure and do not possess extrudability due to insufficient plasticity. This type of rheological behavior corresponds to the systems “cement – quartz sand – plasticizer – water” (Q1.75-P0.8, Q2-P0.8), “cement – carbonate sand – plasticizer – water” (C1.25-P0.7, C1.5-P0.7) (Fig. 1, b).

The type and dosage of fillers and aggregates affect the rheological behavior and plasticity of 3D-printable mixtures as follows. The plastic yield value $K_f(I)$ for plastic and rigid systems increases with increasing fillers and aggregates dosage (Fig. 2). In contrast, for fluid systems, h_i/R decreases with increasing filler dosage.

Comparison of the rheological behaviour of the “cement – filler – plasticizer – water” systems suggests that the particle size range and crystal-chemical structure have a decisive effect on the plastic properties and aggregate stability of the studied systems under load. The use of multi-particle size range fillers (granite crushing screening) can effectively control the plasticity and aggregate stability of 3D-printable mixtures. This is because granite crushing screening is an aluminosilicate filler, amorphous structure, and multi-particle size range. This contributes to the creation of a dense packing of particles of the dispersed phase in the system. At the same time, due to the amorphous structure, granite crushing screening has a higher surface activity and is capable of forming polymolecular layers of adsorbed water. As a result, systems with granite crushing screening are distinguished by high structural stability to the action of load and, at the same time, sufficient plasticity in the dosage range of 10–40% of the cement mass. The dosage of granite screenings up to 30% of the mass of cement should be considered rational. With this dosage, 3D-printable mixtures have plasticity and aggregate stability in the range of $W/C=0.29–0.33$ and a plasticizer concentration of 0.4–0.6% of the cement mass. The use of mono-particle size range fillers (dolomite powder) reduces the aggregate stability of cement systems. In the entire investigated range of dosages, the systems “cement – dolomite powder – plasticizer – water” are characterized by loss of stability and the beginning of flow at the initial moment of loading at $F^* < 1$ kPa.

For “cement – aggregate – plasticizer – water” systems, the mass fraction of aggregates is a priority factor in regulating the visco-plastic properties and aggregate stability of 3D-printable mixtures. The dosage of aggregates in the amount of 100–125% of the cement mass should be

дисперсного карбонатного песка удалось обеспечить необходимую для экструзии пластичность смесей только при его дозировке не более 100% от массы цемента. Применение полидисперсного кварцевого песка позволяет обеспечить пластичность и агрегативную устойчивость, способность смесей пластически деформироваться без разрушения структуры при действии сжимающих напряжений в диапазоне дозировок песка 100–125% от массы цемента.

Выводы

1. Показано, что сдавливающий тест с постоянной скоростью деформирования позволяет моделировать реологическое поведение и изменение состояния структуры вязкопластичных смесей для 3D-печати в процессе экструзии. Наилучшей способностью к экструзии обладают смеси, способные к вязкопластическому течению без разрушения структуры. Для данных систем преодоление порога устойчивости и начало пластического течения без трещинообразования соответствуют давлению $F^* \sim 2,5-4$ кПа, рациональные значения оценки предела текучести $K_f(I)$ составляют 1,5–3,5 кПа.

2. Сравнение реологического поведения смесей для 3D-печати с разными видами микронаполнителей и заполнителей показывает, что гранулометрия и кристаллохимическое строение, определяющее адсорбционную активность их поверхности, оказывает решающее влияние на пластические свойства и агрегативную устойчивость при действии нагрузки. При применении кристаллических монодисперсных наполнителей (доломитовой муки, карбонатного песка) не создаются плотные пространственные упаковки частиц твердой фазы в структуре дисперсных систем, что определяет их низкую агрегативную устойчивость при действии нагрузки. В результате не удастся обеспечить рациональное соотношение характеристик пластичности и структурной устойчивости смесей в диапазоне размеров монодисперсных наполнителей $d=0,1-630$ мм, так как для них характерно необратимое разрушение структуры после преодоления порога устойчивости.

3. Применение полидисперсных наполнителей кристаллического и аморфного строения, например кварцевого песка и гранитных отсеков, в диапазоне размеров их частиц $d=1-630$ мм позволяет эффективно регулировать пластичность и устойчивость структуры смесей для 3D-печати. При этом более высокая пластичность и агрегативная устойчивость под действием нагрузки обеспечивается применением наполнителей с аморфной структурой из-за их способности к формированию большего числа полимолекулярных слоев адсорбированной воды на поверхности. Смеси для 3D-печати обладают способностью к вязкопластическому течению без разрушения структуры и достаточной структурной прочностью при дозировке полидисперсных наполнителей с размером частиц $d=1-55$ мм до 30% от массы цемента, с размером частиц $d=150-560$ мм – 100–125% от массы цемента.

considered rational. In the range of these dosages, at $W/C=0.28-0.3$ and a plasticizer concentration of 0.7–0.8% of the cement mass, 3D-printable mixtures are capable of viscous-plastic flow without destruction of the structure, sufficient plasticity ($K_f(I)=3-3.5$ kPa). At the same time, the particle size range of aggregates also has a decisive influence on the rheological behavior and plasticity of 3D-printable mixtures. When using mono-particle size range carbonate sand, it was possible to provide the plasticity required for extrusion. 3D-printable mixtures were able to provide the required plasticity only at its dosage of no more than 100% of the cement mass. The use of quartz sand with a multi-particle size range provides the plasticity and aggregate stability, the ability of mixtures to deform without destruction under the action of compressive stresses in the dosage range of 100–125%.

Conclusion

1. It is shown that the squeezing test with constant plate speed makes it possible to simulate the rheological behavior and change in the state of the structure of 3D-printable mixtures during extrusion. The best extrusion ability is possessed by mixtures capable of viscoplastic flow without destruction of the structure. For these systems, overcoming the stability threshold and the onset of plastic flow without cracking corresponds to a pressure of $F^*=2.5-4$ kPa, rational values of plastic yield value $K_f(I)$ are 1.5–3.5 kPa.

2. Comparison of the rheological behavior of 3D-printable mixtures with different types of fillers and aggregates shows that the particle size range and crystal-chemical structure, which determines the adsorption activity of their surface, has a decisive effect on the plastic properties and aggregate stability under load. When fillers and aggregates with mono-particle size range (dolomite powder, carbonate sand) are used, dense spatial packings of solid-phase particles in the structure of dispersed systems are not created, which determines their low aggregate stability under load. As a result, it is not possible to provide a rational ratio of the characteristics of plasticity and structural stability of 3D-printable mixtures with mono-particle size range fillers and aggregates in the range of their dispersion $d=0.1-630$ mm, since they are characterized by irreversible destruction of the structure after overcoming the stability threshold.

3. Application of fillers and aggregates with multi-particle size range (quartz sand and granite crushing screening) in their particle size range $d=1-630$ mm allows you to effectively regulate the plasticity and stability of the structure of 3D-printable mixtures. At the same time, a higher plasticity and aggregate stability under load is provided when fillers with an amorphous structure are used, due to their ability to form a larger number of polymolecular layers of adsorbed water on the surface. 3D-printable mixtures are capable of viscous-plastic flow without destruction of the structure and sufficient structural strength at a dosage of fillers ($d=1-55$ mm) up to 30% of the cement mass, aggregates ($d=150-560$ mm) in an amount of 100–125% from the mass of cement.

Список литературы / References

1. Le T.T., Austin S.A., Lim S., Buswell R.A., Gibb A.G.F., Thorpe T. Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Material and Structure Construction*. 2012. No. 45 (8), pp. 1221–1232. DOI: 10.1617/s11527-012-9828-z
2. Zhang Y., Zhang Y., She W., Yang L., Liu G., Yang Y. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. *Constraction and Buildilding Materials*. 2019. No. 201, pp. 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.061>
3. Jayathilakage R., Rajeev P., Sanjayan J.. Yield stress criteria to assess the buildability of 3D concrete printing. *Constraction and Buildilding Materials*. 2020. No. 240. 117989. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117989>
4. Khan M.A. Mix suitable for concrete 3D printing: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2020. No. 32 (4), pp. 831–837. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.825>
5. Mechtcherine V., Bos F.P., Perrot A., da Silva W.R.L., Nerella V.N., Fataei S. et al. Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics: A review. *Cement and Concrete Research*. 2020. No. 132. 106037. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106037
6. Rehman A.U., Kim J.H.. 3D concrete printing: A systematic review of rheology, mix designs, mechanical, microstructural, and durability characteristics. *Materials*. 2021. No. 14. 3800. DOI: 10.3390/ma14143800
7. Roussel N. Rheological requirements for printable concretes. *Cement and Concrete Research*. 2018. No. 112, pp. 76–85. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.04.005
8. Hou S., Duan Z., Xiao J., Ye J.. A review of 3D printed concrete: Performance requirements, testing measurements and mix design. *Constraction and Buildilding Materials*. 2021. No. 273. 121745. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121745
9. Ватин Н.И., Чумадова Л.И., Гончаров И.С., Зыкова В.В., Карпеня А.Н., Ким А.А., Финашенков Е.А. 3D-печать в строительстве. *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2017. № 1. С. 27–46.
9. Vatin N., Chumadova L., Goncharov I., Zykova V., Karpenya A., Kim A., Finashenkov E. 3D printing in construction. *Construction of Unique Buildings and Structures*. 2017. No. 1, pp. 27–46. (In Russian).
10. Zhang Y., Zhang Y., Liu G., Yang Y., Wu M., Pang B. Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink. *Constraction and Buildilding Materials*. 2018. No. 174, pp. 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.115>
11. Nerella V.N., Näther M., Iqbal A., Butler M., Mechtcherine V. Inline quantification of extrudability of cementitious materials for digital construction. *Cement and Concrete Compositon*. 2019. No. 95, pp. 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.09.015>
12. Lu B., Weng Y., Li M., Qian Y., Leong K.F., Tan M.J., et al. A systematical review of 3D printable cementitious materials. *Constraction and Buildilding Materials*. 2019. No. 207, pp. 477–490. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144>
13. Matthäus C., Back D., Weger D., Kränkel T., Scheydt J., Gehlen C. Effect of cement type and limestone powder content on extrudability of lightweight concrete. *RILEM Bookseries*. 2020. No. 28, pp. 312–322. DOI: 10.1007/978-3-030-49916-7_32
14. Урьев Н.В. Физико-химическая динамика структурированных нанодисперсных систем и нанодисперсных композиционных материалов. Ч. 1 // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 1. С. 3–23.
14. Uriev N.V. Physico-chemical dynamics of structured nanodispersed systems and nanodispersed composite materials. Part 1. *Fizikohimiya poverhnosti i zashita materialov*. 2010. No. 46, pp. 3–23. (In Russian).
15. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3d-печати: проблема управления и возможности арсенала «нано» // *Нанотехнологии в строительстве*. 2018. Т. 10. № 3. С. 107–122. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122
15. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. The rheological behavior of disperse systems for 3D printing in construction: the problem of control and possibility of «nano» tools application. *Nanotehnologii v stroitel'stve*. 2018. No. 10 (3), pp. 107–122. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122. (In Russian).
16. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior and mix design for 3D printable cement paste. *Key Engineering Materials*. 2019. No. 799, pp. 282–287. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.799.282
17. Slavcheva G., Artamonova O., Babenko D., Ibrayeva A. Effect of limestone filler dosage and granulometry on the 3d printable mixture rheology. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. No. 972. 012042. DOI: 10.1088/1757-899X/972/1/012042
18. Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Shvedova M.A., Britvina E.A. Effect of viscosity modifiers on structure formation in cement systems for construction 3D printing. *Inorganic. Materials*. 2021. No. 57 (1), pp. 94–100. DOI: 10.1134/S0020168521010143
19. Slavcheva G., Britvina E., Shvedova M. Heat Release during 3d-Printable materials setting and hardening. *Material and Science Forum*. 2021. No. 1043, pp. 37–42. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1043.37
20. Roussel N., Lanos C. Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test. *Applied Rheology*. 2003. No. 13 (3), pp. 132–341.
21. Toutou Z., Roussel N., Lanos C. The squeezing test: A tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability. *Cement and Concrete Research*. 2005. No. 35 (10), pp. 1891–1899. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.09.007

М.Ш. САЛАМАНОВА^{1,2}, канд. техн. наук (madina_salamanova@mail.ru);

М.Р. НАХАЕВ^{1,3}, канд. техн. наук (mr-nakhaev@mail.ru)

¹ Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова (364021, г. Грозный, пр. Исаева, 100)

² Комплексный научно-исследовательский институт имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук (364051, г. Грозный, Старопромисловоe ш., 21а)

³ Чеченский государственный университет имени А.А. Кадырова (364024, г. Грозный, ул. А. Шерипова, 32)

Определение удельной свободной поверхностной энергии бесклинкерных композитов на вяжущем щелочной активации

Известен факт загрязнения окружающей природной среды и воздушного бассейна углекислым газом, цементной пылью, диоксинами, серой и другими вредными и опасными веществами при производстве традиционного портландцемента. Развитие бесклинкерных вяжущих щелочной активации тонкодисперсных порошков алюмосиликатной природы (геополимеров) достаточно актуально в настоящее время, так как это позволит частично отказаться от карбонатной технологии и уменьшить выбросы в атмосферу. Рецептуры бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием отходов цементной промышленности и природного сырья алюмосиликатной природы и композитов на их основе позволяют найти практическое применение этой технологии на строительном поприще. В работе исследована свободная поверхностная энергия сложной многокомпонентной системы методом ОВРК. Результаты исследований образцов «реакционный компонент+заполнитель+ Na_2SiO_3 » водного и воздушно-сухого хранения в возрасте 28 сут и 1 г. показали, что полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения свидетельствуют о малореакционноспособной и плохо смачиваемой поверхности; разброс значений свободной энергии поверхности гарантирует высокую долговечность и прочность бетона. Полученные закономерности подтверждают эффективность бесклинкерной технологии, а разработки вяжущих щелочного затворения будут занимать конкурентоспособное положение на строительном рынке.

Ключевые слова: мергель, аспирационная пыль, клинкерная пыль, вращающаяся печь, свободная энергия, поверхностное натяжение, функциональная зависимость, щелочной раствор.

Для цитирования: Саламанова М.Ш., Нахаев М.Р. Определение удельной свободной поверхностной энергии бесклинкерных композитов на вяжущем щелочной активации // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 30–39.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-30-39>

M.Sh. SALAMANOVA^{1,2}, Candidate of Sciences (Engineering) (madina_salamanova@mail.ru);

M.R. NAKHAEV^{1,3}, Candidate of Sciences (Engineering) (mr-nakhaev@mail.ru)

¹ Grozny State Oil technical university named after M.D. Millionshikov (100, Avenue Isaev, Grozny, 364021, Russian Federation)

² Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences (21, Staropromyslovskoe highway, Grozny, 364051, Russian Federation)

³ Kadyrov Chechen State University (32, A. Sheripova Street, Grozny, 364024, Russian Federation)

Determination of the Specific Free Surface Energy of Clinker-Free Composites on an Alkaline Activation Binder

The fact of pollution of the environment and the air basin with carbon dioxide, cement dust, dioxins, sulfur and other harmful and hazardous substances in the production of traditional Portland cement is known. The development of clinker-free binders of alkaline activation of fine aluminosilicate powders (geopolymers) is quite relevant at the present time, since this will partially abandon the carbonate technology and reduce emissions into the atmosphere. Formulations of clinker-free binders of alkaline activation using wastes from the cement industry and natural raw materials of aluminosilicate nature and composites based on them will make it possible to find practical application of this technology in the construction field. The work investigated the free surface energy by the OVRK method, the results of studies of samples "reaction component+filler+ Na_2SiO_3 " water and air dry storage, 28 days and 1 year of hardening showed that the polar and dispersive components of surface tension indicate a less reactive and poorly wetted surface; surface free energy values guarantee high durability and strength of concrete. The obtained regularities confirm the efficiency of clinkerless technology, and the development of alkaline mixing binders will occupy a competitive position in the construction market.

Keywords: marl, aspiration dust, clinker dust, rotary kiln, free energy, surface tension, functional dependence, alkaline solution.

For citation: Salamanova M.Sh., Nakhaev M.R. Determination of the specific free surface energy of clinker-free composites on an alkaline activation binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 30–39. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-30-39>

Перспективность развития бесклинкерной технологии строительных композитов доказана современными мировыми тенденциями, ведь известен факт загрязнения окружающей природной среды и воздушного бассейна углекислотой, тонкодисперсной реакционной цементной пылью, диоксинами, серой и другими вредными и опасными веществами при производстве традиционного портландцемента [1–6]. На

The prospects for the development of clinker-free technology for building composites have been proven by modern global trends, because the fact of pollution of the environment and the air basin with carbon dioxide, finely dispersed reaction cement dust, dioxins, sulfur and other harmful and hazardous substances in the production of traditional Portland cement is known [1–6]. And on the agenda of many environmental forums is the issue of de-

повестке многих экологических форумов стоит вопрос декарбонизации экономики за счет снижения эмиссии парниковых газов, выделяющихся при разложении карбонатного сырья и вызывающих потепление климата на планете. В России также эти проблемы остро обсуждаются на всех научных площадках, и следует отметить, что принципиальные направления защиты окружающей среды, напрямую связанные с производством ресурсо- и энергосберегающей продукции, изложены в «Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 г. и дальнейшую перспективу до 2030 г.» [7–10].

Переход к бесклинкерной технологии, основанной на щелочной активации тонкодисперсных порошков алюмосиликатной природы (геополимеров), достаточно актуален в настоящее время, особенно в регионах, ощущающих дефицит и дороговизну транспортировки отходов доменных металлургических печей, для получения шлакощелочных вяжущих. Проведенные исследования [11–17] свидетельствуют, что эффективные рецептуры бесклинкерных вяжущих на основе порошков термоактивированного при 700°C опоквидного мергеля, аспирационной и клинкерной пыли, активированных щелочным раствором (pH=12–13), позволят найти практическое применение этой технологии на строительном поприще.

Исследование щелочного цементного камня на вяжущих связках «реакционный компонент – минеральный порошок – щелочной раствор» методами электронно-зондовой микроскопии и рентгенофазового структурного анализа подтвердили присутствие гидроалюмосиликатных цеолитовых фаз $Mn^{+}_{x/n}[(AlO_2)^{-}_x(SiO_2)]_zH_2O$ переменного состава в продуктах синтеза и гидратации, способствующих формированию прочного и долговечного конгломерата. Физико-механические и эксплуатационные показатели полученных бетонов на вяжущих связках «аспирационная/клинкерная пыль – порошок опоки – Na_2SiO_3 » с добавкой микрокремнезема (5%) соответствуют классам бетона по прочности В30–В40, по морозостойкости F300 (ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам») [16, 17].

С целью более глубокого изучения синтезированной структуры и текстуры цементного щелочного камня исследовалась прочность структурных межмолекулярных связей на микроуровне, ведущую роль в формировании которых занимает поверхность дисперсных материалов, характеризующаяся сопоставимо с объемом композиции более высоким энергетическим потенциалом. В связи с этим ключевым моментом в процессах структурообразования и качества композитов можно считать свободную поверхностную энергию сложной многокомпонентной системы, определение которой осуществляли на уникальном стенде «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем» методом ОВРК (Оунса–Вендта–Рабеля–Кьельбле).

carbonization of the economy, by reducing the emission of greenhouse gases released during the decomposition of carbonate raw materials and causing a warming of the planet’s climate. In our country, these problems are also sharply discussed at all scientific sites, and it should be noted that the fundamental directions of environmental protection, directly related to the production of resource and energy-saving products, are set out in the “Strategy for the development of the building materials industry for the period until 2020 and further perspective until 2030” [7–10].

The transition to a clinker-free technology based on alkaline activation of fine aluminosilicate powders (geopolymers) is quite relevant at the present time, especially in regions experiencing a shortage and high cost of transporting waste from blast furnace metallurgical furnaces to obtain slag-alkaline binders. Studies [11–17] indicate that effective formulations of clinker-free binders based on powders of opoka-like marl, thermally activated at 700°C, aspiration and clinker dust, activated with an alkaline solution (pH=12–13) will make it possible to find practical application of this technology in the construction field.

The study of alkaline cement stone on binders “reaction–mineral powders–alkaline solution” by electron probe microscopy and X-ray structural analysis confirmed the presence of hydroaluminosilicate zeolite phases $Mn^{+}_{x/n}[(AlO_2)^{-}_x(SiO_2)]_zH_2O$ of variable composition in products synthesis and hydration, contributing to the formation of a strong and durable conglomerate. Physico-mechanical and operational indicators of the obtained concretes on binding bonds “aspiration–clinker dust–flask powder– Na_2SiO_3 ” with the addition of microsilica (5%) correspond to concrete classes in terms of strength В30–В40, frost resistance F300 (GOST 10180–2012 “Concrete. Methods of determination strength according to control samples”) [16, 17].

With the aim of a deeper study of the synthesized structure and texture of cement alkali stone, the strength of structural intermolecular bonds at the microlevel was investigated, the leading role in the formation of which is occupied by the surface of dispersed materials, which is characterized by a higher energy potential comparable to the volume of the composition. In this regard, the key point in the processes of structure formation and the quality of composites can be considered the free surface energy of a complex multicomponent system, the determination of which was carried out at the Unique stand “Physicochemistry of the surface of nanodispersed systems” by the OWRK method (Ouns–Wendt–Rabel–Kjellble).

According to the OWRK method, the dispersion part of the surface tension consists of the internal energy of the molecules that make up the surface layer of the material, which is based on the imbalance of intermolecular forces. This parameter makes the main contribution to the surface energy of the material [18–22].

The polar part of the surface energy of a material arises due to electrostatic forces, the source of which are polar groups formed by molecular structures that have lost some

Согласно методу ОВРК дисперсионная часть поверхностного натяжения состоит из внутренней энергии молекул, составляющих поверхностный слой материала, в основе которой лежит дисбаланс межмолекулярных сил. Этот параметр вносит основной вклад в поверхностную энергию материала [18–22].

Полярная часть поверхностной энергии материала возникает за счет электростатических сил, источником которых являются полярные группы, образуемые лишившимися части атомов молекулярными структурами и за счет химических связей формирующие электрически нейтральные «диполи» [11–13, 19–24].

В качестве основной математической зависимости используется следующее уравнение:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D}, \quad (1)$$

где σ_L – поверхностное натяжение рабочих жидкостей; σ_L^D – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей; σ_L^P – полярная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей; σ_S^D – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала; σ_S^P – полярная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала; θ – краевой угол смачивания исследуемого материала.

Функциональная зависимость Оунса–Вендта имеет линейный характер:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = f\left(\frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}\right). \quad (2)$$

Угловой коэффициент прямой представляет собой полярную часть поверхностного натяжения ис-



Рис. 1. Подготовленный образец-таблетка аспирационной пыли
Fig. 1. Prepared sample-tablet of aspiration dust

Поверхностное натяжение рабочих жидкостей
Surface tension of working fluids

Таблица 1
Table 1

Рабочая жидкость Working fluids	σ_L , мН/м σ_L , mN/m	σ_L^P , мН/м σ_L^P , mN/m	σ_L^D , мН/м σ_L^D , mN/m
Вода Aqua	72,8	51	21,8
Этиленгликоль Ethylene glycol	48,3	19	29,3
Декан Decan	23,6	0	23,6
Глицерин Glycerol	61,4	24,4	37

of the atoms and, due to chemical bonds, forming electrically neutral “dipoles” [11–13, 19–24].

The following equation is used as the main mathematical relationship:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D}, \quad (1)$$

where σ_L – surface tension of working fluids; σ_L^D – dispersion component of the surface tension of working fluids; σ_L^P – polar component of the surface tension of working fluids; σ_S^D – dispersion component of the surface tension of the test material; σ_S^P – polar component of the surface tension of the test material; θ – contact angle of wetting of the test material.

The Ouns-Wendt functional relationship is linear:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = f\left(\frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}\right). \quad (2)$$

The slope of the straight line is the polar part of the surface tension of the test material, and the point of intersection of the straight line with the vertical axis characterizes the dispersion part.

The surface tension of the test material is determined as the sum of the dispersion and polar parts:

$$\sigma_S = \sigma_S^P + \sigma_S^D. \quad (3)$$

To calculate by the OWRK model, in addition to the surface tension of the liquid and the contact angle of wetting, it is necessary to know the dispersion and polar components of the working fluids. The following were used as working fluids: water, ethylene glycol, decane, glycerin. These liquids are selected based on the values of surface tension and various chemical structures of molecules. The surface tension of working fluids, as well as their polar and dispersive components are shown in Table 1.

When implementing the method, working solutions are applied to the surface of the sample of the material under study. The contact angle of wetting is determined, after which $\cos\theta$ is calculated and the functional dependence (1) is approximated by a linear equation.

In the case of determining the surface tension of powder samples, preliminary operations were performed to prepare the analyzed samples. Samples were prepared from powders by tableting by compaction at a load of

следуемого материала, а точка пересечения прямой с вертикальной осью характеризует дисперсионную часть.

Поверхностное натяжение исследуемого материала определяется как сумма дисперсионной и полярной частей:

$$\sigma_s = \sigma_s^p + \sigma_s^d. \quad (3)$$

Для расчета по модели ОВРК кроме поверхностного натяжения жидкости и краевого угла смачивания необходимо знать дисперсионные и полярные компоненты рабочих жидкостей. В качестве рабочих жидкостей использовались: вода, этиленгликоль, декан, глицерин. Данные жидкости выбраны исходя из значений поверхностного натяжения и различного химического строения молекул. Поверхностное натяжение рабочих жидкостей, а также их полярные и дисперсионные составляющие приведены в табл. 1.

При реализации метода рабочие растворы наносятся на поверхность образца исследуемого материала. Определяется краевой угол смачивания, после чего вычисляется $\cos \theta$ и функциональная зависимость (1) аппроксимируется линейным уравнением.

В случае определения поверхностного натяжения у порошковых образцов предварительно выполнялись операции по подготовке анализируемых проб. Из порошков были изготовлены таблетированием образцы путем их уплотнения при нагрузке 5 кПа в течение 1 мин в металлических формах диаметром 30 мм. В качестве объектов исследования были выбраны композиции бетонов на бесклинкерном вяжущем щелочного затворения, в табл. 2 приводятся условные обозначения и состав.

Пример подготовленного для экспериментов образца-таблетки аспирационной пыли представлен на рис. 1.

В табл. 3 приведены экспериментально определенные значения краевых углов смачивания (θ) поверхности исследуемых образцов рабочими жидкостями и рассчитанные косинусы данных углов ($\cos \theta$).

На рис. 2 приведены фотографии капель рабочих жидкостей на образце 1 (аспираторная пыль+червленский песок+ Na_2SiO_3 , водного хранения).

На рис. 3 приведена функциональная зависимость Оунса–Вендта (2) для исследуемых образцов. Следует подчеркнуть, что метод ОВРК дает возможность оценить вклад поляризационной (химической) и дисперсионной (физической) составляющих в суммарное значение энергетической характеристики поверхности.

Таблица 2
Table 2

Композиции бетонных образцов на вяжущем щелочного затворения
Composite samples on a binder of alkaline mixing

Состав Sample	Водное хранение Water storage	Хранение н. у. 20±2°C Storage 20±2°C
Аспирационная пыль+червленский песок+ Na_2SiO_3 Aspiration dust+Chervlensky sand+ Na_2SiO_3		
Мергель 700°C+алагирский песок+ Na_2SiO_3 Marl 700°C+Alagir sand+ Na_2SiO_3		
Аспирационная пыль+алагирский песок+ Na_2SiO_3 Aspiration dust+Alagir sand+ Na_2SiO_3		
Мергель 700°C + червленский песок + Na_2SiO_3 Marl 700°C+Chervlensky sand+ Na_2SiO_3		
Хранение 1 год / 1 year storage		
Мергель 700°C + червленский песок + Na_2SiO_3 Marl 700°C+Chervlensky sand+ Na_2SiO_3		
Мергель 700°C + туф + червленский песок + Na_2SiO_3 Marl 700°C+tuff+Chervlensky sand+ Na_2SiO_3		
Клинкерная пыль + червленский песок + Na_2SiO_3 Clinker dust+Chervlensky sand+ Na_2SiO_3		

Таблица 3
Table 3

Краевые углы смачивания поверхности исследуемых образцов рабочими жидкостями
Contact angles of wetting the surface of the test samples with working fluids

Образец Sample	Декан Decan		Этиленгликоль Ethylene glycol		Глицерин Glycerol		Вода Aqua	
	$\theta, ^\circ$	$\cos \theta$	$\theta, ^\circ$	$\cos \theta$	$\theta, ^\circ$	$\cos \theta$	$\theta, ^\circ$	$\cos \theta$
1	9,9	0,985	30,1	0,865	27,6	0,886	28,6	0,878
2	11,6	0,98	27,7	0,885	31,3	0,854	26,9	0,892
3	14,7	0,967	19,9	0,94	24,5	0,910	25,2	0,905
4	17,2	0,955	25,3	0,904	26,2	0,897	15,3	0,965
1a	19,2	0,944	55,3	0,569	40,2	0,764	41	0,755
2a	13,5	0,972	34	0,829	35,2	0,817	31,4	0,854
3a	16,4	0,959	40,3	0,763	30,9	0,858	28,6	0,878
4a	12,9	0,975	41,8	0,745	46,6	0,687	39,1	0,776
5	11,8	0,979	42,7	0,735	59,3	0,511	69,3	0,353
6	12,2	0,977	13,9	0,971	25,7	0,901	20,6	0,936
7	11,8	0,979	25,1	0,906	63,8	0,442	45,2	0,705
Термообра- ботанный мергель 700°C	12,8	0,975	22,8	0,922	27,7	0,885	20,5	0,937
Аспирацион- ная пыль	12,3	0,977	15	0,966	19,3	0,944	15,3	0,965
Клинкерная пыль	8	0,99	30,2	0,864	39,8	0,768	13,2	0,974

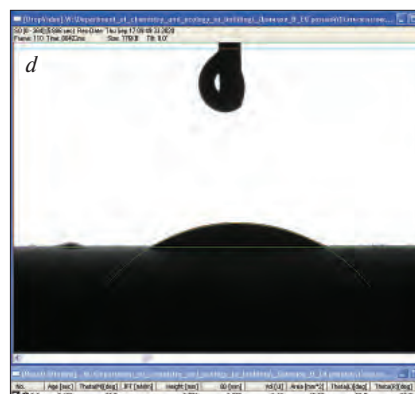
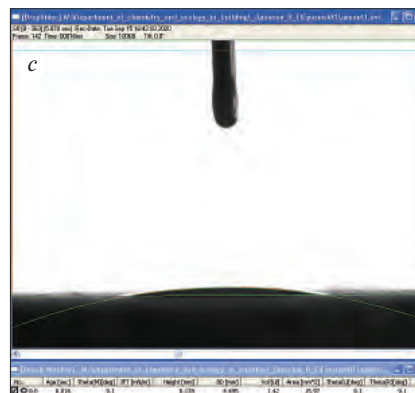
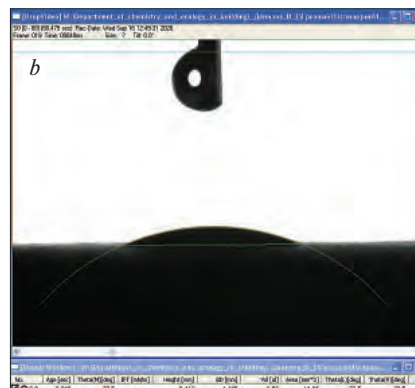
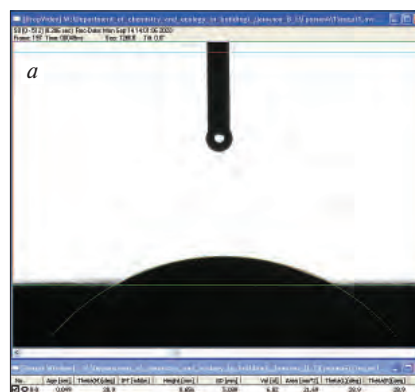


Рис. 2. Капли рабочих жидкостей на образце 1: а – капля воды; б – капля глицерина; с – капля декана; д – капля этиленгликоля

Fig. 2. Photos of droplets of working fluids on the sample 1: a – water drop; b – a drop of glycerin; c – decan drop; d – a drop of ethylene glycol

Таблица 4
Table 4

Рассчитанные значения поверхностного натяжения (σ_s), дисперсионной (σ_s^d) и полярной (σ_s^p) частей его составляющих для всех исследуемых образцов
Calculated values of surface tension (σ_s), dispersion (σ_s^d) and polar (σ_s^p) parts of its components, for all studied samples

Образец Sample	Поверхностное натяжение, мДж/м ² Surface tension, mJ/m ²		
	σ_s^p	σ_s^d	σ_s
1	41,11	18,69	59,81
2	41,46	18,5	59,96
3	42,96	19,03	61,99
4	46,78	17,48	64,26
1a	35,06	15,75	50,81
2a	39,24	18,07	57,31
3a	41,80	16,93	58,73
4a	33,75	17,62	51,37
5	14	23,11	37,11
6	44,27	19,08	63,35
7	26,54	19,5	46,04
Термообработанный мергель 700°C Heat-treated marl 700°C	44,4	18,36	62,76
Аспирационная пыль Aspiration dust	46,64	18,8	65,44
Клинкерная пыль Clinker dust	44,88	16,86	61,74

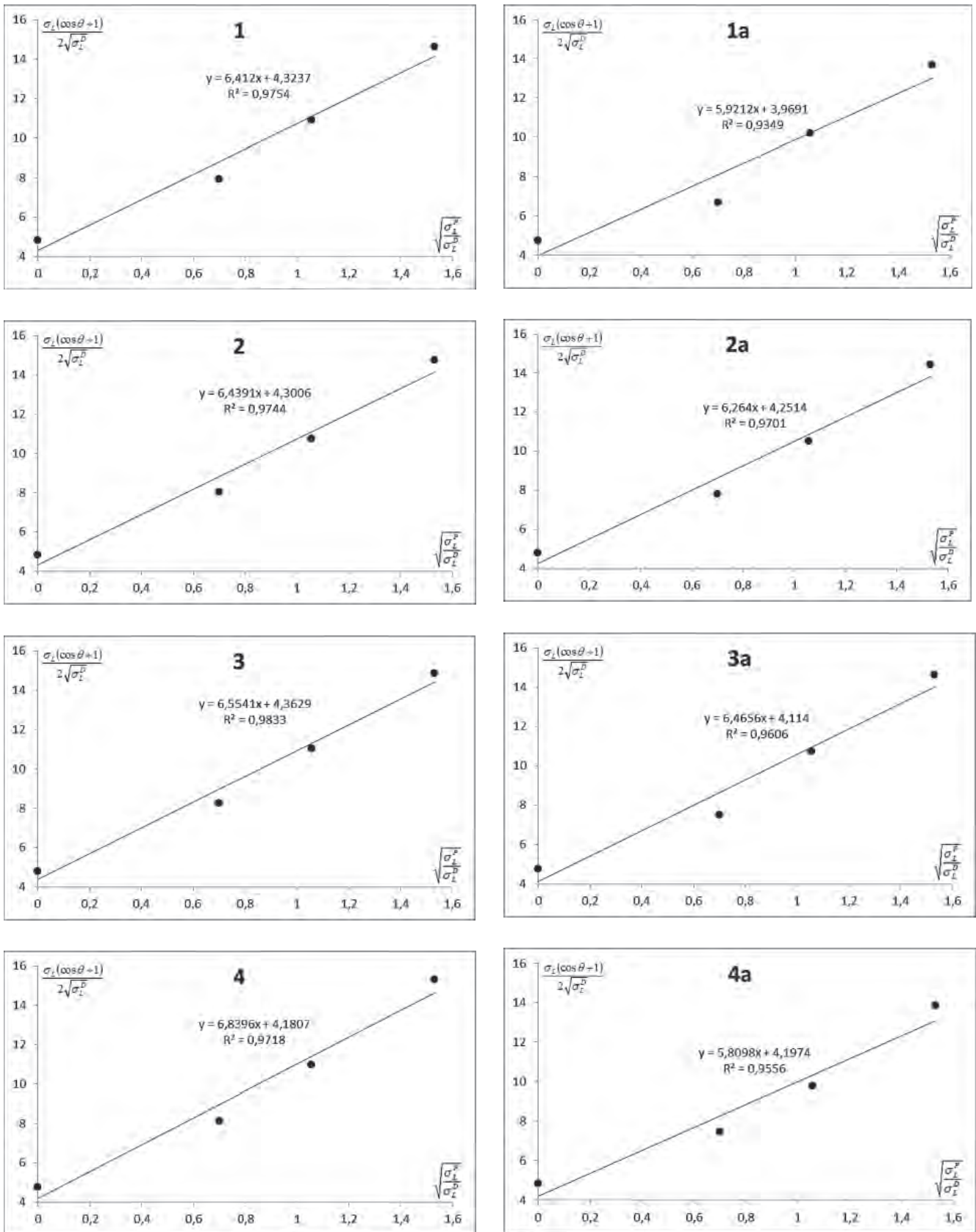


Рис. 3. Функциональная зависимость Оунса–Вендта (2) для исследуемых образцов

Fig. 3. Ouns-Wendt functional dependence (2) for the studied samples

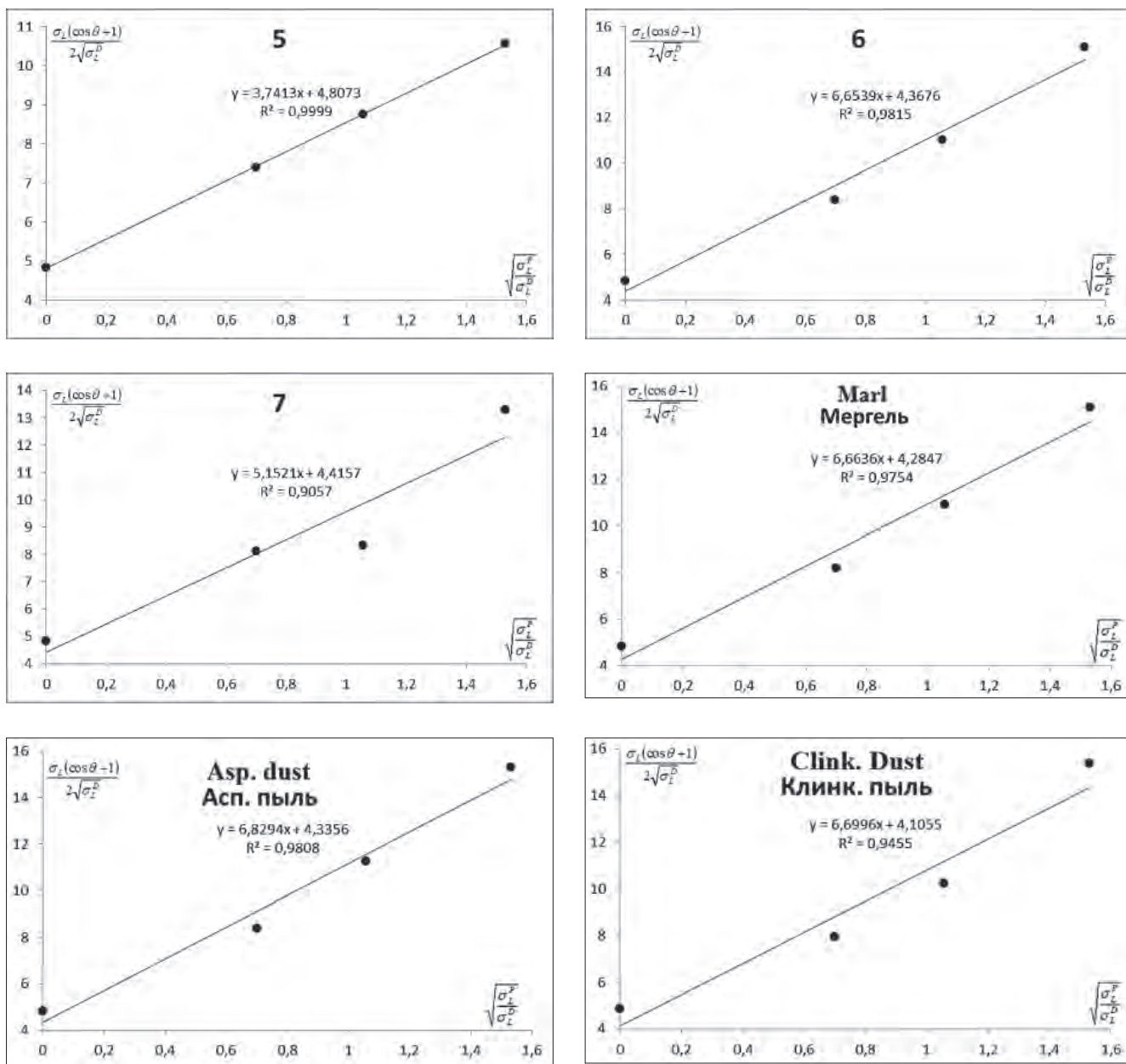


Рис. 3. Окончание
 Fig. 3. Ending

В табл. 4 приведены рассчитанные значения поверхностного натяжения (σ_s), дисперсионной (σ_s^D) и полярной (σ_s^P) частей его составляющих для всех исследуемых образцов.

Сравнительный анализ образцов «аспирационная пыль+червленский песок+Na₂SiO₃» водного (1) и воздушно-сухого (1a) хранения показал, что у образца (1a) полярная составляющая поверхностного натяжения меньше на 16%. Это свидетельствует о том, что его поверхность менее реакционноспособная, хуже смачивается, следовательно, можно предположить, что данный материал (в сравнении с образцом 1) является более долговечным и прочным. Дисперсионная составляющая уменьшилась на 14%. Это свидетельствует о том, что на поверхности преимущественно находятся крупные частицы и агло-

5 kPa for 1 minute in metal molds with a diameter of 30 mm. Compositions of concrete based on a clinker-free binder of alkaline mixing were selected as objects of research; in Table 2, the symbols and composition are given.

An example of an aspiration dust tablet sample prepared for experiments is shown in Fig. 1.

Table 3 shows the experimentally determined values of the contact angles of wetting (θ) of the surface of the test samples with working fluids and the calculated cosines of these angles (Cos θ).

Fig. 2 shows photographs of droplets of working fluids on sample 1 “aspiration dust+Chervlensky sand+Na₂SiO₃” water storage.

Fig. 3 shows the Ouns-Wendt functional dependence (2) for the samples under study. It should be emphasized that the OWRK method makes it possible to esti-

меры. Повышение разброса значений СЭП говорит о том, что поверхность образца (1а) более неоднородная.

Анализ результатов образцов «мергель 700°C+алагирский песок+Na₂SiO₃» водного (2) и воздушно-сухого (2а) хранения; «аспирационная пыль+алагирский песок+Na₂SiO₃» водного (3) и воздушно-сухого (3а) хранения; «мергель 700°C+червленский песок+Na₂SiO₃» водного (4) и воздушно-сухого (4а) хранения позволяет сделать аналогичные выводы.

Сравнивая образец «мергель 700°C+червленский песок+Na₂SiO₃» 1 года хранения (5) с образцами (1–4) и (1а–4а), можно отметить, что значение дисперсионной составляющей поверхностного натяжения выше, поверхность состоит из более мелких частиц. Полярная составляющая СЭП значительно ниже (наименьшее значение из всех образцов), поверхность малореакционноспособная, плохо смачивается водой; можно предположить, что материал имеет самую высокую прочность и долговечность. Низкий разброс значений СЭП говорит о том, что поверхность образца «мергель 700°C+червленский песок+Na₂SiO₃» 1 года хранения (5) однородная и плотная.

Сравнивая образец «мергель 700°C+вулканический туф+червленский песок+Na₂SiO₃» 1 года хранения (6) с образцами (1–4) и (1а–4а), можно отметить, что полярная составляющая СЭП выше, это свидетельствует о том, что его поверхность более реакционноспособная, лучше смачивается, следовательно, можно предположить, что данный материал менее долговечный и прочный. Высокий разброс значений СЭП говорит о том, что поверхность образца (6) более неоднородная.

Сравнивая образец «клинкерная пыль+червленский песок+Na₂SiO₃» 1 года хранения (7) с образцами (1–4) и (1а–4а), можно отметить, что полярная составляющая СЭП ниже. Это свидетельствует, что его поверхность менее реакционноспособная, хуже смачивается, следовательно, можно предположить, что данный материал более долговечный и прочный. Высокий разброс значений СЭП говорит о том, что поверхность образца (7) более неоднородная.

Сравнивая образцы исследуемых порошков (аспирационной пыли, термоактивированного мергеля при 700°C и клинкерной пыли) можно отметить, что для всех характерен низкий разброс значений СЭП, свидетельствующий, что состав порошков и поверхность образцов-запрессовок однородны. Полярные составляющие СЭП выше, чем у образцов-балочек (1–4, 1а–4а, 5–7), следовательно, порошки являются более реакционноспособными; наибольшее значение зафиксировано у аспирационной пыли. У клинкерной пыли зафиксировано наименьшее значение дисперсионной составляющей, что свидетельствует о наличии более крупных частиц по сравнению с другими порошками.

mate the contribution of the polarization (chemical) and dispersion (physical) components to the total value of the energy characteristics of the surface.

Table 4 shows the calculated values of surface tension (σ_s), dispersion (σ_s^d) and polar (σ_s^p) parts of its components, for all studied samples.

Comparative analysis of samples "aspiration dust+Chervlensky sand+Na₂SiO₃" (1) water and (1а) air dry storage at 20±2°C showed that sample (1а) has a polar component of surface tension less by 16%, which indicates that its surface is less reactive, worse wetted, therefore, it can be assumed that this material (in comparison with sample 1) is more durable and strong. The dispersion component decreased by 14%, which indicates that large particles and agglomerates are predominantly located on the surface. An increase in the scatter of the surface free energy (SFE) values indicates that the surface of the sample (1а) is more inhomogeneous.

Analysis of the results of the samples "marl 700°C+Alagirskiy sand+Na₂SiO₃" (2) water and (2а) air dry storage 20±2°C; "aspiration dust+Alagir sand+Na₂SiO₃" (3) water and (3а) air dry storage 20±2°C; "marl 700°C+Chervlensky sand+Na₂SiO₃" (4) water and (4а) air dry storage 20±2°C allows to draw similar conclusions.

Comparing the sample "marl 700°C+Chervlensky sand+Na₂SiO₃" 1 year storage (5) with samples (1–4) and (1а–4а), it can be noted that the value of the dispersion component of surface tension is higher, the surface consists of smaller particles. The polar component of SFE is much lower (the smallest value of all samples), the surface is slightly reactive, poorly wetted with water, it can be assumed that the material has the highest strength and durability. The low scatter of SFE values indicates that the surface of the sample "marl 700°C+Chervlensky sand+Na₂SiO₃" 1 year of storage (5) is homogeneous and dense.

Comparing the sample "marl 700°C+volcanic tuff+Chervlensky sand+Na₂SiO₃" 1 year storage (6) with samples (1–4) and (1а–4а), it can be noted that the polar component of SFE is higher, which indicates that its surface is more reactive, better wetted, therefore, it can be assumed that this material is less durable and strong. The high scatter of SFE values indicates that the surface of the sample "marl 700°C+volcanic tuff+Chervlensky sand+Na₂SiO₃" (6) is more heterogeneous.

Comparing the sample "clinker dust+Chervlensky sand+Na₂SiO₃" 1 year of storage (7) with samples (1–4) and (1а–4а), it can be noted that the polar component of the SFE is lower, which indicates that its surface is less reactive, worse wetting, therefore, it can be assumed that this material is more durable and strong. The high scatter of the SFE values indicates that the surface of the sample "clinker dust+Chervlensky sand+Na₂SiO₃" 1 year of storage (7) is more heterogeneous.

Comparing the samples of the studied powders (aspiration dust, thermoactivated marl at 700°C, and clinker dust), it can be noted that all are characterized by a low scatter of the SFE values, which indicates that the composition of the powders and the surface of the pressed samples are homogeneous. The polar components of the SFE are

Результаты проведенных исследований показали, что метод ОВРК позволил определить характер структурных межмолекулярных связей и свободную поверхностную энергию сложной многокомпонентной системы «реакционный минеральный компонент – щелочной затворитель». Функциональное уравнение Оунса–Вендта (2) исследуемых образцов позволило проследить изменение структуры и текстуры цементного камня в зависимости от возраста, состава и условий твердения. Поверхность образцов более длительного срока хранения является достаточно плотной и несмачиваемой, что гарантирует высокую долговечность и прочность бетона. Полученные закономерности подтверждают эффективность бесклинкерной технологии, а разработки вяжущих щелочного затворения будут занимать должное конкурентоспособное положение на строительном рынке.

Список литературы / References

1. Chen L., Wang Z., Wang Y. and Feng J. Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer. *Materials (Basel)*. 2016. No. 9. 767. DOI: 10.3390/ma9090767
2. Zhang Z., Provis J., Zou J., Reid A. and Wang H. Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture. *Cement and Concrete Research*. 2016. Vol. 85, pp. 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.007>
3. Gao X.X., Michaud P., Joussein E., Rossignol S. Behavior of metakaolin-based potassium geopolymers in acidic solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013. Vol.380, pp.95–102. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2013.09.002
4. Kadhim A., Sadique M., Al-Mufti R. and Hashim Kh. Long-term performance of novel high-calcium one-part alkali-activated cement developed from thermally activated lime kiln dust. *Journal of Building Engineering*. 2020. Vol. 32. 101766. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101766>
5. Sturm P., Gluth G.J.G., Brouwers H.J.H. and Kühne H.-C. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 124, pp.961–966. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.017>
6. Nuruddin F., Demie S., Memon F.A. and Shafiq N. Effect of superplasticizer and naoh molarity on workability, compressive strength and microstructure properties of self-compacting geopolymer concrete. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*. 2011. Vol. 5. No. 3, pp. 187–194.
7. Villa C., Pecina E., Torres R. and Gómez-Zamorano L. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24 (11), pp. 2084–2090. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.052>
8. Alex T., Nath S.K., Kumar S., Kalinkin B., Gurevich E. et al. Utilization of zinc slag through geopolymerization: Influence of milling atmosphere. *International Journal of Mineral Processing*. 2013. Vol. 123, pp. 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.06.001>
9. Ali A. Shubbar, Monower Sadique, Mohammed S. Nasr, Zainab S. Al-Khafaji, Khalid S. Hashim. The impact of grinding time on properties of cement mortar incorporated high volume waste paper sludge ash. *Karbala International Journal of Modern Science*. 2020. Vol. 6. Iss. 4. Art.7. DOI: 10.33640/2405-609X.2149
10. Nan Ye, Ye Chen, Jiakuan Yang, Sha Liang, Yong Hu, Bo Xiao, Qifei Huang, Yafei Shi, Jingping Hu, Xu Wu. Co-disposal of MSWI fly ash and Bayer red mud using an one-part geopolymeric system. *Journal of Hazardous Materials*. 2016. Vol. 318, pp. 70–78. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.06.042
11. Bataev D.K.-S., Murtazaev S.-A.Yu., Salamanova M.Sh. Fine-grained concretes on non-clinker binders with highly disperse mineral components. *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 931, pp. 552–557. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.931.552>
12. Саламанова М.Ш., Муртазаев С.-А.Ю. Цементы щелочной активации: возможность снижения энергоемкости получения строительных композитов // *Строительные материалы*. 2019. № 7. С. 32–40. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-32-40>
12. Salamanova M.Sh., Murtazaev S.-A.Yu. Cements of alkaline activation the possibility of reducing the energy intensity of building composites. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2019. No. 7, pp. 32–40. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-32-40>

13. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш. Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы // *Приволжский научный журнал*. 2018. Т. 46. № 2. С. 65–70.
13. Murtazayev S-A.Yu., Salamanova M.Sh. Prospects of the use of thermoactivated raw material of aluminosilicate nature. *Privolzhskii nauchnyi zhurnal*. 2018. Vol. 46. No. 2, pp. 65–70. (In Russian).
14. Саламанова М.Ш., Алиев С.А., Муртазаева П.С.-А. Структура и свойства вяжущих щелочной активации с использованием цементной пыли // *Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки*. 2019. Т. 46. № 2. С. 148–158.
14. Salamanova M.Sh., Aliyev S.A., Murtazayev R.S.-A. The structure and properties of binders alkaline activation using cement dust. *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. 2019. Vol. 46. No. 2, pp. 148–158. (In Russian).
15. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш., Исмаилова З.Кх. The Use of highly active additives for the production of clinkerless binders. *Proceedings of the International Symposium “Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research” (ISEES 2018)*. <https://doi.org/10.2991/isees-18.2018.68>
16. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш., Алашанов А., Исмаилова З. Features of production of fine concretes based on clinkerless binders of alkaline mixing. *14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019) Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 23–27 September 2019. Belgorod, pp. 385–388.
17. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш., Минтсаев М.Ш., Бисultanov R.G Fine-grained concretes with clinker-free binders on an alkali gauging. *Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST)*. April 2019. Vol. 1, pp. 500–503.
18. Sturm P., Gluth G.J.G., Jäger C., Brouwers H.J.H., Kühne H.-C. Sulfuric acid resistance of one-part alkali-activated mortars. *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 109, pp. 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.009>
19. Koenig A., Herrmann A., Overmann S., Dehn F. Resistance of alkali-activated binders to organic acid attack: Assessment of evaluation criteria and damage mechanisms. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 151, pp. 405–413. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.117
20. Khater A., and Gawwad H. Effect of firing temperatures on alkali activated Geopolymer mortar doped with MWCNT. *Advances in Nano Research*, 2015. No. 3 (4), pp. 225–242. DOI: 10.12989/anr.2015.3.4.225
21. Khater A., Nagar A.M. and Ezzat M. Optimization of alkali activated grog/ceramic wastes geopolymer bricks. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2016. No. 5 (1), pp. 37–46. DOI: 10.15680/IJIRSET.2015.0501005
22. Nagajothi S. and Elavenil S. Strength assessment of geopolymer concrete using M-sand. *International Journal of Chemical Sciences*. 2016. No. 14 (1), pp. 115–126.
23. Stelmakh S.A., Nazhnev M.P., Shcherban E.M., Yanovskaya A.V., Cherpakov A.V. Selection of the composition for centrifuged concrete, types of centrifuges and compaction modes of concrete mixtures. *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (PHENMA 2018). Abstracts & Schedule*. Busan, Republic of Korea, 9–11 August 2018, p. 337.
24. Salamanova M.Sh., Murtazayev S.Yu. Clinker-free binders based on finely dispersed mineral components. *20 Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. 12–14 September 2018, Bauhaus-Universität Weimar*. Band 1 und 2. Weimar: 2018. B. 2, pp. 707–714.

А.И. КУДЯКОВ¹, д-р техн. наук, профессор (kudyakow@mail.tomsknet.ru),
И.А. ПРИЩЕПА¹, магистр, старший преподаватель (ingaprishepa@mail.ru);
С.П. ОСИПОВ², канд. техн. наук (osip1809@rambler.ru)

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет (634003, г. Томск, Соляная пл., 2)

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30)

Цементный пенобетон неавтоклавного твердения с термомодифицированной торфяной добавкой

Представлены результаты исследования цементного конструкционно-теплоизоляционного пенобетона для индивидуального жилищного строительства. Предложено в качестве модифицирующей добавки, повышающей однородность структуры и качество пенобетона, использовать микропористую органоминеральную торфяную добавку ТМТ600. Показано, что при введении в водный раствор синтетического пенообразователя торфяной добавки ТМТ600 стабилизируется стойкость пены, что положительно влияет на снижение расслаиваемости пенобетонной смеси и повышает технологичность при индивидуальном строительстве. В результате проведенных исследований установлено, что применение добавки ТМТ600 в пенобетоне позволяет получить стабильную высокую прочность В2,5 при средней плотности D700 за счет более плотного и прочного цементного камня и микропоризованной структуре перегородок (практически без изменения средней плотности); теплопроводность – 0,1 Вт/(м·К); усадку – 1,7 мм/м и морозостойкость F – 50.

Ключевые слова: пенобетон, термомодифицированная торфяная добавка ТМТ600, кратность и стойкость пены, структурообразование, прочность, плотность, теплопроводность, усадка.

Для цитирования: Кудяков А.И., Прищепка И.А. Осипов С.П. Цементный пенобетон неавтоклавного твердения с термомодифицированной торфяной добавкой // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 40–49.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-40-49>

A.I. KUDYAKOV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (kudyakow@mail.tomsknet.ru),

I.A. PRISHEPA¹, Master, senior lecturer (ingaprishepa@mail.ru);

S.P. OSIPOV², Candidate of Sciences (Engineering) (osip1809@rambler.ru)

¹ Tomsk State University of Architecture and Building (2, Solyanaya Square, Tomsk, 634003, Russia)

² National Research Tomsk Polytechnic University (30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050 Russian Federation)

Non-Autoclaved Cement Foam Concrete with Thermal Modified Peat Additive

The results of research of cement-based structural and heat-insulating foam concrete for individual housing construction are presented. It has been suggested to use microporous organomineral peat additive TMT600 as a modifying additive increasing homogeneity of structure and quality of foam concrete. It has been shown that the introduction of the peat additive TMT600 into the water solution of synthetic foaming agent stabilizes the resistance of positively influences the reduction of the delaminability of foam concrete mixture and increases manufacturability at individual construction. As a result of conducted researches it was established, that the use of additive TMT600 in foamed concrete allows to get a stable high strength B2.5 with average density D700 due to more dense and strong cement stone and microporous structure of partitions (practically without changing of average density); thermal conductivity – 0.1 W/(m·K); shrinkage – 1.7 mm/m and freeze-resistance F50.

Keywords: foamed concrete, thermo-modified peat additive TMT600, foam multiplicity and resistance, structure formation, strength, density, thermal conductivity, shrinkage.

For citation: Kudyakov A.I., Prishchepa I.A. Osipov S.P. Non-autoclaved cement foam concrete with thermal modified peat additive. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 40–49. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-40-49>

В строительном комплексе России происходит существенная реструктуризация жилищного строительства с увеличением объемов индивидуального жилья (ИЖС) [1, 2]. Во время пандемии (с 2020 г.) у населения повысилось желание жить в относительной самоизоляции и осуществлять производственную деятельность дистанционно – непосредственно в индивидуальном жилье. Построить или приобрести индивидуальный дом в пятилетней перспективе хотели бы более 3 млн семей. В России в 2020 г. введено 64,4 млн м² жилья, в том числе 34 млн м² – ИЖС. Минстрой России разработал программу развития ИЖС до 2024 г. с увеличением годового объема до 40 млн м².

The Russian construction complex is undergoing a significant restructuring of housing construction with an increase of individual housing [1, 2]. During the pandemic, the human's desire to live in relative self-isolation and to carry out productive activities remotely – directly in individual housing has increased. More than 3 million families would like to build or purchase an individual house in the five-year perspective. There will be 64.4 million housing units commissioned in Russia in 2020, of which 34 million square meters will be individual housing. The Russian Ministry of Construction has developed a program for the development of residential housing until 2024, with an increase in the annual volume of residential housing up to 40 million m².

При принятии решения о строительстве собственного жилья большое значение имеет вид и стоимость стенового материала. На современном этапе развития строительства энергоэффективных жилых зданий с комфортной средой проживания для устройства ограждающих конструкций малоэтажных домов привлекательным является цементный пенобетон неавтоклавного твердения [3–5]. Пенобетон марки по средней плотности D600–D700 обеспечивает требуемую теплозащиту, несущую способность, долговечность и пожаростойкость стеновых конструкций малоэтажного жилого дома [6–8].

При управлении технологическими процессами производства изделий или конструкций из пенобетона возникают проблемы в обеспечении однородности структуры, прочности и теплопроводности. Основными причинами появления отмеченных проблем являются: недостаточная стабильность пены; неравномерность распределения пор по объему материала; расслоение пенобетонной смеси из-за повышения средней плотности и водоцементного отношения цементной матрицы, формирующей межпоровые перегородки; замедленное структурообразование в ранние сроки твердения. Указанные явления приводят к снижению прочности пенобетона и теплозащитных характеристик, а также к повышению усадочных деформаций [9–11].

Повышение качества пенобетона неавтоклавного твердения традиционно достигается путем введения в пенобетонную смесь в процессе приготовления дисперсных минеральных или органических добавок, например золы, шлаков, волокон и микросфер [12–16]. Однако указанные дисперсные добавки частично разрушают пузырьки пены в пенобетонной смеси, что приводит к снижению пористости и теплозащитных свойств пенобетона. Для поддержания стабильности пены и прочности межпоровых перегородок на заданных уровнях используются также дисперсные органоминеральные добавки, повышающие стойкость пены, прочность цементной матрицы и формирующие в межпоровых перегородках пенобетона микропоры [11, 17]. Одним из примеров таких органоминеральных добавок, существенно улучшающих качество цементного пенобетона, является термомодифицированный торф (ТМТ).

В работах [17, 18] отмечено, что при введении в цементное тесто термомодифицированного при 400–800°C торфа увеличивается прочность при сжатии цементного камня. Наибольший прирост прочности обеспечивается при использовании торфяной добавки, термомодифицированной при 600°C (ТМТ600). Плотность термомодифицированных торфяных добавок существенно меньше плотности портландцемента и мелкого заполнителя, поэтому можно предположить, что их введение в пенобетонную смесь приведет к уменьшению средней плотности межпоровых перегородок пено-

The type and cost of the wall material plays the great importance while deciding on the construction of one's own dwelling. At the modern stage of construction development of energy-efficient residential buildings with comfortable living environment for the device of enclosing structures of low-rise houses, the most attractive is cement foam concrete non-autoclave curing [3–5]. Foam-concrete with grade of average density D600–D700 provides required heat protection, load-carrying ability, durability and fire resistance of wall structures of low-rise apartment houses [6–8].

When managing the technological processes of foam concrete products or structures, problems arise in ensuring the uniformity of structure, strength and thermal conductivity. The main causes of these problems are: insufficient stability of foam; uneven distribution of pores in the volume of the material; delamination of foam concrete mixture due to increasing average density and water-cement ratio of cement matrix, forming interstices; delayed structure formation in the early terms of hardening. These phenomena lead to a decrease in the strength of foam concrete and thermal characteristics, as well as increasing shrinkage [9–11].

Improving the quality of non-autoclaved foam concrete is traditionally achieved by the introduction of dispersed mineral or organic additives, such as ash, slag, fibers and microspheres [12–16], into the foam concrete mixture in the preparation process. However, these disperse additives partially destroy the foam bubbles in the foam concrete mixture, which leads to a reduction in porosity and thermal properties of the foam concrete. Dispersed organomineral additives which increase foam stability, cement matrix strength and form micro pores in interstitial partitions of foam concrete also serve to maintain foam stability and interstitial partition strength at specified levels [11, 17]. One example of such organomineral additives which significantly improve the quality of cement foam concrete is thermally modified peat (TMT).

In works [17, 18] it is noted that the introduction of peat thermomodified at 400–800°C in the cement dough increases the strength of cement stone in compression. The greatest increase in strength is provided when using peat additive thermally modified at 600°C (TMT600). The density of thermally modified peat additives is significantly lower than densities of Portland cement and fine aggregate, so we can assume that the introduction of peat additives in the foam concrete mixture will reduce the average density of interstitial partitions of foam concrete while maintaining the strength. In that case, according to the above hypothesis, the content of micro pores in the cement baffles would increase and consequently the heat insulating properties of foam concrete would increase. Based on the above it follows that the improvement of technologies of foam concrete production with thermo-modified additive is impossible without a rational choice of parameters of technological processes, carried out on the basis of research of corresponding porous structures and their physical and mechanical properties.

бетона при сохранении прочности. В этом случае, согласно приведенной гипотезе, увеличится содержание микропор в цементных перегородках, а значит, и теплоизолирующие свойства пенобетона. Из вышеизложенного следует, что совершенствование технологии производства пенобетонов повышенного качества с термомодифицированной добавкой невозможно без рационального выбора параметров технологических процессов, устанавливаемых на основе исследований соответствующих пористых структур и их физико-механических свойств.

Исходные материалы

При проведении исследований по установлению оптимальных структурно-технологических характеристик пенобетона с термомодифицированной добавкой использовались: портландцемент Топкинского завода ЦЕМ I 42,5Н (ГОСТ 30515–2020 «Цементы общестроительные. Технические условия»); песок Кудровского месторождения Томской области с модулем крупности 1,8 (ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ. Технические условия»); синтетический пенообразователь Бенотех ПБ-С (ГОСТ 24211–2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия»); термомодифицированная добавка ТМТ600, изготовленная при тепловой обработке низинного торфа Гусевского месторождения Томской области в реакторе с ограниченным доступом воздуха при температуре 600°C и последующим измельчением. Удельная поверхность торфяной добавки 600 м²/кг; истинная плотность 2170 кг/м³; размер дисперсных частиц 42±3 мкм. Термомодифицированная добавка состоит из углеродных и органоминеральных соединений, обеспечивающих армирующий и структурирующий эффекты при твердении цементного камня пенобетона [18, 19].

Методы испытаний пенобетонов

К основным физико-механическим параметрам, характеризующим качество пенобетона, относятся средняя плотность и предел прочности при сжатии. Отмеченные характеристики пенобетона испытывались стандартными методами.

Параметры качества пенобетонов существенно зависят от распределения пор по размерам, а также от степени однородности пористости (плотности) по объему пенобетона. Здесь под степенью однородности пористости понимается различие ее уровней в виртуальных структурных элементах образцов испытываемого пенобетона. В качестве виртуальных структурных элементов (локальных объемов) тестовых образцов могут быть использованы, например, кубы. Достоинством таких элементов является возможность заполнения виртуального объема испытываемого образца без перекрытий и мертвых зон. Размеры виртуальных структурных элементов могут варьироваться от поставленной задачи и метода исследования

Raw Materials

During the research for improvement, the following were used: Portland cement of Topki plant CEM I 42,5H (GOST 30515–2020), sand of Kudrovsky deposit of Tomsk region, grain modulus 1.8 (GOST 8736–2014), synthetic blowing agent Benotech PB-S (GOST 24211–2008), thermally modified additive TMT600, made by heat treatment of lowland peat of Gusevsky deposit of Tomsk region in reactor with limited air access at temperature 600°C with subsequent crushing. Specific surface area of the peat additive is 600 m²/kg, true density is 2170 kg/m³, size of dispersed particles is 42±3 microns. The thermo-modified additive consists of carbon and organomineral compounds which provide reinforcing and structuring effects during the hardening of the cement stone of foam concrete [18, 19].

Test methods for foam concrete

The main physical and mechanical parameters that characterise foam concrete are the average density and the compressive strength. The above-mentioned characteristics of foamed concrete were evaluated by means of standard test methods.

It was noted above, that the consumer properties of foamed concrete, besides the above mentioned parameters, are determined by the pore size distribution, as well as by the degree of porosity (density) uniformity over the volume of the foam concrete. Here, the degree of porosity uniformity is understood as the difference in its levels in the virtual structural elements of the samples of the tested foam concrete. As virtual structural elements (local volumes) of test samples can be used, for example, cubes. The advantage of such elements is the ability to fill the virtual volume of the test specimen without overlaps and “dead” zones. The size of the virtual structural elements may vary depending on the task at hand and the method of investigating the internal structure of foamed concrete. The methods of electron microscopy and X-ray computed tomography are now widely used in the study of porosity, measurement of pore size and uniformity of their distribution in the volume of foam concrete.

Results

It is known that the production process of foamed concrete consists of several stages and the quality of the foam concrete is determined by the consumption results of these stages.

The effect of TMT additive in an aqueous solution of a foaming agent on the quality of the foam

The quality of the foam is determined by the multiplicity and resistance. Fig. 1 shows the dependencies of foam consistency and durability on the amount of TMT600 (in %). The analysis of the data shown in Fig. 1 shows that an increase in the addition of TMT up to 2% in an aqueous blowing agent solution leads to an increase in foam firmness (Fig. 1).

внутренней структуры пенобетонов. При исследовании пористости, измерении размера пор и равномерности распределения их в объеме пенобетона в настоящее время широко используются методы электронной микроскопии и рентгеновской компьютерной томографии.

Результаты

Известно, что технологический процесс производства пенобетона состоит из нескольких стадий и качество пенобетона определяется потребительскими результатами исполнения этих стадий.

Влияние добавки ТМТ в водном растворе пенообразователя на качество пены

Качество пены определяется кратностью и стойкостью. На рис. 1 приведены зависимости кратности и стойкости пены от величины добавки ТМТ600 (в %). Из анализа данных, представленных на рис. 1, следует, что при увеличении добавки ТМТ до 2% в водном растворе пенообразователя наблюдается возрастание стойкости пены.

Наибольший эффект по стабильности (стойкости) наблюдается у пены с 1,5–2,5% торфяной добавки ТМТ600. Как видно из микроструктуры пены (рис. 2), микрочастицы добавки ТМТ600 мигрируют по границам раздела фаз пены с образованием агрегатов достаточно крупных размеров, особенно в узлах ребер Плато.

Из анализа результатов экспериментальных данных следует, что добавка ТМТ600 концентрируется на границах раздела фаз пенообразователя, где сосредоточена наибольшая нескомпенсированная энергия сил поверхностного натяжения.

Концентрация добавки ТМТ600 в узлах и на поверхности границы раздела фаз пены приводит к повышению ее устойчивости, что хорошо согласуется с литературными данными [9, 10]. Массоперенос частиц осуществляется не только диффузионным, но и конвективным путем. Ускоренное перемещение частиц может осуществляться также за счет электростатического взаимодействия зарядов на поверхности пены и торфяной добавки. Геометрия структурных ячеек пены имеет вид многоугольников, состоящих преимущественно из шести- и пятиугольников. С течением времени в результате проявления эффекта синерезиса и взаимодействия анионоактивных пенообразующих ПАВ происходит уплотнение пространственной структурной сетки

The greatest effect in terms of stability (resistance) is observed in foam with 1.5–2.5% peat additive TMT600. As can be seen from the foam microstructure (Fig. 2), the microparticles of the TMT600 additive migrate along the foam interfaces with the formation of rather large aggregates, especially at the nodes of the Plato ribs.

From the analysis of the experimental data results, it follows that the TMT600 additive is concentrated at the foaming agent phase boundaries, where the largest uncompensated energy of the surface tension forces is concentrated.

Concentrating TMT600 additive in the nodes and on the surface of the interface of foam leads to increasing its stability, which agrees well with the literature data [9, 10]. Mass transfer of particles is carried out not only by diffusion but also by convection way. The accelerated movement of particles can also be achieved by electrostatic interaction of charges both on the surface of the foam and the peat additive. The geometry of the structural cells of the foam is polygonal, consisting predominantly of hexagons and pentagons. Over time, as a result of the syneresis effect and the interaction of anion-active surfactants, densification of the spatial structural grid of the foam occurs, accompanied by separation of the liquid through Plato-Hibbs channels. This is due to a decrease in entropy, the collapse of more unstable bubbles and the formation of new bonds between them. The addition of TMT600 entrains the liquid and distributes it in the

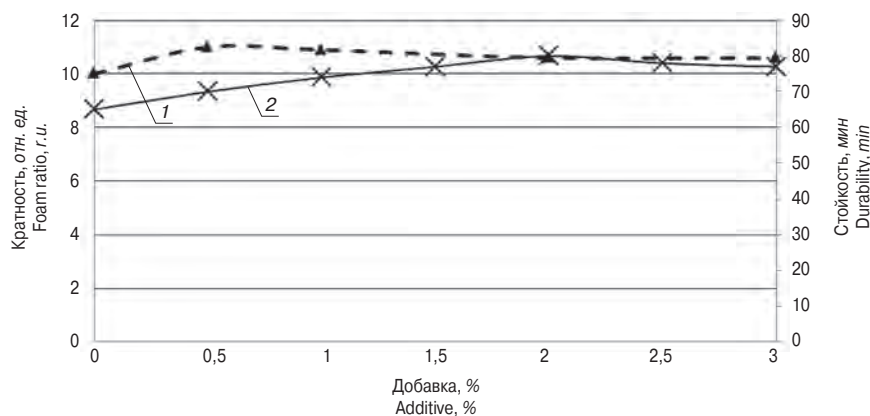


Рис. 1. Влияние торфяной добавки ТМТ600 на кратность и стойкость пены: 1 – кратность, отн. ед.; 2 – стойкость, мин

Fig. 1. Influence of peat additive TMT600 on the expansion rate and foam stability: 1 – foam ratio, relative units; 2 – durability, min

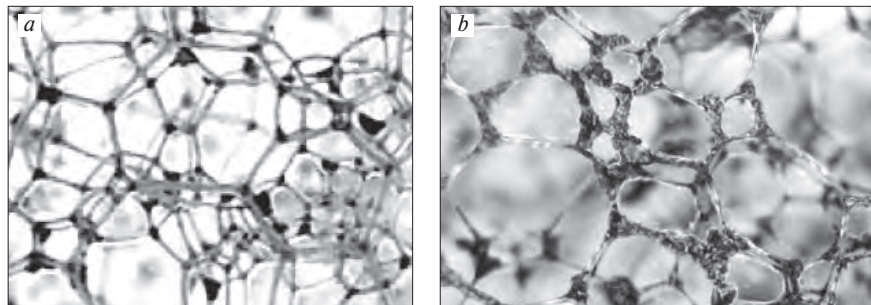


Рис. 2. Распределение добавки ТМТ 600 по каналам Плато–Гиббса: а – 5 мин после приготовления пены; б – 60 мин после приготовления пены

Fig. 2. Distribution of the TMT 600 additive through the Plateau-Gibbs channels: а – 5 minutes after the preparation of the foam; б – 60 minutes after the preparation of the foam

Таблица 1
Table 1

Условия планирования экспериментов в процессе изготовления пенобетона с добавкой TMT600
Conditions for planning experiments in the process of manufacturing foam concrete with the addition of TMT600

Факторы Factors		Уровни варьирования Level of variation			Интервал варьирования Variation interval
Натуральный вид Natural view	Кодированный вид Coded view	-1	0	1	
В/Т W/T	X1	0,45	0,5	0,55	0,05
TMT600, кг TMT600, kg	X2	1,04	2,08	3,12	1,04
Пенообразователь, кг Foaming agent, kg	X3	0,45	0,9	1,35	0,45

пены, сопровождаемое отделением жидкости через каналы Плато–Гиббса. Происходит это из-за снижения энтропии, схлопывания менее стабильных пузырьков и образованием новых связей между ними. Добавка TMT600 увлекается жидкостью и распределяется в узлах, уплотняя микроструктуру и повышая стойкость пены.

Выбор параметров технологического процесса изготовления пенобетона

При разработке эффективной технологии пенобетона с добавкой TMT600 большое значение придается процессу проектирования и оптимизации составов. Одним из методов обеспечения эффективности проведения научно-исследовательских работ и установления закономерностей изменения свойств от содержания компонентов является использование математических методов планирования экспериментов, что позволяет обеспечить снижение продолжительности исследований и затрат при одновременном повышении качества результатов исследований.

Оценку оптимизации свойств пенобетона проводили на основании анализа физико-механических характеристик: средней плотности и предела прочности при сжатии. С повышением плотности возрастает прочность каркаса пенобетона, а также долговечность изделий. При увеличении пористости снижается средняя плотность пенобетона, что приводит к уменьшению теплопроводности материала и повышению теплозащиты ограждающих конструкций.

В качестве варьируемых параметров принято: водотвердое отношение (В/Т), количество добавки TMT600 и пенообразователя на 1 м³ пенобетона. Условия варьирования выбраны на основании ранее проведенных экспериментальных лабораторных исследований [20].

На основании условий планирования эксперимента была составлена матрица планирования, согласно которой изготовлены стандартные образцы и определены основные физико-механические харак-

кты, уплотняя микроструктуру и повышая стойкость пены.

The choice of parameters of the technological process for the manufacture of foam concrete

When developing effective technology of foamed concrete with TMT600 additive great importance is given to the process of design and optimization of compositions. One of the methods to ensure the efficiency of research work and to establish regularities of properties change depending on components content is the use of mathematical methods of experiments planning, which allows to reduce the duration of research and costs while improving the quality of research results.

The evaluation of the optimization of foam concrete properties was carried out on the basis of the analysis of physical and mechanical characteristics: average density and compressive strength. As the density increases, the strength of the foam concrete frame increases, as well as the durability of the products. With the increase of porosity, the average density of foam concrete decreases, which leads to decrease of thermal conductivity of material and increase of heat protection of enclosure constructions.

The following parameters were taken as varying ones: water hardness ratio (W/T), amount of additive TMT600 and blowing agent per 1 m³ of foam concrete. Varying conditions are taken on the basis of previously conducted experimental laboratory research [20].

Based on experimental planning conditions a planning matrix was made, according to which standard samples were made and basic physical and mechanical characteristics of foamed concrete (ultimate compressive strength and average density) were determined.

On the basis of the experimental data the equations of regression were received and nomograms of dependence of compressive strength and average density on the content of additive TMT600 were made (Fig. 3).

On the basis of the obtained equations of regression nomograms of dependences of density and the limit of strength in compression presented in Fig. 3. On the basis of the obtained regression equations, nomograms

Таблица 2
Table 2

Разработанные составы неавтоклавно пенобетона
Developed compositions of non-autoclaved foam concrete

Наименование Name	Цемент, кг/м ³ Cement, kg/m ³	Песок кг/м ³ Sand, kg/m ³	Вода, л/м ³ Water, kg/m ³	Пенообразователь, л/м ³ Foamingagent, l/m ³	TMT600, кг/м ³ TMT600, kg/m ³
Пенобетон без добавки Foam concrete	416	265	340	0,9	
Пенобетон с добавкой TMT600 Foam concrete with TMT600	346	208	283	0,9	2,08

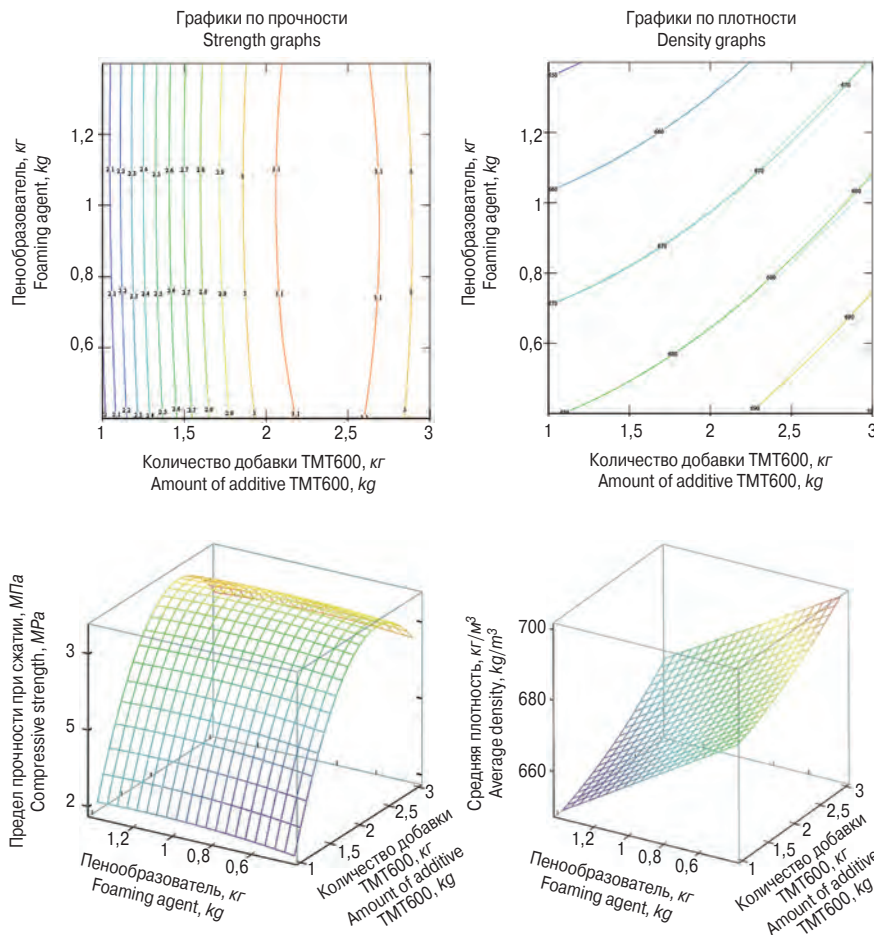


Рис. 3. Зависимость средней плотности и прочности пенобетона с добавкой TMT600 от факторов варьирования
Fig. 3. Dependence of the average density and strength of foam concrete with the addition of TMT600 on the variation factors

теристики пенобетона (предел прочности при сжатии и средняя плотность).

На основе экспериментальных данных получены уравнения регрессии и построены номограммы зависимости прочности при сжатии и средней плотности от содержания добавки TMT600 (рис. 3).

На основе полученных уравнений регрессии были построены номограммы зависимостей средней плотности и предела прочности при сжатии, представленные на рис. 3.

of the dependences of the average density and compressive strength presented in Fig. 1 were constructed.

Taking into account the performed analysis, the optimal compositions of foam concretes are established, presented in Table. 2.

Fig. 4 shows the results of studies on the kinetics of structure formation of foamed concrete with the addition of TMT600. The results show that during 28 days of hardening there is an increase in strength of foam concrete up to 43%. The peat additive TMT600 increases the degree of cement hydration, the content of low-base hydrosilicates increases, the cement contractility increases, the formation of a denser structure of cement stone in the interstitial partitions with increased strength with the inclusion of small pores of dispersed peat particles is provided [18–20].

Assessment of the internal structure of foam concrete

To assess the internal structure of foam concrete with the addition of TMT600, an electron microscopic analysis of samples at the age of 28 days was carried out. On fig. 5 shows electron microscopic images of layers of foam concrete with the addition of TMT600 and a control sample of foam concrete. Images are shown for two levels of detail.

From the analysis of the images presented in Fig. 5, it can be concluded that it is practically difficult to assess porosity from local volumes of a test sample and determine the nature of the pore size distribution by this method.

Three-dimensional X-ray computed micro-tomography in recent years has acquired the status of the main

С учетом выполненного анализа установлены оптимальные составы пенобетонов, представленные в табл. 2.

На рис. 4 приведены результаты исследований по кинетике структурообразования пенобетона с добавкой ТМТ600. Установлено, что в течение 28 сут твердения наблюдается прирост прочности пенобетона до 43%. Торфяная добавка ТМТ600 повышает степень гидратации цемента, увеличивается содержание низкоосновных гидросиликатов, повышается контракция цементного теста, обеспечивается формирование более плотной структуры цементного камня в межпоровых перегородках с повышенной прочностью с включением мелких пор дисперсных торфяных частиц [18–20].

Оценка внутренней структуры пенобетона

Для оценки внутренней структуры пенобетона с добавкой ТМТ600 был проведен электронно-микроскопический анализ образцов в возрасте 28 сут. На рис. 5 приведены электронно-микроскопические изображения слоев пенобетона с добавкой ТМТ600 и контрольного образца пенобетона. Изображения приведены для двух уровней детализации.

Из анализа изображений, представленных на рис. 5, можно сделать вывод о практической сложности оценки пористости по локальным объемам тестового образца и определения характера распределения пор по размерам данным способом.

Трехмерная рентгеновская компьютерная микротомография в последние годы приобрела статус основного метода исследования внутренней структуры разнообразных пеноматериалов, в том числе и пенобетонов [21, 22].

Внутренняя структура испытуемых образцов пенобетона была визуализирована методом компьютерной томографии. Для всех образцов пенобетона размер элемента пространственного изображения (вокселя) оказался близок к 75 мкм. Для анализа пористости

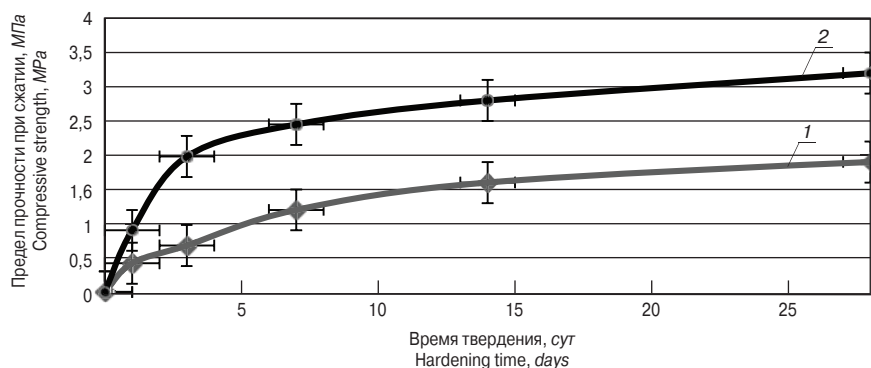


Рис. 4. Кинетика структурообразования пенобетона: 1 – пенобетон; 2 – пенобетон с ТМТ600
 Fig. 4. Kinetics of structure formation of foam concrete: 1 – foam concrete; 2 – foam concrete with ТМТ600

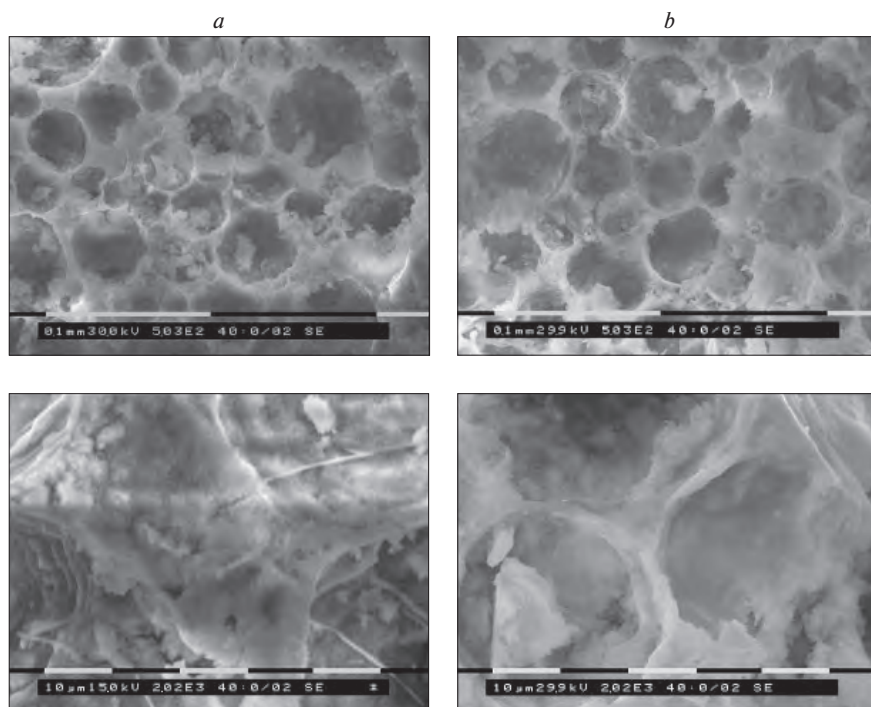


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения слоев пенобетона с добавкой ТМТ600 и контрольного образца пенобетона при различном увеличении: а – пенобетон; б – пенобетон с ТМТ600

Fig. 5. Electron microscopic images of layers of foam concrete with the addition of ТМТ600 and control sample of foam concrete: а – foam concrete; б – foam concrete with ТМТ600

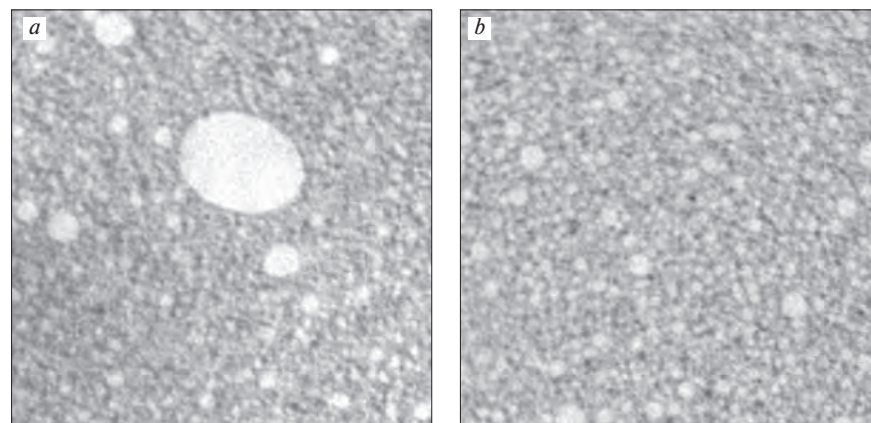


Рис. 6. Реконструированные изображения сечений испытуемых образцов: а – пенобетон; б – пенобетон с ТМТ600

Fig. 6. XCT reconstructions of foam concrete structure: а – foam concrete, б – foam concrete with ТМТ600

Таблица 3
Table 3

Физико-механические показатели пенобетона с добавкой TMT600
Physical and mechanical properties of foam concrete with the addition of TMT600

Показатель Indicator	Наименование Name	
	Пенобетон Foam concrete	Пенобетон с TMT600 Foamconcrete with TMT600
Марка по средней плотности Grade for averaged density	D700	D700
Коэффициент вариации по плотности, % Density variation coefficient, %	2,5	0,62
Класс по прочности при сжатии Compressive strength class	B1,5	B2,5
Коэффициент вариации по прочности, % Strength variation coefficient, %	5,53	0,59
Коэффициент теплопроводности в сухом состоянии, Вт/(м·К) Dry thermal conductivity, W/(m·K)	0,15	0,1
Марка по морозостойкости Frost resistance grade	F20	F50
Усадка при высыхании, мм/м Drying shrinkage, mm/m	2,6	1,7

пенобетона на рис. 6 приведены типичные реконструированные изображения сечений испытываемых образцов. Поре соответствует белый цвет. Размер изображений 30×30 мм².

На приведенных изображениях отчетливо интерпретируются: отдельные крупные поры 3–5 мм; поры средних размеров 1–2 мм; мелкопористые фрагменты 0,5 мм и менее; цепочки пор, которые могут превратиться в трещины; крупные фрагменты высокой плотности; уплотненные структуры. Совокупный анализ изображений сечений испытанных образцов позволил сделать выводы о повышении содержания пор диаметром 0,5 мм до 60% и однородности распределения пор в объеме пенобетона.

В результате анализа всей совокупности реконструированных изображений сечений можно сделать вывод, что максимальный диаметр пор d_{max} в образцах неавтоклавного пенобетона с добавкой TMT600 не превышает 4,5 мм. При этом из-за изменения поровой структуры общая пористость увеличивается, а прочность, определяемая каркасом пенобетона, возрастает незначительно.

Физико-механические свойства разработанного пенобетона

Для контрольных образцов пенобетона и пенобетона с добавкой TMT600 были оценены некоторые физико-механические свойства. Указанные свойства сведены в табл. 3.

Пенобетон с добавкой TMT600 обладает более высоким классом по прочности B2,5, более низким коэффициентом вариации средней плотности и прочности при сжатии, что показывает повышенную стабильность технических характеристик разработанного пенобетона. При использовании в производ-

method for studying the internal structure of various foam materials, including foam concrete [21, 22].

The internal structure of the tested foam concrete samples was visualized by computed tomography. For all the foam concrete samples, the size of the spatial image element (voxel) was found to be close to 75 μm . In order to analyse the porosity of foamed concrete in Fig. 6 shows typical reconstructed cross-sectional images of the tested samples. The pore corresponds to the white colour. The size of the images is 30×30 мм².

The following images clearly interpret: individual large pores 3–5 mm, pores of medium size 1–2 mm; finely porous fragments 0.5 mm or less; chains of pores that can turn into cracks; large fragments of high density; compacted structures. The cumulative analysis of images of the sections of the tested samples made it possible to draw conclusions about the increase in the content of pores with a diameter of 0.5 mm to 60% and the uniformity of the distribution of pores in the volume of foam concrete.

As a result of the analysis of all reconstructed images of cross-sections it can be concluded that the maximum pore diameter d_{max} in the samples of non-autoclaved foam concrete with the addition of TMT600 does not exceed 4.5 mm. The total porosity increases due to the change in the pore structure, while the strength determined by the foam concrete framework increases insignificantly.

Physical and mechanical properties of the developed foam concrete

For the control samples of foamed concrete and foamed concrete with TMT600 additive some physical and mechanical properties were evaluated. These properties are summarized in Table 3.

стве пенобетона торфяной добавки TMT600 снижается теплопроводность на 33% и усадочные деформации на 42%, повышается марка по морозостойкости до F50, т. е. увеличиваются теплозащитные показатели, а также повышается долговечность ограждающих конструкций индивидуальных домов.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено:

– термомодифицированная торфяная добавка TMT600 повышает кратность и стойкость пены, т. е. способствует стабилизации пористой структуры цементного пенобетона;

– при введении торфяной добавки TMT600 увеличивается степень гидратации цемента и содержание низкоосновных гидросиликатов, обеспечивается формирование более плотной структуры цементного камня в межпоровых перегородках с повышенной прочностью с включением мелких пор дисперсных торфяных частиц;

– методами компьютерной томографии установлено в пенобетоне с торфяной добавкой большее содержание мелких пор размером 0,5 мм и повышенная однородность их распределения в объеме стенового материала;

– при введении в пену торфяной добавки TMT600 повышается технологичность и устойчивость пенобетонной смеси при осуществлении работ по изготовлению изделий или формированию конструкций в индивидуальном домостроении, повышается энергоэффективность и долговечность ограждающих конструкций.

Список литературы / References

1. Tretyachenko T., Pivovarova G., Sogomonyan S. COVID-19: assessment and forecast of the development of the residential real estate market of the Russian Federation using the housing affordability factor model. *SHS Web of Conferences. – EDP Sciences*. 2021. Vol. 101. 02013. DOI: 10.1051/shsconf/202110102013
2. Blokhin A.A., Sternik S.G., Teleshev G.V. Institutional Transformations of Russia's Housing Construction Sector in 2020. *Studies on Russian Economic Development*. 2021. Vol. 32. No. 2, pp. 147–154. DOI: 10.1134/S1075700721020039
3. Shon C.S., Mukangali I., Zhang D., Ulykbanov A., Kim J. Evaluation of non-autoclaved aerated concrete for energy behaviors of a residential house in Nur-Sultan Kazakhstan. *Buildings*. 2021. Vol. 11. No. 12. 610. DOI: 10.3390/buildings11120610
4. Kejkar R.B., Madhukar A., Agrawal R., Wanjari S.P. Performance evaluation of cost-effective non-autoclaved aerated geopolymer (NAAG) blocks. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2020. Vol. 45. No. 10, pp. 8027–8039. DOI: 10.1007/s13369-020-04581-9.
5. Arzumanyan A. Technological peculiarities of non autoclaved foam concrete production on the base of volcanic pumice aggregates. *Materials Science Forum*. Vol. 974, pp. 206–210. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.974.206
6. Моргун В.Н., Моргун Л.В. Обоснование одного из методов совершенствования структуры пенобетонов // *Строительные материалы*. 2018. № 5. С. 24–26. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-759-5-24-266>.
6. Morgun V.N., Morgun L.V. Substantiation of one of the methods for improving the structure of foam concretes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 5, pp. 24–26. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-759-5-24-26>
7. Местников А.Е., Кудяков А.И., Рожин В.К. Цементный пенобетон из портландцементного клинкера и природного минерального сырья Арктической зоны России // *Цемент и его применение*. 2020. № 2. С. 2–5.
7. Mestnikov A.E., Kudyakov A.I., Rozhin V.K. Cement foam concrete from Portland cement clinker and natural mineral raw materials of the Arctic zone of

Foam concrete with TMT600 additive has higher strength class B2,5, lower coefficient of variation of average density and compressive strength, that characterizes the higher stability of technical characteristics of the developed foam concrete. The use of TMT600 peat additive in the production of foamed concrete reduces the thermal conductivity by 33% and shrinkage deformations by 42%, increases the frost resistance grade to F50, i. e. increases the thermal protection characteristics, and also increases the durability of the enclosure structures of individual houses.

Conclusion

As a result of the research it was found that:

– thermo-modified peat additive TMT600 increases multiplicity and durability of foam, i. e. promotes stabilization of porous structure of cement foam concrete;

– a peat additive TMT600 increases the degree of cement hydration, increases the content of low-base hydrosilicates, increases the contractility of cement, provides the formation of a denser structure of cement stone in inter-pore partitions with increased strength with the inclusion of small pores of dispersed peat particles;

– computer tomography methods show that foam concrete with peat additive has higher content of small pores of 0,5 mm in size and higher homogeneity of their distribution in the volume of the wall material;

– introduction of peat additive TMT600 into the foam increases manufacturability and stability of foamed concrete mixture when making products or forming structures in individual housing construction, increases energy efficiency and durability of envelope structures.

- Russia. *Cement i ego primenenie*. 2020. No. 2, pp. 2–5. (In Russian).
8. Федосов С.В., Голованов В.И., Лазарев А.А. О проблеме совершенствования строительных изделий, обеспечивающих пожарную безопасность малоэтажных зданий // *Строительные материалы*. 2021. № 3. С. 57–63. DOI: 10.31659/0585-430X-2021-789-3-57-63
 8. Fedosov S.V., Golovanov V.I., Lazarev A.A., Toropova M.V., Malichenko V.G. On the problem of improving construction products that ensure fire safety of low-rise buildings. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 3, pp. 57–63. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-789-3-57-63>
 9. Yuanliang X., Baoliang L., Chun C., Yamei Z. Properties of foamed concrete with Ca (OH)₂ as foam stabilizer. *Cement and Concrete Composites*. 2021. Vol. 118. 103985. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.103985
 10. Hashim M., Tantray M. Comparative study on the performance of protein and synthetic-based foaming agents used in foamed concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 2021. Vol. 14. DOI: 10.1016/j.cscm.2021.e00524
 11. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Cement foam concrete with low shrinkage. *Advanced Materials Research*. 2015. Vol. 1085, pp. 245–249. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1085.245
 12. Федоров В.И., Местников А.Е. Модификация технической пены для монолитного пенобетона введением вторичной целлюлозной фибры // *Промышленное и гражданское строительство*. 2018. № 1. С. 48–52.
 12. Fedorov V.I., Mestnikov A.E. Modification of technical foam for monolithic foam concrete by introducing secondary cellulose fiber. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2018. No. 1, pp. 48–52. (In Russian).
 13. Christina Krämer, Matthias Schauerte, Torsten L. Kowald, Reinhard H.F. Trettin, Three-phase-foams for foam concrete application. *Materials Characterization*. 2015. Vol. 102, pp. 173–179.
 14. Steshenko A.B., Kudyakov A.I. Cement based foam concrete with aluminosilicate microspheres for monolithic construction. *Magazine of Civil Engineering*. 2018. No. 8 (84), pp. 86–96. DOI: 10.18720/MCE.84.9
 15. Русина В.В., Шестакова Ю.А. Бесклинкерные вяжущие на основе торфяной золы // *Строительные материалы*. 2019. № 10. С. 70–74.
 15. Rusina V.V., Shestakova Yu.A. Clinkerless binders based on peat ash. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 10, pp. 70–74. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-775-10-70-74>
 16. Kim D.V., Cong L.N., Van L.T., Bazhenova S.I. Foamed concrete containing various amounts of organic-mineral additives. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1425. No. 1. 012199. DOI: 10.1088/1742-6596/1425/1/012199
 17. Копаница Н.О., Кудяков А.И., Ковалева М.А. Торфодревесные теплоизоляционные строительные материалы. Томск: ТГАСУ, 2009. 183 с.
 17. Kopanitsa N.O., Kudyakov A.I., Kovaleva M.A. Torfodrevesnyye teploizolyatsionnyye stroitel'nyye materialy [Peat wood thermal insulation building materials]. Tomsk: TGASU. 2009. 183 p.
 18. Цветков Н.А., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Прищепа И.А., Зубкова О.А. Структурообразование цементного камня с добавкой термомодифицированного торфа // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2018. № 12 (720). С. 52–61.
 18. Tsvetkov N.A., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Prishchepa I.A., Zubkova O.A. Structure formation of cement stone with the addition of thermally modified peat. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*. 2018. No. 12 (720), pp. 52–61. (In Russian).
 19. Kudyakov A.I., Kopanitsa N.O., Kasatkina A.V., Prishchepa I.A., Sarkisov J.S. Foam concrete of increased strength with the thermomodified peat additives. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Advanced Materials in Construction and Engineering*. Tomsk, TSUAB. 2015. 012012. DOI: 10.1088/1757-899X/71/1/012012
 20. Прищепа И.А., Кудяков А.И., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Журавлев В.А., Суслев В.И., Угоденко Д.О. Формирование структуры пенобетона с термомодифицированной торфяной добавкой в ранние сроки твердения // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2020. № 18. С. 35–46. DOI: 10/17223/24135542/18/4
 20. Prishchepa I.A., Kudyakov A.I., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Zhuravlev V.A., Suslyayev V.I., Ugodenko D.O. Formation of the structure of foam concrete with thermally modified peat additive in the early stages of hardening. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. 2020. No. 18, pp. 35–46. DOI: 10/17223/24135542/18/4
 21. Осипов С.П., Прищепа И.А., Чахлов С.В., Осипов О.С., Усачёв Е.Ю. Алгоритмы моделирования и обработки информации в рентгеновской томографии пеноматериалов // *Дефектоскопия*. 2021. № 3. С. 53–65. DOI: 10.31857/S0130308221030052
 21. Osipov S.P., Prishchepa I.A., Chakhlov S.V., Osipov O.S., Usachyov E.Yu. Algorithms for modeling and processing information in X-ray tomography of foam materials. *Defectoscopy*. 2021. No. 3. S. 53–65. DOI: 10.31857/S0130308221030052
 22. Chung S.Y., Kim J.S., Han T.S., Stephan D., Kamm P.H., Abd Elrahman M. Characterization of foamed concrete with different additives using multi-scale micro-computed tomography. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 319. 125953. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125953

Л.А. УРХАНОВА¹, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru),
Е.В. ДОРЖИЕВА¹, канд. техн. наук (elizavetadorzhieva86@mail.ru),
Е.В. ГОНЧИКОВА¹, канд. техн. наук (egonchikova@mail.ru); А.П. ЯКОВЛЕВ², инженер (YakovlevAP@inbox.ru)

¹ Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В)

² Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт бетона и железобетона – НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, АО «НИЦ «Строительство» (109428, г. Москва, ул. 2-я Институтская, 6, к. 5)

Синтез коллоидной добавки на основе алюмосиликатных пород для модификации цементного камня

Представлены результаты исследований по получению коллоидной добавки на основе алюмосиликатных пород для модификации цементного камня. Установлено, что на основе перлитовых пород Мухор-Талинского месторождения Республики Бурятия можно получать коллоидный модификатор, используя золь-гель технологии с содержанием частиц размером от 70 до 100 нм (общее содержание около 30%). В результате экспериментальных исследований, проведенных с применением современных приборов и оборудования, и анализа элементного состава, структуры стекловидного перлита и структурных особенностей поверхности частиц дисперсных систем на его основе установили: синтезированный коллоидный модификатор состоит из золя кремниевой кислоты и золя гидроксида алюминия; имеет аморфную структуру; поверхность частиц синтезированной добавки содержит в основном силанольные группы, адсорбированную воду. Установлены зависимости физико-механических свойств цементного камня от концентрации добавки и pH коллоидного раствора. Показана возможность применения синтезированной коллоидной добавки для модификации цементного камня.

Ключевые слова: портландцемент, стекловидный перлит, коллоидная добавка, модификатор, золь-гель технологии, модификация цементного камня.

Исследование выполнено в рамках гранта «Молодые ученые ВСГУТУ–2022»

Для цитирования: Урханова Л.А., Доржиева Е.В., Гончикова Е.В., Яковлев А.П. Синтез коллоидной добавки на основе алюмосиликатных пород для модификации цементного камня // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 50–56.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-50-56>

L.A. URKHANOVA¹, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru), E.V. DOZHIEVA¹, Candidate of Sciences (Engineering), E.V. GONCHIKOVA¹, Candidate of Sciences (Engineering), A.P. YAKOVLEV², Engineer

¹ East Siberia State University of Technology and Management (40B, Klyuchevskaya Street, Ulan-Ude, 670013, Russian Federation)

² Research, Design and Technological institute of Concrete and Reinforced Concrete – NIIZHB named after A.A. Gvozdev

JSC "Research Center "Stroitel'stvo" (6, build. 5, 2-nd Institut'skaya Street, Moscow, 109428, Russian Federation)

Synthesis of a Colloid Additive Based on Aluminosilicate Rocks for Cement Stone Modification

The article presents the results of the research on obtaining a colloidal additive based on aluminosilicate rocks for the modification of cement stone. It has been established that on the basis of perlite rocks of the Mukhor-Talinsky deposit of the Republic of Buryatia, using sol-gel technologies, it is possible to obtain a colloidal modifier having particles ranging in size from 70 to 100 nm and with their total content of about 30%. As a result of experimental studies carried out using modern instruments and equipment, and after having analyzed the elemental composition, structure of vitreous perlite and the structural features of the particles surface of dispersed systems based on it, it was established that the synthesized colloidal modifier consists of the sol of silicic acid and the sol of aluminum hydroxide; it has an amorphous structure; the surface of the particles of the synthesized additive contains mainly silanol groups, adsorbed water. There have been established the dependences of the physical and mechanical properties of cement stone on the concentration of the additive and the pH of the colloidal solution. The possibility of using the synthesized colloidal additive for the cement stone modification has been stated.

Keywords: portland cement, vitreous perlite, colloidal additive, modifier, sol-gel technology, cement stone modification.

The study was carried out within the framework of the grant "Young scientists of the East Siberia State University of Technology and Management (ESSUTM)–2022"

For citation: Urkhanova L.A., Dozhieva E.V., Gonchikova E.V., Yakovlev A.P. Synthesis of a colloid additive based on aluminosilicate rocks for cement stone modification. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 50–56. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-50-56>

Практически неограниченные запасы природного алюмосиликатного сырья, к числу которого относятся перлитовые породы, цеолиты и др., являются прекрасным сырьем для производства многих материалов и продуктов, широко используемых в различных отраслях промышленности, в том числе для производства эффективных строительных материалов, для сельского хозяйства и охраны окружающей среды.

Мухор-Талинское месторождение перлитов и цеолитсодержащих пород является крупным, наиболее изученным и единственным промышленно осво-

Practically unlimited reserves of natural aluminosilicate raw materials which include perlite rocks, zeolites and others are excellent raw materials for the production of many materials and products widely used in various industries including the production of effective building materials, in agriculture and environmental protection.

The Mukhor-Talinsky deposit of perlite and zeolite-containing rocks is the largest, most studied and the only one industrially developed in Russia. It is located in the Zaigraevsky region of the Republic of Buryatia. It has a favorable environmental and economic location, a well-developed infrastructure and direct access to the

ным и разработанным в России. Оно находится в Заиграевском районе Республики Бурятия, имеет благоприятное расположение в экологическом и экономическом отношении, достаточно развитую инфраструктуру и прямой выход на Транссибирскую железнодорожную магистраль – ст. Новоильинск ОАО «РЖД» [1]. Используя перлитовое сырье, а также вскрышные и сопутствующие породы, на существующих производственных площадях можно организовать производство малоклинкерных и бесклинкерных вяжущих веществ, стеновых блоков из ячеистого бетона, элементов перегородок для жилых и общественных зданий, эффективных теплоизоляционных материалов и изделий, агроперлита и др. [1, 2]. За последние более 40 лет было добыто около 2 млн м³ перлитового сырья, которое использовалось в основном для производства легкого заполнителя – вспученного перлита, применяемого в крупнопанельном домостроении г. Улан-Удэ и Иркутской области, и как компонент для производства керамических материалов.

Известно, что для регулирования свойств бетона, бетонной смеси и экономии цемента применяют добавки различного функционального назначения. Использование химических добавок является одним из наиболее универсальных, доступных и гибких способов управления технологией бетона [3]. В технологии производства цемента и бетона сложилась тенденция применения высокодисперсных добавок, полученных различными способами, в том числе и с помощью золь-гель технологий. Известна практика эффективного применения зелей кремниевой кислоты, гидроксида железа и алюминия для модификации бетона [4]. Особое внимание исследователи структуры цементного камня с модификаторами уделяют применению добавок на основе SiO₂·nH₂O, это объясняется тем, что синтезируемые добавки, имея сходную с гидросиликатами кальция кристаллохимическую природу, могут являться центрами кристаллизации гидросиликатных фаз цементного камня, а также встраиваться в его структуру [5, 6]. Широкое применение подобных добавок сдерживается высокими ресурсными затратами и рыночной стоимостью.

Интерес представляет использование перлитовых пород для получения эффективных добавок для модификации цемента и бетона. Например, автором работы [7] разработаны принципы проектирования быстротвердеющего композиционного вяжущего с органоминеральной добавкой на основе ультрадисперсного механоактивированного перлита с избытком внутренней энергии, заключающиеся в создании самоорганизующейся плотноупакованной структуры цементного теста и формировании за счет активного взаимодействия компонентов системы более плотных и прочных структур кристаллогидратов.

Цель исследования – разработка методики синтеза стабильного и оптимального по физико-химиче-

Trans-Siberian Railway, the railway station Novoilinsk, "Russian Railways" JSC [1]. Using perlite raw materials as well as overburden and concomitant rocks, it is possible to start the production of low-clinker and clinker-free binders, wall blocks made of cellular concrete, partition elements for residential and public buildings, effective heat-insulating materials and products, agroperlite, etc. on the existing production areas [1, 2]. Over the past 40 years about 2 million m³ of perlite raw materials have been mined. They have been used mainly for the production of lightweight aggregate, expanded perlite as well as in large-panel housing construction in Ulan-Ude and the Irkutsk region and as a component for the production of ceramic materials.

Additives of various functional purposes are known to be used to regulate the properties of concrete, concrete mixture and to save cement. The use of chemical additives is one of the most universal, available and flexible ways to control the technology of concrete and regulate its properties [3].

In the technology of cement and concrete production there is a tendency to use highly dispersed additives obtained in various ways including sol-gel technologies. The effective application of silicic acid sols, iron hydroxide and aluminum for concrete modification is known as well [4].

Researchers of the structure of cement stone with modifiers pay special attention to the use of additives based on SiO₂·nH₂O which is explained by the fact that the synthesized additives having a crystallochemical nature similar to calcium hydrosilicates can be centers of crystallization of the hydrosilicate phases of cement stone and also be embedded in its structure [5, 6]. The widespread use of such additives is constrained by high resource costs and market value. Applying perlite rocks to obtain effective additives for the cement and concrete modification is of certain interest. For example, the author of [7] has developed the principles for designing a fast-hardening composite binder with an organomineral additive on the basis of the ultrafine mechanically activated perlite with an excess of internal energy. They imply creating a self-organizing close-packed structure of cement paste and forming denser and stronger structures of crystalline hydrates due to the active interaction of the system components.

The purpose of this study is to develop a methodology for the synthesis of a cement stone structure modifier, stable and optimal in terms of physicochemical properties, consisting mainly of amorphous silica and obtained using perlite rocks of the Republic of Buryatia.

The geological study of the volcanic glasses from the Mukhor-Talinsky deposit as a possible raw material base for the construction industry in Transbaikalia was carried out in 1957–1969. There was stated the expediency of distinguishing the following varieties of perlites:

- heat-insulating (density of expanded perlite in a piece up to 0.5 g/cm³);
- construction (density of expanded perlite in a piece 0.5–0.9 g/cm³);

Таблица 1
Table 1

Усредненный химический состав стекловидного перлита
Average chemical composition of vitreous perlite

Содержание оксидов, мас. % The content of oxides, wt. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ППП Loss on ignition
70–75	12–15	3–4	3–5	0,5–2	0,2–0,7	0,5–1,5	3–5

ским свойствам модификатора структуры цементного камня, состоящего в основном из аморфного кремнезема и полученного с использованием перлитовых пород Республики Бурятия.

Геологическое изучение вулканических стекол Мухор-Талинского месторождения как возможной сырьевой базы стройиндустрии Забайкалья было проведено в 1957–1969 гг. Была подтверждена целесообразность выделения следующих разновидностей перлитов:

- теплоизоляционный (плотность вспученного перлита в куске до 0,5 г/см³);
- строительный (плотность вспученного перлита в куске 0,5–0,9 г/см³);
- тяжелый (плотность вспученного перлита в куске до 1,6 г/см³);
- сопутствующие породы, пригодные для производства аглопоритперлитов I и II классов [1, 8, 9].

Исходным сырьем для получения коллоидного модификатора послужил теплоизоляционный и строительный перлит. Выбор исходного сырья обусловлен его химическим составом, структурой и содержанием стеклофазы. Учитывая, что по химическому составу перлит относится к существенно кислым алюмосиликатным породам содержит 6–9% щелочных компонентов, представляется, что он может быть потенциальным сырьем для получения коллоидного модификатора (табл. 1). Основными компонентами перлита являются оксиды кремния SiO₂ и алюминия Al₂O₃, находящиеся в аморфном состоянии.

Известны различные способы получения тонкодисперсного аморфного кремнезема, отличающиеся степенью извлечения диоксида кремния, используемым исходным сырьем или химическими реагентами и технологическим оборудованием [10–12]. Авторы предположили, что при воздействии определенных факторов для активации перлита (тонкое измельчение в энергонапряженных аппаратах и нагрев в воде) может быть получен новый коллоидный модификатор в виде смеси многокомпонентного золя, состоящего из золя кремниевой кислоты и золя гидроксида алюминия.

Для активации стекловидного перлита был использован активатор нового поколения – стержневой виброистиратель ВИ-4 X350, где механические воздействия на измельчаемый материал происходят в виде удара и трения. Получение коллоидной добавки заключается в следующем: перлит-сырец предварительно тонко измельчают в энергонапряженном ап-

Таблица 2
Table 2

Характеристика коллоидного модификатора
Colloidal modifier characteristics

Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	Водородный показатель среды, pH Hydrogen indicator of environment, pH	Динамическая вязкость, сПз Dynamic viscosity, cps
1023	8–9	1,06

– heavy (density of expanded perlite in a piece up to 1.6 g/cm³);

– accompanying rocks suitable for the production of class I and II agloporite perlite [1, 8, 9].

Heat-insulating and building perlite was used as a raw material for obtaining a colloidal modifier. The choice of feedstock is due to its chemical composition, structure and glass phase content. Perlite, being a considerably acidic aluminosilicate rocks in terms of its chemical composition and containing 6–9% of alkaline components, seems to be a potential raw material for obtaining a colloidal modifier (Table 1). The main components of perlite are oxides of silicon SiO₂ and aluminum Al₂O₃ in the amorphous state.

There are various methods for obtaining finely dispersed amorphous silica different in the degree of silicon dioxide extraction, the feedstock used or chemical reagents and technological equipment [10–12]. The authors suggested that under the influence of certain factors to activate perlite (fine grinding in energy-intensive apparatuses and heating in water) a new colloidal modifier can be obtained in the form of a mixture of a multicomponent sol consisting of a silicic acid sol and an aluminum hydroxide sol.

To activate vitreous perlite, a new generation activator was used. It was a rod vibration grinder VI-4 X350 where mechanical effects on the crushed material were in the form of impact and friction. The colloidal additive was produced in the following way. Raw perlite was preliminarily finely ground in an energy-intensive apparatus to a specific surface of 750–950 m²/kg. Then the finely ground powder was boiled for 1–3 hours followed by cooling and precipitation of the additive from the filtrate. In the course of experimental studies, the optimal conditions for obtaining a colloidal additive were identified taking into account the duration of perlite grinding and, accordingly, the degree of its dispersion and the duration of heat treatment in water.

It is known that the structure of the original perlite is represented by a disordered aluminum-silicon-oxygen framework which combines the bonds Si–O–Si, Si–O–Al [2, 13]. In terms of the degree of bonding, the disordered structure of perlite is analogue to the structure of layered-framework aluminosilicates; its chemical activity is due to the presence of Si–O–K, Si–O–Na and Si–O–OH bonds. The stages of the colloidal additive forming according to observations made by the methods of physicochemical analysis and pH-metry are as follows:

– the first stage is fine grinding of perlite accompanied by the depolymerization of the perlite structure

парате до удельной поверхности 750–950 м²/кг, затем тонкоизмельченный порошок подвергают кипячению в течение 1–3 ч с последующим охлаждением и осаждением добавки из фильтрата. В ходе экспериментальных исследований выявлены оптимальные условия получения коллоидной добавки с учетом продолжительности измельчения перлита и соответственно степени его дисперсности и продолжительности термической обработки в воде.

Известно, что структура исходного перлита представлена неупорядоченным алюмокремнекислородным каркасом, сочетающим в себе связи Si–O–Si, Si–O–Al [2, 13]. По степени связанности неупорядоченная структура перлита является аналогом структуры слоисто-каркасных алюмосиликатов; его химическая активность обусловлена присутствием связей Si–O–K, Si–O–Na, Si–O–OH. Этапность формирования коллоидной добавки, по наблюдениям методами физико-химического анализа и pH-метрии, следующая.

Первый этап – тонкое измельчение перлита, сопровождающееся деполимеризацией его структуры, нарушением мостиковых связей Si–O–Si, Si–O–Al и образованием двух различно заряженных радикалов ≡Si–O– и ≡Si⁺. Образующие радикалы проявляют большую реакционную способность к молекулам воды, образуя группы OH– в структуре перлита [7].

Второй этап – миграция катионов щелочных металлов, входящих в состав перлита, в водный раствор с увеличением его щелочности (pH-метрия) и растворение тонкоизмельченного перлита в процессе кипячения в щелочном растворе, постепенное его разложение с выделением из состава катионов Al³⁺, Fe³⁺ и кремнекислоты.

Третий этап – взаимодействие этих ионных комплексов с ионами щелочных металлов и группами с образованием соответствующих гидрозолей.

Характеристика и свойства полученного коллоидного модификатора приведены в табл. 2.

Высокая удельная электропроводность золя свидетельствует об активной поверхности наночастиц, что предположительно способствует созданию дополнительного структурного элемента с частицами цемента при его гидратации, определя-

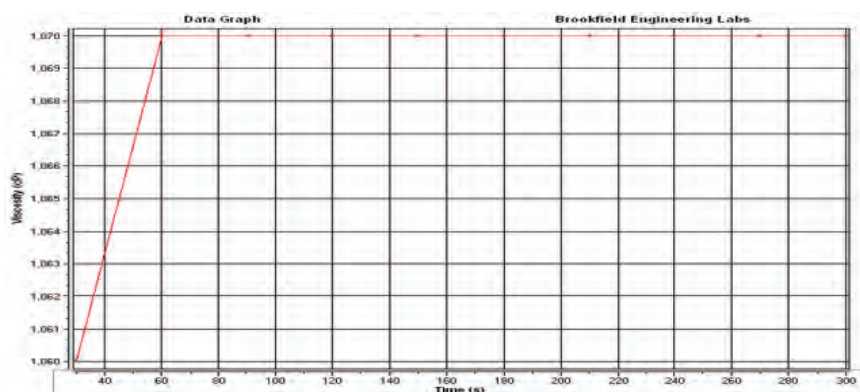


Рис. 1. Зависимость вязкости коллоидного модификатора от времени
Fig. 1. Time dependence of the colloidal modifier viscosity

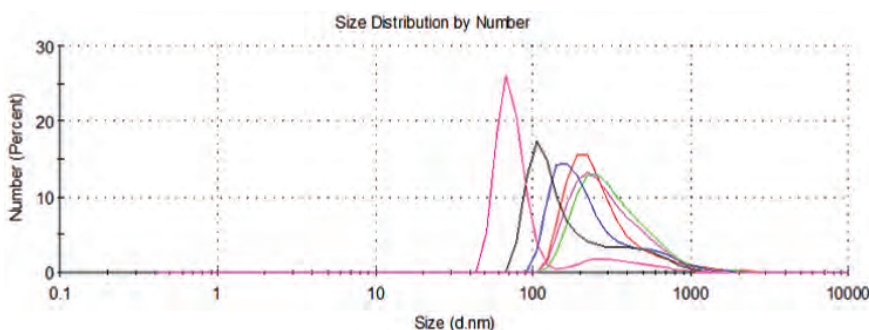


Рис. 2. Распределение по размерам частиц золя
Fig. 2. Size distribution of sol particles

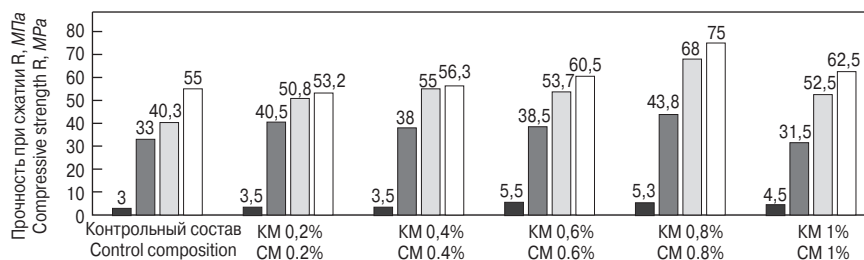


Рис. 3. Исследование влияния коллоидного модификатора на свойства цементного камня:
■ – 1 сут; ■ – 3 сут; □ – 7 сут; □ – 28 сут
Fig. 3. Study of colloidal modifier influence on cement stone properties: ■ – 1 day; ■ – 3 days; □ – 7 days; □ – 28 days

breaking Si–O–Si, Si–O–Al bridge bonds and forming two differently charged radicals ≡Si–O– and ≡Si⁺. The resulting radicals are highly reactive with water molecules forming OH– groups in the pearlite structure [7];

– the second stage is the migration of alkali metal cations, being a pearlite part, into an aqueous solution with an increase in its alkalinity (pH-metry) and the dissolution of finely ground perlite during boiling in an alkaline solution, its gradual decomposition with the release of Al³⁺;

– the third stage is the interaction of these ionic complexes with alkali metal ions and groups to form the corresponding hydrosols.

The characteristics and properties of the obtained colloidal modifier are shown in Table 2.

High electrical conductivity of the sol indicates the active surface of the nanoparticles which is supposed to create an additional structural element with cement parti-

ющего улучшение свойств гидратного камня.

Известен факт: устойчивость золь зависит от pH среды чем выше показатель pH среды, тем ниже устойчивость золь [13]. Исследование динамической вязкости коллоидной системы, измеренной на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV-3T (ЦКП «Прогресс» ВСГУТУ) с использованием шпинделя CPA-40Z, скорость вращения шпинделя – 40 об/мин (рис. 1), показало, что образуемый золь относительно стабилен: с увеличением времени вязкость раствора остается неизменной. Следует предположить, что щелочные золи несут на поверхности частиц отрицательный заряд и тем самым стабилизируются.

О том, что полученный модификатор представляет собой коллоидную систему с содержанием нанодисперсных размеров частиц, подтверждают результаты исследования добавки на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер 201» (СПбГАСУ, г. Санкт-Петербург) (рис. 2). Анализ кривой распределения частиц по размерам показал, что 27% объема дисперсной фазы составляют фракции частиц с размерами от 70 до 100 нм. Остальной объем содержания частиц – 73% распределен в пределах от 100 до 1000 нм.

Для определения влияния полученного коллоидного модификатора на свойства цементного камня готовились образцы пластичного формования при нормальной густоте, соответствующей 28%, размерами 2×2×2 см. Исследования проводились на портландцементе ЦЕМ I 42,5Н (ООО «Тимлюйский цементный завод», Республика Бурятия), ГОСТ 31108–2016 «Цементы общестроительные. Технические условия». Для выявления оптимальной дозировки коллоидные модификаторы вводили в количестве 0,2–1% от массы цемента в воду затворения. В течение первых суток образцы хранились в формах во влажных условиях, затем в воде; по истечении контрольного времени испытывались на прочность при сжатии (рис. 3).

Установлено, что оптимальное содержание коллоидного модификатора лежит в пределах 0,6–0,8% от массы цемента. Отметим, что эффект модифицирования наблюдается и при микродозировках 0,2–0,4%. Прирост прочности при сжатии в возрасте 28 сут достигает 50% при введении коллоидного модификатора в количестве 0,8% от массы цемента. Эффективность действия золь кремниевой кислоты связана с тем фактом, что наночастицы SiO₂ обладают огромной кинетической энергией и являют-

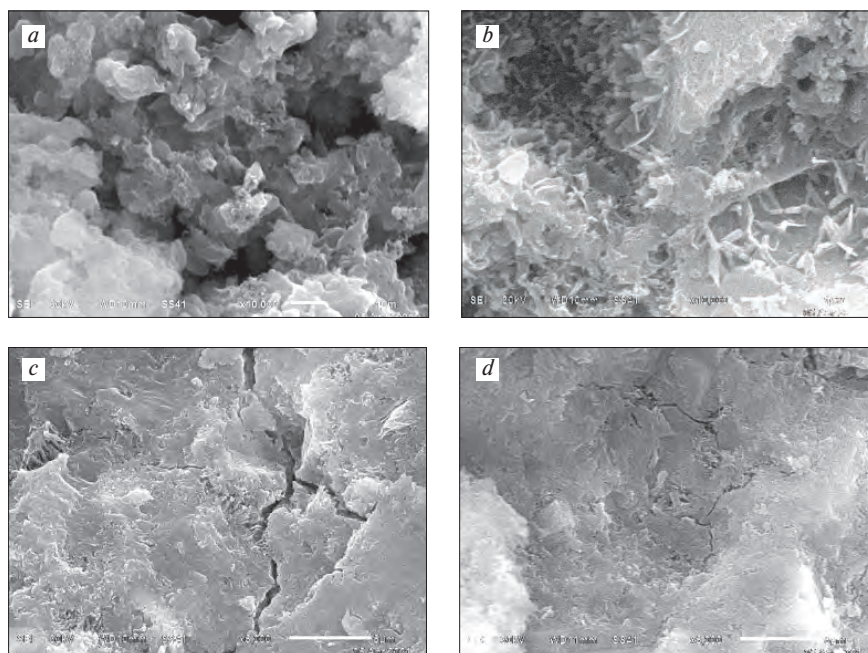


Рис. 4. Микрофотографии структуры цементного камня (10000×): a, b – контрольный образец на 1-е и 28-е сут твердения соответственно; c, d – образец с коллоидной добавкой на 1-е и 28-е сут твердения

Fig. 4. Micrographs of the structure of cement stone (10000×): a, b – control sample, respectively 1 and 28 days of hardening; c, d – with a colloidal additive, respectively 1 and 28 days of hardening

cles during its hydration improving the properties of the hydrated stone.

The stability of sols is known to depend on the medium pH: the higher the medium pH, the lower the stability of the sols [14]. The study of the dynamic viscosity of the colloidal system measured on a rotational viscometer Brookfield RVDV-3T (Central Collective Use Center “Progress” ESSUTU) while using a CPA-40Z spindle with the spindle speed of 40 rpm (Fig. 1) showed that the sol formed is relatively stable, i. e. the solution viscosity remains unchanged with time. It can be assumed that alkali sols carry a negative charge on the surface of the particles and are thereby stabilized.

The fact that the resulting modifier is a colloidal system containing nanosized particles is confirmed by the study of the additive on the laser particle analyzer “Microsizer 201” (Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, St. Petersburg) (Fig. 2). The analysis of the particle size distribution curve shows that 27% of the volume of the dispersed phase are fractions of particles sizing from 70 to 100 nm. The rest of the particles content, namely 73%, is distributed in the range from 100 to 1000 nm.

To determine the effect of the obtained colloidal modifier on the properties of the cement stone, plastic molding samples were prepared at normal density corresponding to 28% with dimensions of 2×2×2 cm. The studies were carried out on the Portland cement CEM I 42.5N GOST 31108–2016 at the Timluy Cement Plant LLC, Republic of Buryatia. To determine the optimal dosage, colloidal modifiers were introduced into the mixing water in the amount of 0.2–1% from the weight of the cement. During the first 24 hours the samples were stored in molds

ся активными центрами кристаллизации. Формирование кристаллических сростков низкоосновных гидросиликатов кальция способствует повышению плотности и прочности за счет заполнения пространства микропор кристаллическими сростками [14].

Изменение микроструктуры цементного камня с коллоидным модификатором было исследовано на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV JEOL (ЦКП «Прогресс» ВСГУТУ) (рис. 4). Структура цементного камня определяется процессом его гидратации и зависит от морфологии и формы поверхности расположения кристаллов, межпорового пространства.

Микроструктура цементного камня с коллоидным модификатором отличается от микроструктуры цементного камня контрольного состава. Уже в первые сутки можно наблюдать, что на поверхности модифицированного камня образуются игольчатые новообразования – кристаллы этtringита, это предположительно говорит о том, что процесс гидратации цемента в первые сутки проходит интенсивнее, чем в контрольном бездобавочном составе. Конструктивная особенность этtringита в его дендритоподобных сплетениях, которые заполняют поровое пространство и являются нерастворимыми в воде. В возрасте 28 сут твердения сравнение структур говорит о том, что поверхность модифицированного цементного камня более ровная и гладкая исключает присутствие межпорового пространства.

Таким образом, Мухор-Талинское месторождение перлитового сырья является стратегически важным месторождением для строительной отрасли Республики Бурятия. Показана возможность использования перлитовых пород для синтеза коллоидной добавки. Получение коллоидной добавки, размер частиц которой от 70 до 100 нм составляет 25–27%, отличается использованием недорогого исходного алюмосиликатного сырья, без применения дорогостоящих щелочесодержащих материалов и сложного технологического оборудования, с минимальными энергетическими и тепловыми затратами. Авторами показана возможность использования синтезированного коллоидного модификатора для получения эффективного древесного композиционного материала – арболита, имеющего определенные перспективы в малоэтажном строительстве [14].

Список литературы

1. Урханова Л.А., Зубакин Б.А., Струганов В.Н. Мухор-Талинское месторождение перлитового сырья: возможности и перспективы его использования в стройиндустрии // *Строительные материалы и изделия*. Киев. 2005. № 7. С. 78–85.

under humid conditions. Then, after the control time, they were tested for compressive strength in water (Fig. 3).

It has been established that the optimal colloidal modifier content lies within 0.6–0.8% of the cement mass. It should be noted that the modification effect is also observed at microdoses of 0.2–0.4%. The increase in compressive strength at the age of 672 hours reaches 50% with the introduction of a colloidal modifier in the amount of 0.8% from the cement weight. The effectiveness of the silicic acid sol is connected with the fact that SiO₂ nanoparticles have a huge kinetic energy and are active centers of crystallization. The formation of crystalline intergrowths of low-basic calcium hydrosilicates contributes to an increase in density and strength by filling the micropores space with crystalline intergrowths [14].

The change in the microstructure of the cement stone with a colloidal modifier was studied using a JSM-6510LV JEOL scanning electron microscope (Central Collective Use Center “Progress”, ESSUTU) (Fig. 4). The structure of the cement stone is determined by the process of its hydration and depends on the morphology and shape of the crystals surface, the interpore space.

The microstructure of the cement stone with a colloidal modifier differs from the microstructure of the cement stone of the control composition. It can be observed that needle-like neoplasms, ettringite crystals, are formed on the surface of the modified stone within the first 24 hours. That could indicate that the process of cement hydration in the first 24 hours is more intense than in the control composition without additives. The design feature of the ettringite is that its dendritic plexuses fill the pore space. They are insoluble in water. At the age of 28 days of hardening, the comparison of structures suggests that the surface of the modified cement stone has a more even and smooth surface excluding the presence of interpore space.

Thus, the Mukhor-Talinskiy deposit of perlite raw materials is a strategically important deposit for the construction industry of the Republic of Buryatia. There has been demonstrated the possibility of using perlite rocks for the synthesis of colloidal additives. Obtaining a colloidal additive with the particle size from 70 to 100 nm up to 25–27% is characterized by the use of inexpensive initial aluminosilicate raw materials instead of expensive alkali-containing materials and complex technological equipment with minimal energy and heat costs. The authors have shown the possibility of using the synthesized colloidal modifier to obtain an effective wood composite material, wood concrete which is definitely promising in low-rise construction [14].

References

1. Urkhanova L.A., Zubakin B.A., Struganov V.N. Mukhor-Talinskoye deposit of perlite raw materials: opportunities and prospects for its use in the construction industry. *Stroitel'nyye materialy i izdeliya: Kiyev*. 2005. No. 7, pp. 78–85. (In Russian).
2. Magdeev U.Kh., Bazhenov Yu.M., Tsyrempilov A.D. Energy-saving technologies of binders and concretes

2. Магдеев У.Х., Баженов Ю.М., Цыремпилов А.Д. Энергосберегающие технологии вяжущих и бетонов на основе эффузивных пород. М.: Изд-во РААСН, 2002. 344 с.
3. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.
4. Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита // *Строительные материалы*. 2006. № 9. С. 89–90.
5. Сватовская Л.Б. и др. Нанодобавки из кремне- и железосодержащего (III) золя для тяжелого бетона на рядовых цементах // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2010. Т. 2. № 5. С. 61–68.
6. Лукутцова Н.П. Наномодифицирующие добавки в бетон // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 101–104.
7. Жерновой Ф.Е. Композиционные вяжущие с использованием перлита. Дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2010. 203 с.
8. О комплексном использовании основных и сопутствующих пород Мухор-Талинского месторождения перлитов Республики Бурятия: Технико-экономический доклад ПТИ «Росвостокстрой». М., 1991. Т. 1, 2.
9. Горностаева Е.Ю., Ласман И.А., Федоренко Е.А., Камоза Е.В. Древесно-цементные композиции с модифицированной структурой на макро-, микро- и наноуровнях // *Строительные материалы*. 2015. № 11. С. 13–16.
10. Селяев В.П., Куприяшкина Л.В., Селяев П.В., Киселев Н.Н., Кечуткина Е.Л. Производство тонкодисперсного аморфного микрокремнезема из диатомита методом осаждения диоксида кремния из коллоидной системы // *Технология текстильной промышленности*. 2018. № 3 (375). С. 46–55.
11. Земнухов Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А. и др. Состав и строение образцов аморфного кремнезема из шелухи и соломы риса // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 1. С. 82–89.
12. Патент РФ 2378194. Реакция синтеза диоксида кремния и способ его получения пламенным гидролизом/Вавилов В.В., Судьяров Г.И., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Кочурков А.А. Заявл. 06.02.08. Опубл. 10.01.10.
13. Айлер Р. Химия кремнезема: В 2 ч. М.: Мир, 1982. 1128 с.
14. Доржиева Е.В. Бетоны, модифицированные золем кремнекислоты. Дис. ... канд. техн. наук. Улан-Удэ, 2013. 124 с.
15. Урханова Л.А., Доржиева Е.В., Гончикова Е.В. и др. Разработка технологии производства арболита с модифицирующими добавками. *Актуальные вопросы строительного материаловедения: Материалы всероссийской научно-практической конференции*. Улан-Удэ, 2021. С. 141–145.
- based on effusive rocks [Energoberegayushchiye tekhnologii vyazhushchikh i betonov na osnove effuzivnykh porod]. Moscow: RAACS Publishing House. 2002. 344 p.
3. Bazhenov Yu.M. Concrete technology [Tekhnologii betonov]. Moscow: ASV. 2002. 500 p.
4. Komokhov P.G. Sol-gel as a concept of cement composite nanotechnology. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2006. No. 9, pp. 89–90. (In Russian).
5. Svatovskaya L.B. et al. Nanoadditives from silicon and iron-containing (III) sol for heavy concrete on ordinary cements. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet journal*. 2010. Vol. 2. No. 5, pp. 61–68. (In Russian).
6. Lukutsova N.P. Nano Modifying additives in concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 9, pp. 101–104. (In Russian).
7. Zhernovoi F.E. Composite binders using perlite. Diss...Candidate of Sciences (Engineering). Belgorod. 2010. 203 p.
8. On the integrated use of the main and associated rocks of the Mukhor-Talinsky perlite deposit of the Republic of Buryatia: Feasibility report of PTI Rosvostokstroy. Moscow. 1991. Vol. 1.2. (In Russian).
9. Gornostaeva E. Yu., Lasman I. A., Fedorenko E. A., Khamaza E. V. Wood-cement compositions with a modified structure at macro-, micro- and nanolevels. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 11, p. 13–16. (In Russian).
10. Selyaev V.P., Kupriyashkina L.V., Selyaev P.V., Kiselev N.N., Kechutkina E.L. Production of fine amorphous microsilica from diatomite by precipitation of silicon dioxide from a colloidal system. *Technologii textilnoy promishlennosti*. 2018. No. 3 (375), pp. 46–55. (In Russian).
11. Zemnukhov L.A., Panasenko A.E., Tsoi E.A. Composition and structure of samples of amorphous silica from rice husk and straw. *Neorganicheskie materialy*. 2014. Vol. 50. No. 1, pp. 82–89.
12. Patent RF 2378194. *Reaktsiya sinteza dioksida kremniya i sposob ego polucheniya plamennym gidrolizom* [The reaction of the synthesis of silicon dioxide and the method of its production by flame hydrolysis]. Vavilov V.V., Sudyarov G.I., Storozhenko P.A., Polivanov A.N., Kochurkov A.A. Declared. 06.02.08. Published 01.10.10.
13. Ailer R. *Khimiya kremnezema* [Silica Chemistry: 2 parts]. Moscow: Mir. 1982. 1128 p.
14. Dorzhieva E.V. Concrete modified with silicic acid sol. Diss...Candidate of Sciences (Engineering). Ulan-Ude. 2013. 124 p. (In Russian).
15. Urkhanova L.A., Dorzhieva E.V., Gonchikova E.V. et al. Development of technology for the production of wood concrete with modifying additives. *Topical issues of building materials science: Articles of All-Russian Scientific and Practical Conference*. Ulan-Ude: Publishing house of ESSUTU. 2021, pp.141–145. (In Russian).

УДК 691.553.3

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-57-64>

А.Ф. ДИМУХАМЕТОВА¹, магистр (аспирант) (frau.shaikhalislamova2011@yandex.ru),
Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru), Г.Н. ПЕРВУШИН¹, д-р техн. наук (isf@istu.ru);
А.Ф. БУРЬЯНОВ², д-р техн. наук (rga-service@mail.ru); А.Ф. ГОРДИНА¹, канд. техн. наук (afspirit@rambler.ru),
З.С. САИДОВА¹, магистр (аспирант) (zarinasaidova@mail.ru)

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Модификация фторангидритовых вяжущих ультрадисперсным порошком диабаз

Изучено влияние ультрадисперсного порошка диабаз на процессы структурообразования и физико-механические характеристики фторангидритовых вяжущих. Установлено, что введение диабазового порошка в количестве 7% в техногенное ангидритовое вяжущее, способствует повышению прочности на 28%. Результаты механических испытаний сравнивались с контрольным образцом, в составе которого отсутствовала модифицирующая добавка. Повышение прочности наблюдалось на ранних сроках твердения, что объясняется формированием плотной упаковки кристаллов разрабатываемой композиции за счет образования гидросульфалюминатов кальция и аморфных гидросиликатов кальция тоберморитового ряда, заполняющих поры между кристаллами сульфата кальция. Основным условием формирования плотной структуры фторангидритовой матрицы является создание щелочной среды при активации фторангидрита фосфатом натрия. Формирование новых продуктов гидратации в техногенной ангидритовой композиции на ранних сроках твердения подтверждено методами физико-химического анализа, в том числе рентгенофазовым анализом, рентгеновским микроанализом и сканирующей микроскопией. Исследование позволяет получить композицию с улучшенными физико-механическими свойствами, при этом решаются проблемы с утилизацией фторангидрита и истощением запасов природного ангидритового вяжущего.

Ключевые слова: вяжущие на основе фторангидрита, диабазовая мука, самоармирование, рентгенофазовый анализ, эттрингит.

Для цитирования: Димухаметова А.Ф., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Гордина А.Ф., Саидова З.С. Модификация фторангидритовых вяжущих ультрадисперсным порошком диабаз // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 57–64.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-57-64>

A.F. DIMUKHAMETOVA¹, Master (Graduate student) (frau.shaikhalislamova2011@yandex.ru),

G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru), G.N. PERVUSHIN¹, Doctor of Sciences (Engineering) (isf@istu.ru);

A.F. BURYANOV², Doctor of Sciences (Engineering) (rga-service@mail.ru); A.F. GORDINA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (afspirit@rambler.ru),

Z.S. SAIDOVA¹, Master (Graduate student) (zarinasaidova@mail.ru)

¹ Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426000, Russian Federation)

² National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoye Highway, Moscow, 129337 Russian Federation)

Modification of Fluoroanhydrite Binders with Ultrafine Diabase Powder

In this research, the influence of ultrafine diabase powder on the processes of fluoroanhydrite binder structure formation was studied. Assessed were the physical and mechanical characteristics of the modified fluoroanhydrite composition. It has been established that introduction of diabase powder in an amount of 7% into the technogenic anhydrite binder contributes to an increase in compressive strength of the modified compositions by 28% compared to the reference composition, which did not contain a modifying additive. An increase in strength was observed in the early stages of hardening. This can be explained by the creation of a dense crystalline structure in the developed composition due to the formation of calcium sulfoaluminate hydrates and amorphous calcium silicate hydrates of the tobermorite type, which fill the pores between calcium sulfate crystals. Here, in order to create conditions for the formation of a dense structure of the fluoroanhydrite matrix, it is important to provide an alkaline environment during the activation of fluoroanhydrite by adding sodium phosphate. The formation of new hydration products in the technogenic anhydrite composition in the early stages of hardening is confirmed by the methods of physical and chemical analysis, including X-ray phase analysis, X-ray microanalysis and scanning microscopy. The described technology makes it possible to obtain a composition with improved physical and mechanical properties, while solving problems of fluoroanhydrite utilization and preventing depletion of natural anhydrite binder reserves.

Keywords: binders based on fluoroanhydrite, diabase flour, self-reinforcement, X-ray phase analysis, ettringite.

For citation: Dimukhametova A.F., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Bur'yanov A.F., Gordina A.F., Saidova Z.S. Modification of fluoroanhydrite binders with ultrafine diabase powder.

Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 57–64. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-57-64>

Получение новых строительных материалов из побочных отходов производства является одной из ключевых задач в развитии строительного материаловедения. Ведь применение только природных материалов уменьшает их потенциал — объем невозобновляемых ресурсов снижается, что приводит к истощению природных запасов.

Одним из таких невозобновляемых ресурсов является природный гипс. Известно [1], что создание аналогов гипсовых материалов возможно из побоч-

Nowadays, one of the main targets of the construction materials industry development is the creation of new building materials based on by-products and industrial wastes. This issue is becoming more and more vital as the volume of non-renewable resources is constantly reducing, which leads to the depletion of natural reserves.

Natural gypsum is one of such non-renewable resources. However, recent researches show [1] that gypsum can be replaced by analogues materials with a similar chemical composition. For example, fluoroanhydrite, obtained as a

ного продукта производства плавиковой кислоты – фторангидрита.

Разработка материалов на основе техногенного ангидритового вяжущего рассматривается в следующих работах [2–8]. Стоит отметить, что основные физико-химические и физико-механические характеристики природного ангидрита существуют и у техногенного, включая как положительные, так и отрицательные. Для получения материала с улучшенными характеристиками в состав композиции вводятся ультра- и нанодисперсные добавки [9–11]. Одной из таких добавок является ультрадисперсный порошок диабаз. В исследованиях [12] показано, что введение диабазового порошка более 10% приводит к снижению прочностных характеристик цементной композиции. Это говорит о том, что целесообразно добавление диабазового порошка до 10%.

Целью настоящего исследования является установление закономерностей структурообразования и влияния на физико-механические свойства фторангидритового вяжущего добавки – ультрадисперсного порошка диабаз.

Материалы и методы исследований

Основным материалом разрабатываемой композиции является фторангидрит производства ОАО «Галоген» (г. Пермь). В качестве модифицирующей добавки применялся ультрадисперсный порошок диабаз предприятия ООО «Диабаз» (г. Новосибирск). Для активации фторангидрита применялся фосфат натрия (Na_3PO_4).

Для определения размера диаметров частиц добавки был проведен дисперсионный анализ на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-7500. Анализ результатов дисперсионного анализа диабазового порошка (рис. 1) показал, что средний размер частиц добавки равен 3,94 мкм.

Состав диабазовой муки, согласно данным производителя, представлен в таблице. Для определения фактического состава добавки и для дальнейшего определения влияния добавки на разрабатываемую композицию был проведен рентгенофазовый анализ диабазового порошка (рис. 2) на дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Расшифровка спектров была проведена в программе Match! 3 и позволила установить, что в добавке преобладают оксиды кремния и алюминия.

Содержание добавки в композиции определялось экспериментальным путем от 0 до 10% порошка диабаз по отношению к фторангидриту. Для исследования зависимости прочности композиции от содержа-

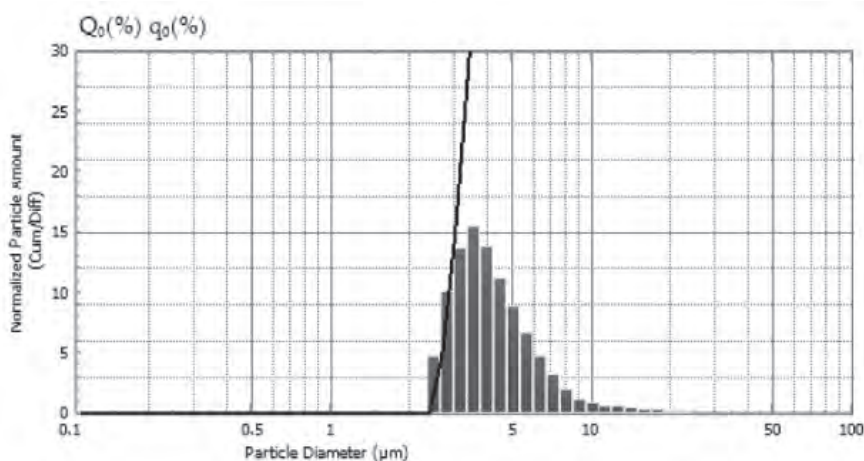


Рис. 1. Дисперсионный анализ диабазового порошка

Fig. 1. Dispersion analysis of diabase powder

Химический состав диабазового порошка Chemical composition of diabase powder

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Прочее
Содержание, % Content, %	56,74	13,93	10,86	8,31	6,22	3,94

by-product of the hydrofluoric acid production, in some cases can be used as a replacement for the natural gypsum.

The development of materials based on technogenic anhydrite is considered in the following researches [2–8]. However, it is important to understand that the main physical, chemical and mechanical properties of natural anhydrite, both positive and negative, are also characteristic of the technogenic anhydrite. In this case, in order to obtain high-quality materials, ultra- and nanodispersed additives can be added into the composition [9–11]. An example of such additives is diabase ultrafine powder. However, the study [12] shows that the introduction of diabase powder in the amount of more than 10% by the weight of binder leads to a decrease in the strength characteristics of the composition. This suggests that the addition of diabase powder will be most effective if its content does not exceed 10%.

The purpose of this study is to establish patterns of fluoroanhydrite binder structure formation in the presence of diabase ultrafine powder and evaluate the influence of this additive on the physical and mechanical properties of the matrix.

Materials and methods

The main material of the developed composition is fluoroanhydrite obtained by ОАО “Halogen” (Perm). As a modifying additive, ultrafine diabase powder from ООО “Diabaz” enterprise (Novosibirsk) was used. Sodium phosphate (Na_3PO_4) was introduced into the composition as a fluoroanhydrite activator.

To determine the diameters of the additive particles, dispersion analysis was carried out on a SALD-7500 laser particle size analyzer. The results of the analysis (Fig. 1) showed that the average particle size of diabase powder particles is 3.94 microns.

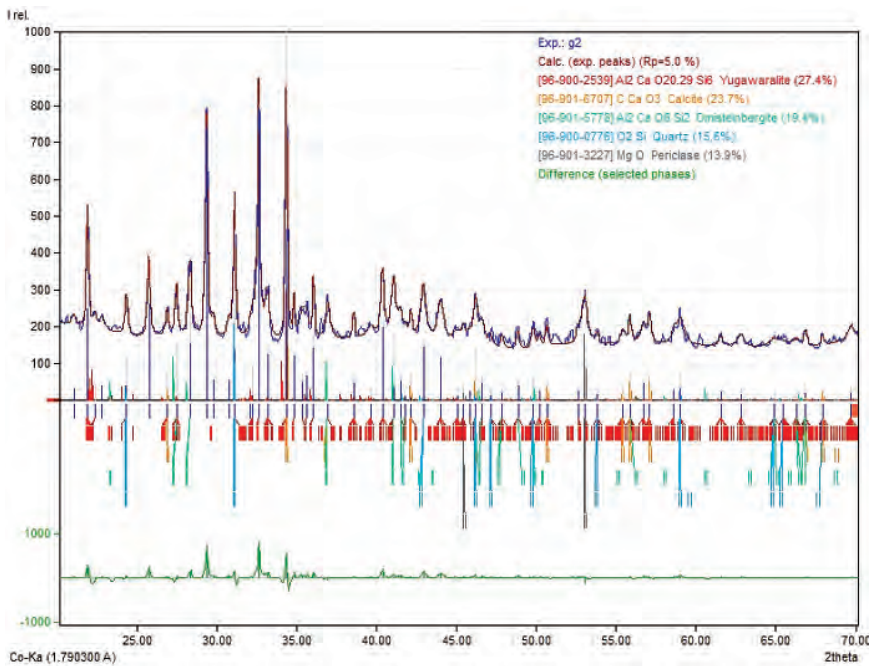


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ диабазового порошка

Fig. 2. X-ray analysis of diabase powder

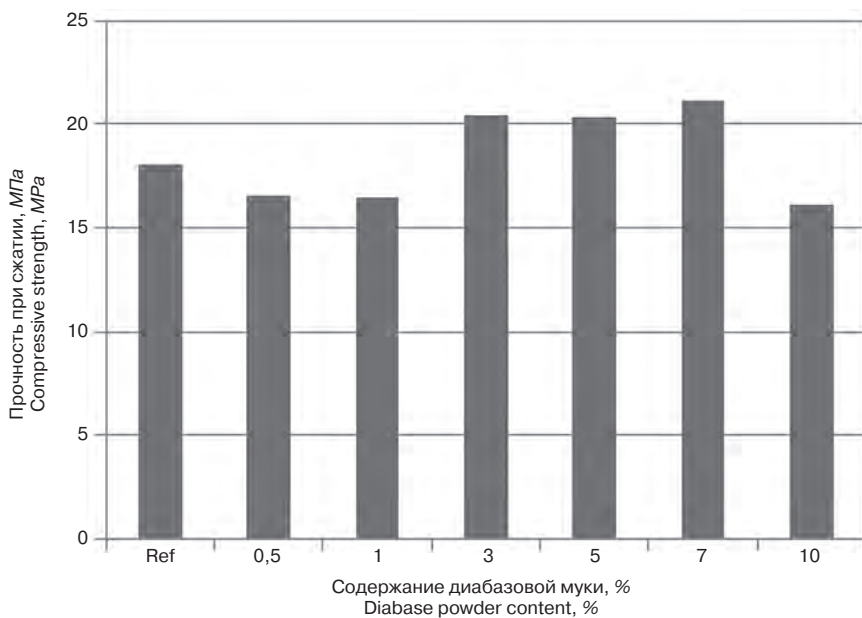


Рис. 3. Прочностные свойства при сжатии фторангидритового вяжущего при введении диабазовой муки на 7-е сут твердения

Fig. 3. Compressive strength of fluoroanhydrite composition modified with diabase powder at the age of 7 days

ния добавки изготавливались образцы-балочки с размерами 40×40×160 мм, твердение которых проходило во влажных условиях в течение 7 сут до момента проведения испытания. В качестве контрольных образцов использовались составы из фторангидрита, затворенные раствором фосфата натрия без добавления ультрадисперсного порошка диабаза.

Прочностные характеристики составов представлены на диаграмме (рис. 3). Анализ результатов испытаний образцов в возрасте 7 сут, модифицированных ультрадисперсным порошком диабаза (рис. 3),

The composition of diabase powder, provided by the manufacturer, is presented in Table. To determine the actual composition of the additive, and to estimate the influence of the additive on the structure and properties of the developed composition, an X-ray phase analysis of the diabase powder was carried out (Fig. 2) on X-ray diffractometer Rigaku Miniflex 600. The spectrum was interpreted using in Match! 3 software.

The results of an X-ray phase analysis showed that silicon and aluminium oxides predominate in the additive.

The optimal content of the additive in the composition was determined experimentally. The diabase powder content in the composition varied from 0 to 10% by the weight of fluoroanhydrite. To evaluate the mechanical characteristics of the composition, 40×40×160 beam samples were prepared, which hardened in wet conditions for 7 days before the test. As reference samples, compositions of fluoroanhydrite mixed with a solution of sodium phosphate without the addition of ultrafine diabase powder were used. The strength characteristics of the compositions are presented in the graph (Fig. 3).

Analysis of the test results of samples at the age of 7 days, modified with ultrafine diabase powder (Fig. 3) showed that the addition of diabase powder in the amount of 7% by the weight of binder results in an increase in the compressive strength of the developed composition up to 28%, compared to the reference composition. The increase in strength can be explained by the compaction of the structure with calcium sulfoaluminate hydrates (ettringite) formed between calcium sulfate crystals and components of diabase powder at the early stages of hardening [13]. It is assumed that alkaline medium, established as a result of fluoroanhydrite activation with sodium phosphate, creates condition for the interaction of calcium sulfate dihydrate and aluminum oxides, present in the composition of the diabase powder (Fig. 2). A similar synergistic effect of calcium sulfate dihydrate and ettringite simultaneous formation in an alkaline solution (pH 13) was also described in research [14]. In this case, the additional amount of hydration products filled the pores, increasing the strength of the fluoroanhydrite composition.

показал, что наилучшие прочностные характеристики у состава с содержанием 7% диабазовой муки. При данном содержании добавки обеспечивается прирост прочности при сжатии разрабатываемой композиции до 28% в сравнении с контрольным составом. Повышение прочности обусловлено уплотнением структуры гидросульфоалюминатами кальция (этtringит), формирующимися на ранних этапах твердения между кристаллами сульфата кальция, и составляющими диабазовой муки [13]. Предполагается, что при активации фторангидрита фосфатом натрия устанавливается щелочная среда, в которой двуводный сульфат кальция взаимодействует с оксидами алюминия, присутствующими в составе порошка диабазового соединения (рис. 2). Так, в работе [14] в щелочном растворе при pH 13 установлен синергетический эффект за счет одновременного формирования двуводного сульфата кальция и этtringита, которые заполняют поры, повышая показатели прочности фторангидритовой композиции.

Однако стоит отметить, что формирование кристаллов этtringита в затвердевшей композиции оказывает отрицательное влияние на структуру затвердевшей матрицы за счет образования внутренних напряжений и последующей деструкции композита [15, 16].

Для подтверждения формирования этtringита предварительно был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) контрольного образца (рис. 4), в котором трехкальциевый гидросульфоалюминат не был обнаружен.

При проведении РФА анализа модифицированного образца с добавкой 7% диабазового порошка установлено образование этtringита в количестве 36,8% от всей массы композиции (рис. 5). Этtringит является армирующим элементом, который уплотняет структуру и улучшает прочностные характеристики разрабатываемой композиции.

Учитывая, что кристаллы этtringита при формировании увеличиваются в объеме до трех раз [17], деструкция композиции вследствие избыточных объемных деформаций предотвращалась за счет ограничения количества диабазовой муки 7%, свыше которых наблюдалось снижение прочности (рис. 3),

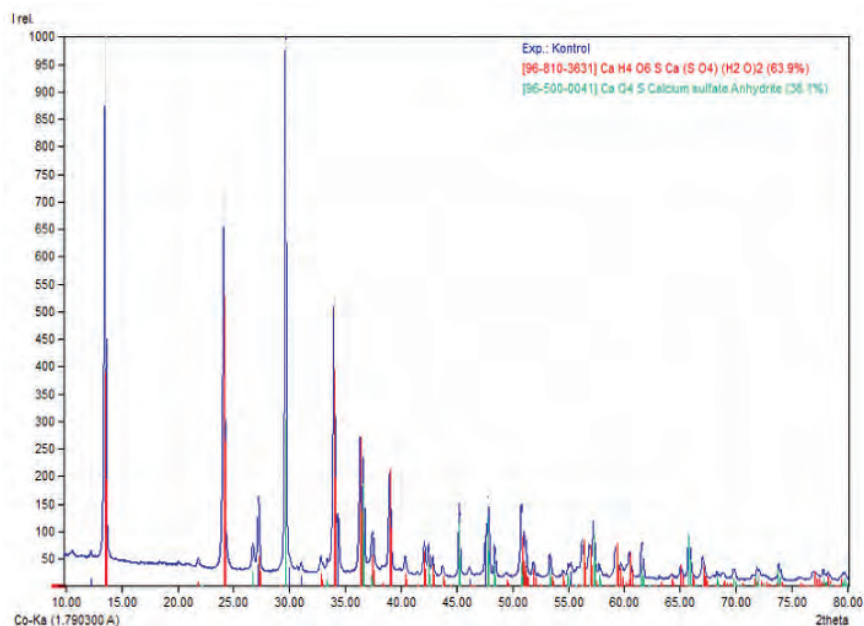


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ контрольного образца

Fig. 4. X-ray analysis of the reference sample

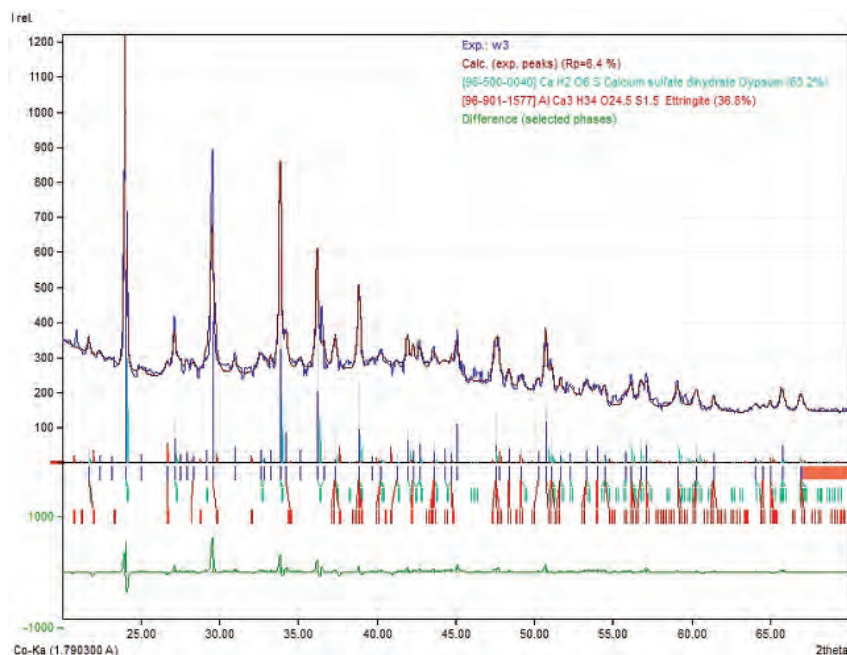


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ композиции с 7%-м содержанием диабазовой муки

Fig. 5. X-ray analysis of compositions with diabase powder in the amount of 7% by the weight of binder

However, it should be noted that the formation of ettringite crystals in the hardened composition has a negative effect on the structure of the hardened matrix due to the formation of internal stresses and subsequent destruction of the composite [15, 16].

To confirm the formation of ettringite, X-ray diffraction analysis (XRD) of the reference sample (Fig. 4) was preliminarily carried out, in which tricalcium sulfoaluminate hydrates were not detected.

The XRD analysis of the modified sample with the addition of 7% of diabase powder revealed the formation of ettringite in the amount of 36.8% of the total mass of

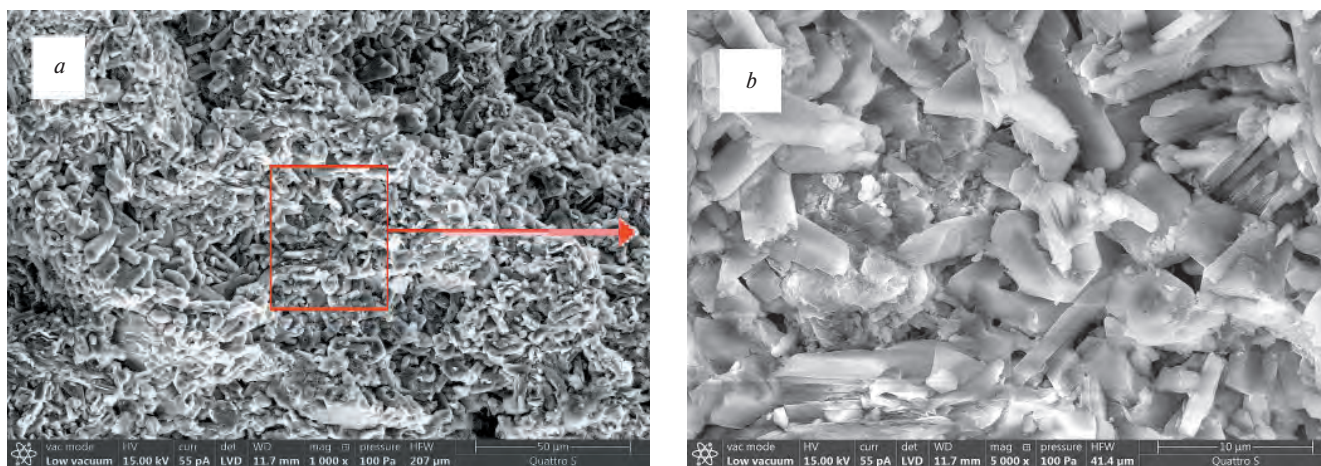


Рис. 6. Микроструктура композиции с 7%-м содержанием диабазовой муки: *a* – общий вид при увеличении 1000X; *b* – фрагмент при увеличении 5000X

Fig. 6. Microstructure of composition modified with diabase powder in the amount of 7% by the weight of binder: *a* – general view at 1000-fold magnification; *b* – fragment at 5000-fold magnification

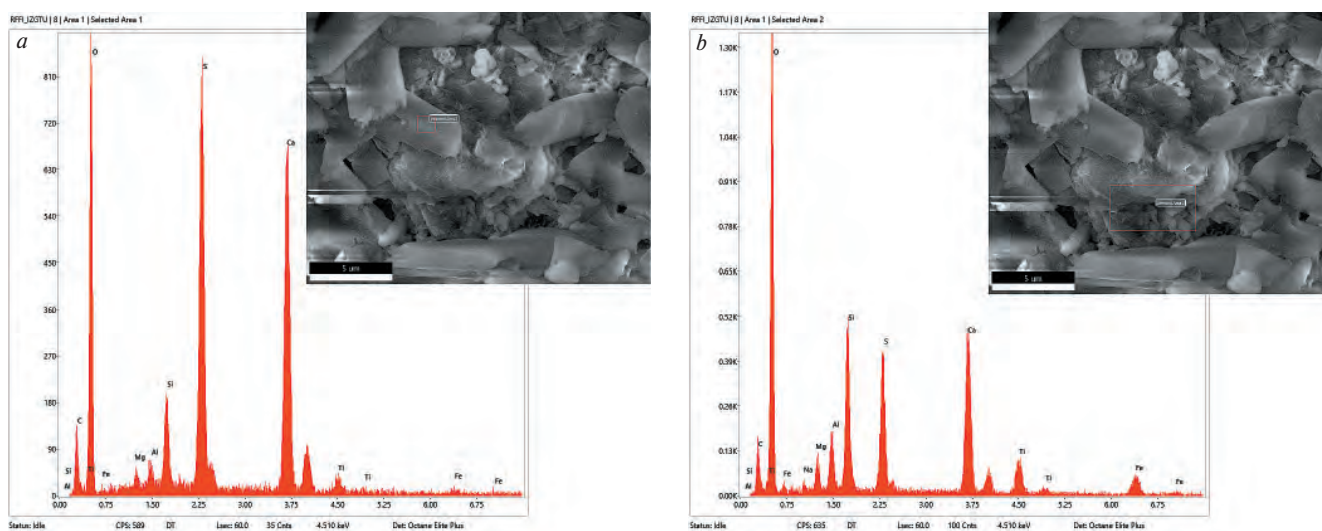


Рис. 7. Рентгеновский микроанализ модифицированного техногенного ангидритового вяжущего: *a* – игольчатых кристаллов; *b* – зернистых образований

Fig. 7. X-ray microanalysis of modified technogenic anhydrite binder: *a* – needle-like crystals; *b* – granular hydrates

при этом кристаллы гидросульфоалюмината кальция образуются только в начале твердения, не создавая внутренних напряжений при дальнейшей гидратации фторангидрита с образованием двуводного сульфата кальция [18–20]. Такой эффект подтвержден аналогичными работами [21, 22], где показано, что самоармирующий эффект, который достигается за счет кристаллов гидросульфоалюмината кальция и полипропиленовых волокон, улучшает механические свойства разработанных смесей.

Параллельно механическим испытаниям были проведены исследования по оценке водостойкости разрабатываемого состава, которые показали, что коэффициент размягчения модифицированного фторангидритового вяжущего равен 0,5. Так, у гипсового состава коэффициент размягчения равен 0,3 [23]. Это говорит о том, что плотность и прочностные характеристики разрабатываемого образца выше, чем у природного ангидритового вяжущего.

the composition (Fig. 5). Ettringite crystals can work as reinforcing elements that densify the structure and improve the strength characteristics of the developed composition.

Considering that the volume of ettringite increases up to 3 times during formation [17], large amount of the crystals can lead to the destruction of the composition due to excessive volumetric deformations. Limitation of the diabase powder content to 7%, above which a decrease in strength was observed, helped to prevent this effect (Fig. 3). At the same time, calcium sulfoaluminate hydrate crystals, which are formed only at the beginning of hardening, do not create internal stresses during further hydration of fluoroanhydrite with the formation of calcium sulfate dihydrate [18–20]. A similar effect was confirmed by works [21, 22], where it was noted that crystals of calcium sulfoaluminate hydrate and polypropylene fibers improve the mechanical properties of the developed mixtures due to the self-reinforcing effect.

Анализ микроструктуры модифицированного фторангидритового вяжущего (рис. 6) показал плотную систему из пластинчатых кристаллов двуводного сульфата кальция, поры между которыми заполнены аморфизированными новообразованиями. Отмечены удлиненные кристаллы этtringита.

В ходе рентгеновского микроанализа структуры новообразований установлено, что пластинчатые кристаллы двуводного гипса окружены гидросиликатами кальция, наличие которых связано с линиями кремния Si на спектрах (рис. 7, а).

Анализ аморфизированных новообразований (рис. 7, б) показал существенное снижение линий, соответствующих двуводному сульфату кальция (Ca, S, O), при этом возросла интенсивность линий, соответствующих кремнию Si, что позволяет говорить о преобладании в порах аморфных гидросиликатов кальция тоберморитового ряда. Аморфные гидросиликаты кальция заполняют поры между кристаллами двуводного гипса, обволакивают их, способствуя уплотнению структуры фторангидритового композита, что в конечном итоге приводит к повышению прочности модифицированной фторангидритовой матрицы.

Выводы

В результате проведенного исследования изучено влияние модифицирующей добавки – ультрадисперсного порошка диабазы на процессы структурообразования и физико-механические свойства композиции.

При введении модифицирующей добавки в количестве 7% происходит повышение прочности при сжатии на 28% по сравнению с контрольным образцом; прирост прочности достигается путем образования более плотной структуры за счет формирования кристаллов этtringита на начальном этапе гидратации композиции и заполнения пор между кристаллами двуводного гипса аморфными гидросиликатами кальция.

Список литературы

1. Кудяков А.И., Анканова Л.А., Редлих В.В. Материалы для ограждающих конструкций из композиционных фторангидритовых вяжущих // *Сухие строительные смеси*. 2013. № 3. С. 12–14.
2. Яковлев Г.И., Калабина Д.А., Грахов В.П., Бурьянов А.Ф., Гордина А.Ф., Баженов К.А., Никитина С.В. Фторангидритовые композиции с легким наполнителем на основе вспученного перлитового песка // *Строительные материалы*. 2019. № 5. С. 57–61. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-57-61>
3. Яковлев Г.И., Полянских И.С., Кисляков М.А., Гырдымов Д.А. Конструкционно-теплоизоляционный материал на основе фторангидрита. *Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Фотинские чтения-2021» (вечернее собрание)*. Ижевск, 2021. С. 193–198.

Together with mechanical parameters, the water resistance of the developed composition was evaluated, which showed that the softening coefficient of the modified fluoroanhydrite binder is 0.5. For comparison, the softening coefficient of a gypsum composition is 0.3 [23]. This suggests that the density and strength characteristics of the developed sample are higher than those of the natural anhydrite binder.

Analysis of the microstructure of the modified fluoroanhydrite binder (Fig. 6) showed a dense system of lamellar crystals of calcium sulfate dihydrate, the pores between which are filled with amorphous hydration products. Elongated crystals of ettringite are also noted.

X-ray microanalysis of the hydration products showed that lamellar crystals of gypsum dihydrate are surrounded by calcium silicate hydrates, the presence of which is associated with silicon (Si) lines in the spectra (Fig. 7, а).

Analysis of the amorphous hydration products (Fig. 7, б) shows a significant decrease in the lines corresponding to dihydrate calcium sulfates (Ca, S, O), while the intensity of the lines corresponding to silicon (Si) increased, which suggests the predominance of amorphous calcium silicate hydrates of the tobermorite type in the pores. Amorphous calcium silicate hydrates fill the pores between the crystals of gypsum dihydrate, growing around them and contributing to the compaction of the fluoroanhydrite composition matrix. This ultimately leads to an increase in the strength of the modified fluoroanhydrite composition.

Conclusions

As a result of the study, the effect of a modifying additive - ultradisperse diabase powder on the processes of structure formation and the physical and mechanical characteristics of the composition was studied.

It was established that when the modifying additive is introduced into the fluoroanhydrite composition in an amount of 7%, an increase in compressive strength by 28% is noted compared to the reference composition. This increase in strength is achieved because of the development of a denser structure due to the formation of ettringite crystals at the initial stages of composition hydration, and growth of amorphous calcium silicate hydrates in the pores between the crystals of gypsum dihydrate.

References

1. Kudyakov A.I., Anikanova L.A., Redlich V.V. Materials for building envelopes from composite fluoroanhydrite binders. *Sukhie stroitel'nye smesi*. 2013. No. 3, pp. 12–14. (In Russian).
2. Yakovlev G.I., Kalabina D.A., Grakhov V.P., Buryanov A.F., Gordina A.F., Bazhenov K.A., Nikitina S.V. Fluoro-anhydrite compositions with a light filler based on expanded perlite sand. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2019. No. 5, pp. 57–61. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-57-61>
3. Yakovlev G.I., Polyanskikh I.S., Kislyakov M.A., Gyrdaymov D.A. Structural and heat-insulating mate-

4. Калабина Д.А., Яковлев Г.И., Васильченко Ю.М., Кузьмина Н.В., Гордина А.Ф. Модификация углеродсодержащими добавками фторангидритовой композиции для устройства полов // *Строительные материалы*. 2021. № 8. С. 27–31. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-794-8-27-31>
5. Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Ходырева М.А., Шевченко Ф.Е., Пудов И.А., Первушин Г.Н., Яковлев Г.И. Композиционный материал на основе фторангидрита и технической серы // *Строительные материалы*. 2021. № 8. С. 4–10. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-794-8-4-10>
6. Курмангалиева А.И., Аниканова Л.А., Волкова О.В., Кудяков А.И., Саркисов Ю.С., Абзаев Ю.А. Активация процессов твердения фторангидритовых композиций химическими добавками солей натрия // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2020. Т. 63. № 8. С. 73–80.
7. Калабина Д.А., Яковлев Г.И., Дрохитка Р., Грахов В.П., Первушин Г.Н., Баженов К.А., Трошкова В.В. Реологическая активация фторангидритовых композиций эфирами поликарбоксилата // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 38–47. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-38-47>
8. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Грахов В.П., Калабина Д.А., Гордина А.Ф., Гинчицкая Ю.Н., Баженов К.А., Трошкова В.В., Дрохитка Р., Хозин В.Г. Конструкционно-теплоизоляционный материал на основе высокопрочного ангидритового вяжущего // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2019. Т. 17. № 1. С. 144–151.
9. Бабайлова Е.С., Новикова В.А. Возможности использования композиционного материала на основе фторангидрита с техногенным модификатором при проведении реконструкции. *Сборник докладов XII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и научно-технический прогресс»*. 2019. С. 267–271.
10. Рузина Н.С., Лушников Е.С., Гордина А.Ф., Полянских И.С. Экологически эффективные композиционные материалы на основе фторангидрита с техногенными модификаторами // *Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона*. 2018. № 10. С. 144–149.
11. Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Ковлер К. Управление процессами структурообразования вяжущих, стеновых и отделочных материалов на основе фторангидритового сырья. *Сборник Национальной научно-технической конференции с международным участием «Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов»*. 2019. С. 106–110.
12. Korkmaz A.V., Mechanical activation of diabase and its effect on the properties and microstructure of Portland cement. *Case Studies in Construction* material based on fluoroanhydrite. *In the collection: Fotin Readings-2021 (spring meeting). Materials of the VIII International Scientific and Practical Conference*. Izhevsk, 2021, pp. 193–198. (In Russian).
4. Kalabina D.A., Yakovlev G.I., Vasilchenko Yu.M., Kuzmina N.V., Gordina A.F. Modification of fluoroanhydrite composition for flooring with carbon-containing additives. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 8, pp. 27–31. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-794-8-27-31>
5. Gumeniuk A.N., Polyanskikh I.S., Khodyreva M.A., Shevchenko F.E., Pudov I.A., Pervushin G.N., Yakovlev G.I. Composite materials based on fluoranhydrite and industrial sulfur. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 8, pp. 4–10. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-794-8-4-10>
6. Kurmangalieva A.I., Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Sarkisov Yu.S., Abzaev Yu.A. Activation of hardening processes of fluorogypsum compositions by chemical additives of sodium salts. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2020. Vol. 63. Iss. 8, pp. 73–80. (In Russian).
7. Kalabina D.A., Yakovlev G. I., Drochitka R., Grakhov V.P., Pervushin G.N., Bazhenov K.A., Troshkova V.V. Rheological activation of fluoroanhydrite compositions with polycarboxylate esters. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 38–47. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-38-47>
8. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Grakhov V.P., Kalabina D.A., Gordina A.F., Ginchitskaya Yu.N., Bazhenov K.A., Troshkova V.V., Drohitka R., Khozin V.G. Structural and heat-insulating material based on high-strength anhydrite binder. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2019. Vol. 17. No. 1, pp. 144–151. (In Russian).
9. Babailova E.S., Novikova V.A. Possibilities of using a composite material based on fluoroanhydrite with a technogenic modifier during reconstruction. *Collection of reports of the XII international scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists «Youth and scientific and technological progress»*. 2019, pp. 267–271. (In Russian).
10. Ruzina N.S., Lushnikova E.S., Gordina A.F., Polyanskikh I.S. Ecologically effective composite materials based on fluoroanhydrite with technogenic modifiers. *Resursoenergoeffektivnye tekhnologii v stroitel'nom komplekse regiona*. 2018. No. 10, pp. 144–149. (In Russian).
11. Anikanova L.A., Kudyakov A.I., Kovler K. Control of the processes of structure formation of binders, wall and finishing materials based on fluoroanhydrite raw materials. *Collection of the National Scientific and Technical Conference with International Participation "Improving the quality and efficiency of building and special materials"*. 2019, pp. 106–110. (In Russian).
12. Korkmaz A.V., Mechanical activation of diabase and its effect on the properties and microstructure of

- Materials*. 2022. Vol. 16. e00868. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00868>
13. Butakova M.D., Gorbunova S.P. Study of the influence of complex additives on properties of the gypsum-cement-puzzolan binder and concretes on its basis. *Procedia Engineering*. 2016. No. 150, pp. 1461–1467. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.082>
14. Li. H., Liu Y., Xu C., Guan X., Zou D., Jing G. Synergy effect of synthetic ettringite modified by citric acid on the properties of ultrafine sulfoaluminate cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*. 2022. Vol. 125. 104312. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104312>
15. Капустин Ф.Л. Применение проникающей гидроизоляции для повышения коррозионной стойкости цементного камня // *Технологии бетонов*. 2015. № 3–4. С. 44–47.
16. Гаркави М.С. Кинетика формирования контактов в наномодифицированных гипсовых материалах // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 38–40.
17. Андреев В.В., Семикова С.Г. Термодинамические исследования процесса разложения и сульфатирования гидрокарбоната кальция. Л.: АН СССР. *Журнал прикладной химии*. 1985. 19 с.
18. Хаев Т.Э., Ткач Е.В., Орешкин Д.В. Облегченный упрочненный гипсовый камень для реставрации памятников архитектуры // *Строительные материалы*. 2018. № 5. С. 68–72.
19. Петропавловский К.С., Бурьянов А.Ф., Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б. Облегченные самармированные гипсовые композиты // *Строительные материалы*. 2019. № 10. С. 40–45. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-775-10-40-45>
20. Турчин В.В. Повышение сульфатостойкости цементосодержащих композиций вследствие кристаллизации нанофаз // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2012. № 2 (20). С. 173–180.
21. Hoang Nguyen, Malena Staudacher, Paivo Kinnunen, Valter Carvelli, Mirja Illikainen. Multi-fiber reinforced ettringite-based composites from industrial side streams. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 211, pp. 1065–1077. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.241>
22. Nguyen H., Kinnunen P., Carvelli V., Mastali M., Illikainen M. Strain hardening polypropylene fiber reinforced composite from hydrated ladle slag and gypsum. *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 158, pp. 328–338. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.056>
23. Борисов Д.К., Шевченко Ф.Е., Гордина А.Ф. Изучение влияния минеральных добавок на структуру и свойства строительного гипса. *Сборник материалов XXVII Республиканской выставки-сессии студенческих инновационных проектов «Выставка инноваций-2019» (весенняя сессия)*. 2019. С. 3–8.
- Portland cement. *Case Studies in Construction Materials*. 2022. Vol. 16. e00868. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00868>
13. Butakova M.D., Gorbunova S.P. Study of the influence of complex additives on properties of the gypsum-cement-puzzolan binder and concretes on its basis. *Procedia Engineering*. 2016. No. 150, pp. 1461–1467. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.082>
14. Li. H., Liu Y., Xu C., Guan X., Zou D., Jing G. Synergy effect of synthetic ettringite modified by citric acid on the properties of ultrafine sulfoaluminate cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*. 2022. Vol. 125. 104312. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104312>
15. Kapustin F.L., Spiridonova A.M., Pomazkin E.P. The use of penetrating waterproofing to improve the corrosion resistance of cement stone. *Tekhnologii betonov*. 2015. No. 3–4. pp. 44–47. (In Russian).
16. Garkavi M.S., Nekrasova S.A., Troshkina E.A. Kinetics of contact formation in nanomodified gypsum materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 38–40. (In Russian).
17. Andreev V.V., Semikova S.G. Thermodynamic studies of the process of decomposition and sulfation of calcium bicarbonate. Leningrad: AN SSS. *Journal of Applied Chemistry*. 1985. 19 p. (In Russian).
18. Haev T.Eh., Tkach E.V., Oreshkin D.V. Lightweight strengthened gypsum stone for restoration of architectural monuments. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 5, pp. 68–72. (In Russian).
19. Petropavlovskii K.S., Buryanov A.F., Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B. Lightened self-reinforced gypsum composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 10, pp. 40–45. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-775-10-40-45>
20. Turchin V.V., Yudina L.V., Ibatullina A.R., Sattarova A.R. Increasing the sulfate resistance of cement-containing compositions due to the crystallization of nanophases. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2012. No. 2 (20), pp. 173–180. (In Russian).
21. Hoang Nguyen, Malena Staudacher, Paivo Kinnunen, Valter Carvelli, Mirja Illikainen. Multi-fiber reinforced ettringite-based composites from industrial side streams. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 211, pp. 1065–1077. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.241>
22. Nguyen H., Kinnunen P., Carvelli V., Mastali M., Illikainen M. Strain hardening polypropylene fiber reinforced composite from hydrated ladle slag and gypsum. *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 158, pp. 328–338. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.056>
23. Borisov D.K., Shevchenko F.E., Gordina A.F. Study of the effect of mineral additives on the structure and properties of building gypsum. *Collection of materials of the XXVII Republican exhibition-session of student innovation projects "Innovation Exhibition-2019" (spring session)*. 2019, pp. 3–8. (In Russian).

УДК 666.96

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-65-69>

Д.В. ДАНЗАНОВ, инженер (431419@mail.ru), Л.А. УРХАНОВА, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru), С.А. ЛХАСАРАНОВ, канд. техн. наук, (solbon230187@mail.ru), Ж.Г. ДАМБАЕВ, д-р техн. наук (g.dambaev@rambler.ru)

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В)

Модификация композиционных вяжущих ультрадисперсной добавкой, полученной при гидролизе портландцемента

Приведены результаты исследований вяжущих с применением алюмосиликатных пород – перлитов Мухор-Талинского месторождения Республики Бурятия и ультрадисперсной добавки, полученной при гидролизе портландцемента. Композиционное вяжущее изготовлено путем совместного помола портландцемента, стекловидного и закристаллизованного перлита. Для модификации композиционного вяжущего была использована ультрадисперсная добавка, полученная при гидролизе портландцемента. Методом лазерной дифракции установлен размер частиц ультрадисперсной добавки. Определены показатели прочности композиционных вяжущих с различным содержанием стекловидного и закристаллизованного перлита. Физико-механические показатели разработанных составов композиционных вяжущих с заменой клинкерной составляющей до 30 мас. % не уступают показателям обычного портландцемента. Совместное использование закристаллизованного и стекловидного перлита способствует появлению дополнительных центров кристаллизации гидросиликатов кальция и связыванию портландита аморфным кремнеземом. Проведен ИК-спектральный анализ композиционных вяжущих, модифицированных ультрадисперсной добавкой. Установлены изменения фазового состава формирующихся гидросиликатов кальция. Совместное использование перлитов и ультрадисперсной добавки в составе композиций способствует повышению степени гидратации, образованию большего количества низкоосновных гидросиликатов кальция.

Ключевые слова: портландцемент, композиционные вяжущие, перлит, ультрадисперсная добавка, инфракрасная спектроскопия.

Исследование выполнено в рамках гранта «Молодые ученые ВСГУТУ–2022»

Для цитирования: Данзанов Д.В., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Дамбаев Ж.Г. Модификация композиционных вяжущих ультрадисперсной добавкой, полученной при гидролизе портландцемента // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 65–69. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-65-69>

D.V. DANZANOV, Engineer (431419@mail.ru), L.A. URKHANOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru), S.A. LKHASARANOV, Candidate of Sciences (Engineering) (solbon230187@mail.ru), Zh.G. DAMBAEV, Doctor of Sciences (Engineering) (g.dambaev@rambler.ru) East Siberia State University of Technology and Management (40B, Klyuchevskaya Street, Ulan-Ude, 670013, Russian Federation)

Modification of Composite Binders with an Ultrafine Additive Obtained by Hydrolysis of Portland Cement

The article presents the results of studies on the production of binders using aluminosilicate rocks – perlites of the Mukhor-Tala deposit of the Republic of Buryatia and an ultrafine additive obtained by hydrolysis of Portland cement. Composite binder obtained by joint grinding of Portland cement, vitreous and crystallized perlite. To modify the composite binder, an ultrafine additive obtained by the hydrolysis of Portland cement was used. The particle size of the ultrafine additive was determined by laser diffraction. The strength indicators of composite binders with different contents of vitreous and crystallized perlite have been determined. Physical and mechanical parameters of the developed compositions of composite binders with the replacement of the clinker component up to 30 wt. %, are not inferior to those of ordinary Portland cement. The combined use of crystallized and vitreous perlite promotes the appearance of additional centers of crystallization of calcium hydrosilicates and the binding of portlandite by amorphous silica. An IR spectral analysis of composite binders modified with an ultrafine additive was carried out. Changes in the phase composition of the formed calcium hydrosilicates have been established. The combined use of perlites and ultrafine additives in the composition of composite binders contributes to an increase in the degree of hydration, the formation of a larger amount of CSH(B).

Keywords: portland cement, composite binders, perlite, ultrafine additive, infrared spectroscopy.

The study was carried out within the framework of the grant “Young scientists of the East Siberia State University of Technology and Management (ESSUTM)–2022”

For citation: Danzanov D.V., Urkhanova L.A., Lhasaranov S.A., Dambaev Zh.G. Modification of composite binders with an ultrafine additive obtained by hydrolysis of Portland cement. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 65–69. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-65-69>

Актуальность применения композиционных вяжущих обусловлена разными причинами: возможностью снижения выбросов углекислого газа в атмосферу за счет сокращения производства портландцементного клинкера, вовлечения в производство вторичного сырья и отходов промышленности, улучшения физико-механических свойств и долговечности композита [1–10].

Использование реакционно-активных минеральных компонентов различного происхождения приво-

The relevance of the use of composite binders is due to various reasons: the possibility of reducing carbon dioxide emissions into the atmosphere by reducing the production of Portland cement clinker, involving secondary raw materials and industrial waste in the production, improving the physical and mechanical properties and durability of the composite [1–10].

The use of reactive mineral components of various origins leads to a change in the rate and degree of hydration of clinker minerals and the creation of a dense structure of

дит к изменению скорости и степени гидратации клинкерных минералов, созданию плотной структуры композита [2–4]. Многими учеными проведены исследования и разработаны теоретические основы создания композиционных вяжущих с применением различных активных кремнеземсодержащих добавок природного и техногенного происхождения.

Анализ литературных источников показал, что для производства композиционных вяжущих необходимо предусмотреть комплексное использование микро- [1–3, 5] и ультрадисперсных [8, 9, 11] материалов. Целью представленного исследования явилась возможность получения композиционных вяжущих с применением алюмосиликатных пород Республики Бурятия и ультрадисперсных материалов.

Для получения композиционных вяжущих были использованы: портландцемент (ПЦ) ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108–2016 «Цементы общестроительные. Технические условия», перлит стекловидный (СТП) и закристаллизованный (ЗП) Мухор-Талинского месторождения (Республика Бурятия), ультрадисперсная добавка (УДД), полученная при гидролизе портландцемента.

Суммарные запасы перлитов Мухор-Талинского месторождения составляют несколько десятков миллионов кубических метров. В стекловидном перлите содержание стеклофазы составляет 60–80%, в закристаллизованном перлите – 30–50%.

Композиционные вяжущие получали совместным помолом портландцемента и стекловидного (20 мас. %) и закристаллизованного перлита (10 мас. %) в стержневом виброистирателе до удельной поверхности 400–450 м²/кг.

Учитывая актуальность и доказанную эффективность применения ультра- и нанодисперсных добавок для модификации цементных композитов, синтез модификатора, обладающего комплексом свойств, важнейшими из которых являются эффективность применения, устойчивость во времени, сходная с синтезируемым камнем кристаллохимическая структура, близость размера ее частиц к таковым для частиц цементного геля и гелевых пор, является интересным [11, 13–16]. Поскольку одной из проблем применения наноразмерных модификаторов является их равномерное распределение по объему композита, интерес представляет синтез наночастиц в объеме воды затворения [11, 13, 14].

Для получения ультрадисперсной добавки готовили 2% раствор портландцемента в воде затворения. Известно, что начальной стадией растворения при гидратации минералов портландцемента является топохимическое взаимодействие протона с ионами кислорода в кристаллической решетке с образованием гидроксидного иона OH⁻ или молекулы воды. Гидролиз C₃S в воде можно выразить уравнением реакции [12]: $C_3S + 3H_2O = 3Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4OH^-$.

Исследования на лазерном анализаторе частиц (Shimadzu SALD-7500, Ижевский государственный технический университет им М.Т. Калашникова)

the composite [2–4]. Many scientists have carried out research and developed the theoretical foundations for the creation of composite binders using various active silica-containing additives of natural and technogenic origin.

Analysis of literary sources showed that for the production of composite binders, it is necessary to provide for the integrated use of micro- [1–3, 5] and ultrafine [8, 9, 11] materials. The aim of the research is the possibility of obtaining composite binders using aluminosilicate rocks of the Republic of Buryatia and ultrafine materials.

In the study, to obtain composite binders, the following were used: Portland cement (PC) CEM I 42.5, vitreous perlite (VP) and crystallized (CP) of the Mukhor-Talinskoye deposit (Republic of Buryatia), ultrafine additive (UA) obtained hydrolysis of Portland cement.

The total perlite reserves of the Mukhor-Talinsky deposit amount to several tens of millions of cubic meters. In vitreous perlite, the glass phase content is 60–80%, in crystallized perlite – 30–50%.

Composite binders were obtained by joint grinding of Portland cement and vitreous (20 wt. %) and crystallized perlite (10 wt. %) in a rod vibrating grinder to a specific surface area of 400–450 м²/kg.

Given the relevance and proven effectiveness of the use of ultra- and nanodispersed additives for the modification of cement composites, the synthesis of a modifier that has a set of properties, the most important of which are the efficiency of use, stability over time, a crystal chemical structure similar to the synthesized stone, and the proximity of its particle size to those of cement gel particles and gel pores are interesting [11, 13–16]. Since one of the problems with the use of nanosized modifiers is their uniform distribution over the volume of the composite, the synthesis of nanoparticles in the volume of mixing water is interesting [11, 13, 14].

To obtain an ultrafine additive, a 2% solution of Portland cement was prepared in mixing water. It is known that the initial stage of dissolution during the hydration of Portland cement minerals is the topochemical interaction of a proton with oxygen ions in the crystal lattice with the formation of a hydroxide ion OH⁻ or water molecules. The hydrolysis of C₃S in water can be expressed by the reaction equation [12]: $C_3S + 3H_2O = 3Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4OH^-$.

Studies on a laser particle analyzer (Shimadzu SALD-7500, Izhevsk State Technical University named after M.T. Kalashnikov) showed the presence of ultrafine

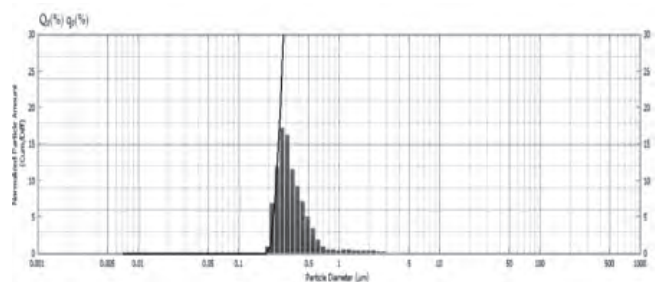


Рис. 1. Распределение размеров частиц ультрадисперсной добавки
Fig. 1. The particle size distribution of the ultrafine additive

показали наличие в суспензии ультрадисперсных частиц в диапазоне от 100 до 300 нм (рис. 1).

С применением ультрадисперсной добавки, полученной при гидролизе 2 мас. % портландцемента в воде затворения, были модифицированы композиционные вяжущие (рис. 2). Добавку брали в количестве 0,4% от массы портландцемента.

Результаты определения прочности при сжатии композиционных вяжущих доказывают, что при комплексном использовании перлита с различным содержанием аморфной и кристаллической фаз кремнезема возможно увеличение физико-механических показателей. Аморфная фаза кремнезема, содержащаяся в большом количестве в стекловидном перлите, взаимодействует с портландитом с образованием гидросиликатов второй генерации, а кристаллическая фаза кремнезема закристаллизованного перлита выполняет роль центров кристаллизации новообразований.

При введении ультрадисперсной добавки в состав композиционных вяжущих наблюдается значительное (30–40%) повышение прочности при сжатии по сравнению с контрольными составами. Это обусловлено интенсивным взаимодействием продуктов гидролиза как с клинкерными минералами, так и с частицами тонкомолотого перлита. Введение ультрадисперсной добавки приводит к интенсивному переходу в раствор наряду с обменными ионами гидратированных ионов $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$, приводящих сначала к насыщению, а затем к пересыщению водного раствора соответствующими ионами, в результате чего осуществляется кристаллизация новой фазы в объеме и на поверхности частиц композиционного вяжущего [12].

Изменение фазового состава цементного камня подтверждается ИК-спектральным анализом (Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова) (рис. 3).

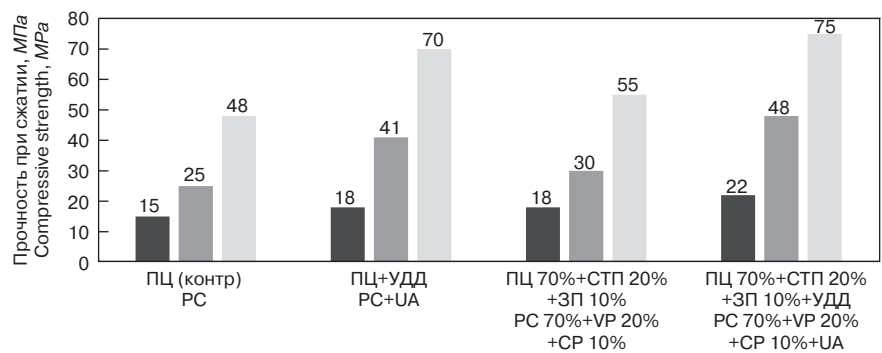


Рис. 2. Кинетика набора прочности композиционных вяжущих с ультрадисперсной добавкой: ■ – 1 сут; ■ – 3 сут; ■ – 28 сут

Fig. 2. Kinetics of strength development of composite binders with ultrafine additive: ■ – 1 day; ■ – 3 days; ■ – 28 days

particles in the suspension in the range from 100 to 300 nm (Fig. 1).

With the use of an ultrafine additive obtained by hydrolysis of 2 wt. % Portland cement in mixing water were modified composite binders (Fig. 2). The additive was taken in an amount of 0.4% by weight of Portland cement. The results of determining the compressive strength of composite binders prove that with the complex use of perlite with different contents of the amorphous and crystalline phases of silica, an increase in physical and mechanical properties is possible. The amorphous phase of silica contained in a large amount in vitreous perlite interacts with portlandite to form hydrosilicates of the second generation, and the crystalline phase of silica of crystallized perlite acts as the centers of crystallization of new formations.

With the introduction of an ultrafine additive, a significant (30–40%) increase in compressive strength is observed in comparison with the control compositions. An increase in the compressive strength of composite binder compositions is due to the intense interaction of hydrolysis products with both clinker minerals and particles of finely ground perlite. The introduction of an ultrafine additive leads to an intensive transition into solution, along with exchange ions, of hydrated ions $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$, leading first to saturation and then to supersaturation of the aqueous solution with the corresponding ions, resulting in the crystallization of the new phase in the

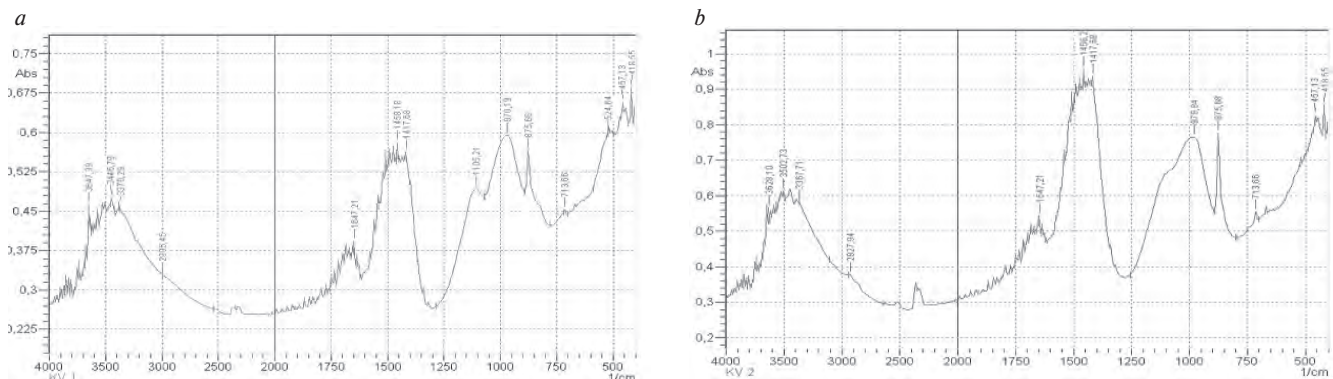


Рис. 3. ИК-спектры композиционного вяжущего без (а) и с ультрадисперсной добавкой (б)

Fig. 3. IR spectra of a composite binder without (a) and with an ultrafine additive (b)

Анализ ИК-спектров показал, что при введении перлита и ультрадисперсной добавки происходит изменение интенсивности пиков в области частот $1647,21 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующее об изменении количества свободной воды и образовании большего количества гидросиликатов кальция. Об образовании низкоосновных гидросиликатов кальция свидетельствует изменение интенсивности и смещение пика в области частот $970,19 \text{ см}^{-1}$ и $979,84 \text{ см}^{-1}$. Это указывает на изменение процесса гидратации портландцемента при введении перлита и ультрадисперсной добавки и образование дополнительного количества гидросиликатов кальция. Смещение частот полос поглощения, соответствующих гидросиликатам кальция, также говорит о том, что образующиеся структуры отличаются от традиционных.

Применение перлитов с различным содержанием аморфной и кристаллической фаз кремнезема способствует повышению физико-механических показателей композиционных вяжущих за счет создания центров кристаллизации гидратных новообразований и образованию низкоосновных гидросиликатов кальция второй генерации.

Введение ультрадисперсной добавки, полученной при гидролизе портландцемента, способствует росту прочности композиционных вяжущих за счет активного взаимодействия дополнительного количества синтезированных при гидролизе гидратированных ионов $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$ с компонентами композиционного вяжущего.

volume and on the surface of the particles of the composite binder [12].

The change in the phase composition of the cement stone is confirmed by IR spectral analysis (Izhevsk State Technical University named after M.T. Kalashnikov) (Fig. 3).

An analysis of the IR spectra showed that the introduction of perlite and an ultrafine additive lead to a change in the intensity of the peaks in the frequency range $1647,21 \text{ cm}^{-1}$, indicating a change in the amount of free water and the formation of a larger amount of calcium hydrosilicates. The formation of CSH (B) is evidenced by a change in intensity and a shift in the peak in the frequency range $970,19 \text{ cm}^{-1}$ and $979,84 \text{ cm}^{-1}$. This indicates a change in the hydration process of Portland cement with the introduction of perlite and an ultrafine additive and the formation of an additional amount of calcium hydrosilicates. The frequency shift of the absorption bands corresponding to calcium hydrosilicates also indicates that the resulting structures differ from traditional ones. The use of perlites with different contents of amorphous and crystalline phases of silica contributes to an increase in the physical and mechanical properties of composite binders by creating centers of crystallization of hydration products and the formation of CSH (B) of the second generation.

The introduction of an ultrafine additive obtained by the hydrolysis of Portland cement promotes an increase in the strength of composite binders due to the active interaction of an additional amount of hydrated ions synthesized during hydrolysis $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$ with composite binder components.

Список литературы

1. Гаркави М.С., Дергунов С.А., Сериков С.В. Формирование структуры композиционного цемента в процессе измельчения // *Строительные материалы*. 2021. № 10. С. 65–68. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-796-10-65-68>
2. Лесовик В.С., Федюк Р.С. Композиты нового поколения для специальных сооружений // *Строительные материалы*. 2021. № 3. С. 9–17. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-789-3-9-17>
3. Муртазаев С.А.Ю., Саламанова М.Ш., Бисултанов Р.Г., Муртазаева Т.С.А. Высококачественные модифицированные бетоны с использованием вяжущего на основе реакционно-активного минерального компонента // *Строительные материалы*. 2016. № 8. С. 74–79.
4. Сафаров К.Б., Степанова В.Ф. Регулирование реакционной способности заполнителей и повышение сульфатостойкости бетонов путем совместного применения низкокальциевой золы-уноса и высокоактивного метаксаолина // *Строительные материалы*. 2016. № 5. С. 70–73.

References

1. Garkavi M.S., Dergunov S.A., Serikov S.V. Formation of the structure of composite cement in the grinding process. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 10, pp. 65–68. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-796-10-65-68>
2. Lesovik V.S., Fediuk R.S. New generation composites for special facilities. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 3, pp. 9–17. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-789-3-9-17>
3. Murtazaev S.A.Yu., Salamanova M.Sh., Bisultanov R.G., Murtazaeva T.S.A. High-quality modified concrete using a binder based on a reactive mineral component. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 8, pp. 74–79. (In Russian).
4. Safarov K.B., Stepanova V.F. Regulation of the reactivity of aggregates and increasing the sulfate resistance of concrete through the combined use of low-calcium fly ash and highly active metakaolin. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 5, pp. 70–73. (In Russian).

5. Григорьев В.Г., Козлова В.К., Андрияшина Е.Е., Шкробко Е.В., Лихошерстов А.А. Композиционные портландцементы для гидротехнического строительства // *Ползуновский вестник*. 2012. № 1. С. 62–64.
6. Фомина Е.В., Кудеярова Н.П., Тюкавкина В.В. Активация гидратации композиционного вяжущего на основе техногенного сырья // *Строительные материалы*. 2015. № 12. С. 61–64.
7. Попов А.Л., Строкова В.В. Фибропенобетон автоклавного твердения с использованием композиционного вяжущего // *Строительные материалы*. 2019. № 5. С. 38–44. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-38-44>
8. Лесовик В.С., Жерновой Ф.Е., Глаголев Е.С. Использование природного перлита в составе смешанных цементов // *Строительные материалы*. 2009. № 6. С. 84–87.
9. Лесовик В.С., Жерновой Ф.Е. Методология проектирования состава искусственных конгломератов // *Бетон и железобетон*. 2008. № 5. С. 4–7.
10. Лебедев М.С., Жерновский И.В., Фомина Е.В., Фомин А.Е. Особенности использования глинистых пород при производстве строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 9. С. 67–72.
11. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Останкова И.В., Шведова М.А. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO₂ для цементных композитов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 2. С. 152–162.
12. Шмит'ко Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ. Воронеж: ВГАСУ, 2005. 164 с.
13. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Прикладные нанотехнологические задачи повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2017. № 1. С. 25–41. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41)
14. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // *Строительные материалы*. 2014. № 11. С. 47–79.
15. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Низамов Р.К., Кашапов Р.Р., Баишев Д.И. Опыт наномодификации цементов низкой водопотребности // *Промышленное и гражданское строительство*. 2018. № 1. С. 53–57.
16. Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И. Структурообразование цементного камня, модифицированного добавкой нанодисперсного диоксида кремния // *Строительные материалы*. 2018. № 11. С. 31–35. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-765-11-31-35>
5. Grigoriev V.G., Kozlova V.K., Andryushina E.E., Shkrobko E.V., Likhosherstov A.A. Composite Portland cements for hydraulic engineering construction. *Polzunovskiy Vestnik*. 2012. No. 1, pp. 62–64. (In Russian).
6. Fomina E.V., Kudayarova N.P., Tyukavkina V.V. Hydration activation of a composite binder based on technogenic raw materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 12, pp. 61–64. (In Russian).
7. Popov A.L., Strokov V.V. Fiber foam concrete of autoclave hardening with the use of composite binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 5, pp. 38–44. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-38-44>
8. Lesovik V.S., Zhernovoi F.E., Glagolev E.S. The use of natural perlite in the composition of mixed cements. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 6, pp. 84–87. (In Russian).
9. Lesovik B.C., Zhernovoi F.E. Methodology for designing the composition of artificial conglomerates. *Beton i Zhelezobeton* [Concrete and Reinforced Concrete]. 2008. No. 5, pp. 4–7. (In Russian).
10. Lebedev M.S., Zhernovsky I.V., Fomina E.V., Fomin A.E. Features of the use of clay rocks in the production of building materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 9. pp. 67–72. (In Russian).
11. Artamonova O.V., Sergutkina O.R., Ostantkova I.V., Shvedova M.A. Synthesis of a nanodispersed modifier based on SiO₂ for cement composites. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2014. Vol. 16. No. 2, pp. 152–162. (In Russian).
12. Shmit'ko E.I., Krylova A.V., Shatalova V.V. Khimiya tsementa i vyazhushchikh veshchestv [Chemistry of cement and binders]. Voronezh: VGASU. 2005. 164 p.
13. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Applied Nanotechnological problems of increasing the efficiency of cement concrete hardening processes. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. 2017. No. 1, pp. 25–41. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41) (In Russian).
14. Korolev E.V. Nanotechnology in building materials science. Analysis of the state and achievements. Ways of development. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 11, pp. 47–79. (In Russian).
15. Khozin V.G., Khokhryakov O.V., Nizamov R.K., Kashapov R.R., Baishev D.I. Experience of nanomodification of cements of low water demand. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2018. No. 1, pp. 53–57. (In Russian).
16. Tyukavkina V.V., Kasikov A.G., Gurevich B.I. Structure formation of cement stone modified with additive of nano-disperse silicon dioxide. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 11, pp. 31–35. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-765-11-31-35> (In Russian).

У.А. НЕГАНОВА, студентка (ghadess369@gmail.com), А.Ф. ГОРДИНА, канд. техн. наук (gism56@mail.ru), Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ, канд. техн. наук (yula_yuka@mail.ru), З.С. САИДОВА, аспирант (zarinasaidova@mail.ru), А.М. АЛЕКСАНДРОВ, аспирант (aleksandrov2332@yandex.ru), Г.И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru)
Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова (426069 г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

Исследование свойств гипсокерамического материала на основе техногенного ангидрита

Приведены результаты исследования свойств и структуры гипсокерамики на основе фторангидрита, полученной методом полусухого прессования. Для улучшения свойств обожженных композиций в качестве воды затворения использован раствор хлорида натрия, выполняющий роль плавня при обжиге. На основе дифференциально-термического анализа и показателей основных физико-технических характеристик композиций (прочность при сжатии, усадка, коэффициент размягчения) установлена оптимальная температура обжига, равная 800°C. Также определена оптимальная концентрация соли NaCl в растворе. Установлено, что полученный гипсокерамический материал в условиях повышенной влажности продолжает набирать прочность за счет гидратации ангидрита.

Ключевые слова: гипсокерамика, фторангидрит, ангидрит, хлорид натрия, ресурсосбережение, экономичность, современные материалы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-3391.2022.4.

Для цитирования: Неганова У.А., Гордина А.Ф., Гинчицкая Ю.Н., Саидова З.С., Александров А.М., Яковлев Г.И. Исследование свойств гипсокерамического материала на основе техногенного ангидрита // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 70–75.
DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-70-75>

U.A. NEGANOVA, Student (ghadess369@gmail.com), A.F. GORDINA, Candidate of Sciences (Engineering) (gism56@mail.ru), Yu.N. GINCHITSKAYA, Candidate of Sciences (Engineering) (yula_yuka@mail.ru), Z.S. SAIDOVA, Postgraduate student (zarinasaidova@mail.ru), A.M. ALEKSANDROV, Postgraduate student (aleksandrov2332@yandex.ru), G.I. YAKOVLEV, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru) Kalashnikov Izhevsk State Technical University (426069 Izhevsk, Studencheskaya Street, 7)

Study on the Properties of a Gypsum-Ceramic Material Based on Technogenic Anhydrite

The article presents the results of a study on the properties and structure of gypsum ceramics based on fluoroanhydrite binder obtained by semi-dry pressing. To improve the properties of the fired compositions, a solution of sodium chloride was used instead of mixing water, which acted as a flux during firing. Based on the results of the differential thermal analysis and the main physical and technical characteristics of the compositions (compressive strength, shrinkage, softening coefficient), the optimal firing temperature was established, which was equal to 800°C. The optimal concentration of the NaCl salt in the solution was also determined. It has been found out that under conditions of high humidity the strength gain of the obtained gypsum-ceramic material continues even after reaching its project value due to the hydration of anhydrite.

Keywords: gypsum ceramics, fluoroanhydrite, sodium chloride, semi-dry pressing.

The reported study was supported by the Grant of Russian President (grant МК-3391.2022.4).

For citation: Neganova U.A., Gordina A.F., Ginchitskaya Yu.N., Saidova Z.S., Alexandrov A.M., Yakovlev G.I. Study of the properties of gypsum-ceramic material based on technical anhydrite. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 70–75. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-70-75>

В настоящее время строительная промышленность является одним из крупнейших потребителей природного сырья, на разработку которого требуются значительные энергозатраты. Учитывая тенденции Российской Федерации и Евросоюза в области энергоэффективности, актуальным вопросом остается применение техногенных отходов в качестве альтернативных источников сырья при производстве строительных материалов [1].

Одним из распространенных отходов химической промышленности является фторангидрит, который представляет собой побочный продукт производства фтористого водорода [2]. По экспертным оценкам, на различных предприятиях Российской Федерации ежегодно образуется до 350 тыс. т техногенного ангидрита, который складывается в отвалы, загрязняя окружающую среду [3–5]. При этом в производстве строительных материалов используется лишь незна-

Today, the construction industry is one of the largest consumers of natural raw materials, the exploitation of which requires significant energy costs. Taking into account the trends of the Russian Federation and the European Union in the field of energy efficiency, the use of industrial waste as an alternative source of raw materials in the production of building materials remains a crucial issue [1].

One of the most common waste products of the chemical industry is fluoroanhydrite, which is a by-product of the hydrogen fluoride production [2]. According to expert estimates, up to 350 thousand tons of technogenic anhydrite are annually collected at various enterprises of the Russian Federation, which are stored in dumps, polluting the environment [3–5]. At the same time, only a small part of the generated waste is used in the production of building materials, although studies [6] show that fluoroanhydrite can be used both as the main binder and as a modifier of composite materials. Besides, the use of fluoroanhydrite in

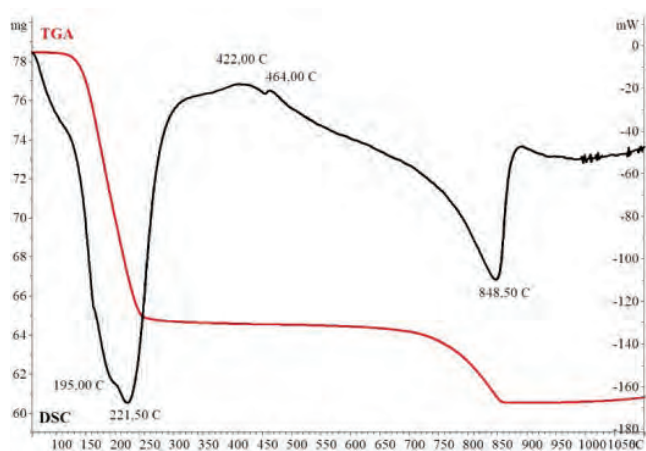


Рис. 1. Дериватограмма фторангидрита, затворенного водой без добавок
 Fig. 1. TGA/DSC spectrum of fluoroanhydrite mixed with water without additives

чительная часть образовавшихся отходов, хотя, как показывают исследования [6], фторангидрит может быть использован как в качестве основного вяжущего вещества, так и в роли модификатора композиционных материалов. При этом его применение в производстве строительных изделий позволит повысить их экономическую эффективность и снизить экологическую нагрузку [2].

За рубежом фторангидрит используют в основном в составе строительного гипса для получения отделочных материалов [7]. Однако результаты последних исследований и опытно-промышленного производства показывают, что он может быть применен также для приготовления вяжущих гидратационного твердения [8]. При этом наименее исследованной сферой применения техногенного ангидрита являются керамические изделия на его основе [9–12], что делает актуальным проведение научных исследований по разработке гипсокерамического композиционного материала с использованием фторангидрита.

Материалы исследований

Для проведения исследований использован фторангидрит – отход производства плавиковой кислоты на предприятии ООО «Галоген» (г. Пермь).

На рис. 1 приведена дериватограмма фторангидрита, затворенного водой без добавок. Первый эндотермический эффект (при температуре 100–221,5°C) соответствует удалению кристаллизационной воды из материала; экзотермический эффект с пиком при 422°C – перекристаллизация сульфата кальция; экзотермический эффект с пиком при 464°C – перекристаллизация карбоната кальция. Второй эндотермический эффект при температуре 848°C свидетельствует о частичной диссоциации сульфата кальция, а также о разложении карбоната кальция, присутствующего в составе фторангидрита.

С целью повышения прочности и водостойкости фторангидритовых композиций использован хлорид натрия NaCl в качестве плавня. Его применение способствует жидкофазному спеканию композиции с

the production of building products can increase their economic efficiency and reduce the environmental burden [2].

Abroad, fluoroanhydrite is mainly used together with building gypsum in the production of finishing materials [7]. Besides, the results of recent research and pilot production show that it can also be used for the preparation of hydration hardening binders [8]. Based on this, it can be assumed that technogenic anhydrite can also be applied in ceramic products [9–12], which makes it relevant to carry out a research on the possibilities of a gypsum-ceramic composite development using fluoroanhydrite.

Materials and methods

Fluoroanhydrite, a waste from the production of hydrofluoric acid at the «OOO Halogen» enterprise (Perm), was used in this research. Figure 1 shows a TGA/DSC spectrum of fluoroanhydrite mixed with water without additives. The endothermic effect at temperatures of 100–221.5°C corresponds to the removal of crystallization water from the material. Exothermic effect with a peak at 422°C characterizes recrystallization of calcium sulfate and exothermic effect with a peak at 464°C evidences for the recrystallization of calcium carbonate. The second endothermic effect at a temperature of 848°C indicates a partial dissociation of calcium sulfate, as well as the decomposition of calcium carbonate present in the composition of fluoroanhydrite.

In order to increase the strength and water resistance of fluoroanhydrite compositions, sodium chloride NaCl was used as a flux. It is assumed that the use of sodium chloride promoted liquid-phase sintering of the composition, resulting in the recrystallization of the hydration products [13]. The salt content in the composition was controlled by changing its concentration in the water used for molding. For the experimental research, samples were prepared in the form of cylinders with a diameter of 60 mm and a height of 60 mm by semi-dry pressing at a specific pressure of 20 MPa and molding humidity of 6–8%.

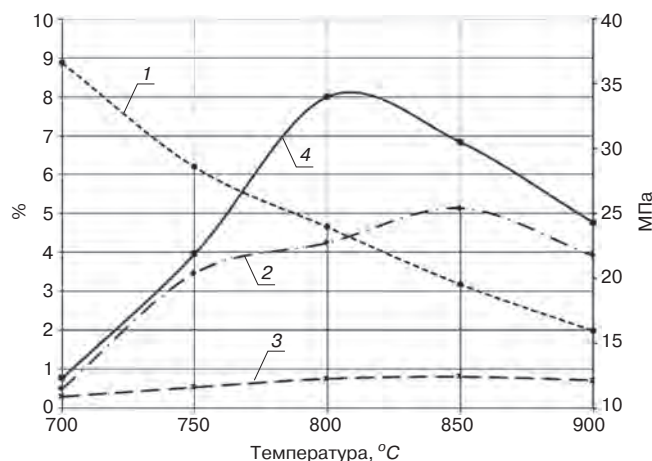


Рис. 2. Зависимость физико-механических свойств гипсокерамического состава, затворенного 11%-м раствором хлорида натрия, от температуры обжига: 1 – водопоглощение, %; 2 – огневая усадка, %; 3 – коэффициент размягчения (Kp); 4 – прочность при сжатии (Rсж), МПа

Fig. 2. Dependence of the physical and mechanical properties of the gypsum-ceramic composition, mixed with 11% sodium chloride solution, on the firing temperature: 1 – water absorption, %; 2 – fire shrinkage, %; 3 – softening coefficient (Kp); 4 – compressive strength (R_{сж}), MPa

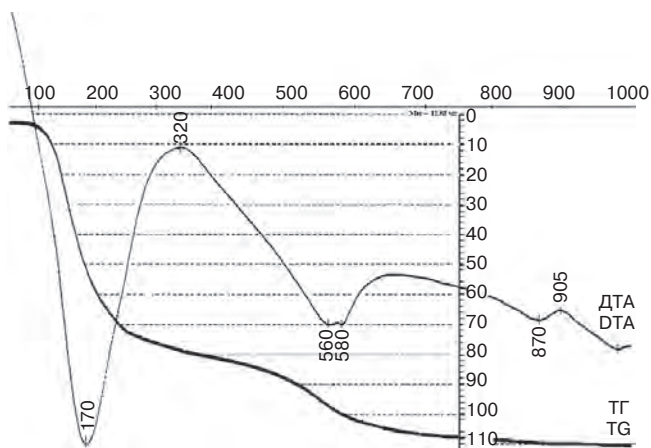


Рис. 3. Дериватограмма гипсокерамического состава, затворенного 11%-м раствором хлорида натрия

Fig. 3. TG/DTA spectrum of the gypsum-ceramic composition mixed with 11% sodium chloride solution

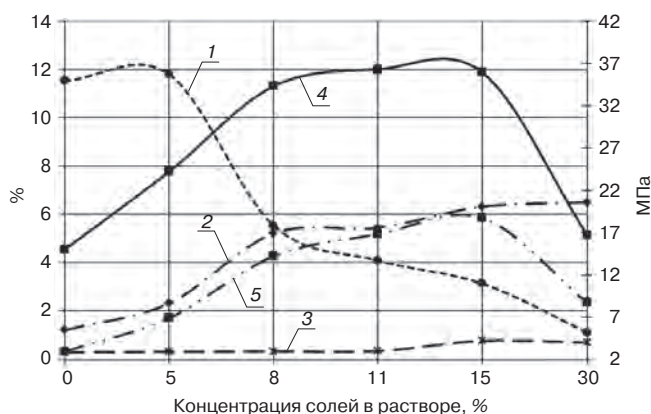


Рис. 4. Зависимость физико-механических свойств гипсокерамического состава, обожженного при температуре 800°C, от концентрации NaCl в воде для затворения: 1 – водопоглощение, %; 2 – огневая усадка, %; 3 – коэффициент размягчения (Kp); 4 – прочность при сжатии (Rсж), МПа; 5 – прочность при изгибе, МПа

Fig. 4. Dependence of the physical and mechanical properties of the gypsum-ceramic composition, fired at a temperature of 800°C, on the NaCl concentration in the mixing water: 1 – water absorption, %; 2 – fire shrinkage, %; 3 – softening coefficient (Kp); 4 – compressive strength (R_{сж}), MPa; 5 – bending strength, MPa

перекристаллизацией исходного состава [13]. Содержание соли в композиции регулировалось по ее концентрации в технологической воде для формования. Для проведения исследований изготавливали образцы в форме цилиндров диаметром 60 мм и высотой 60 мм методом полусухого прессования при удельном давлении 20 МПа и формовочной влажности 6–8%.

Результаты исследований

Температура спекания фторангидритовых композиций определялась экспериментально. На рис. 2 приведены зависимости физико-механических свойств гипсокерамического состава, затворенного 11%-м раствором хлорида натрия, от температуры обжига. В качестве основных критериев при определении температуры спекания использованы показатель прочности гипсокерамической композиции и коэффициент размягчения спеченного материала при насыщении его водой (рис. 2), которые позволи-

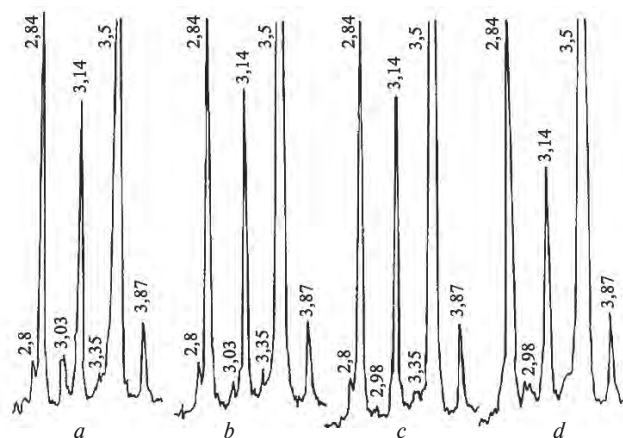


Рис. 5. Рентгенограммы фторангидрита (а) и гипсокерамических композиций, приготовленных с концентрацией NaCl в воде затворения: b – 0%; c – 11%; d – 15%

Fig. 5. X-ray patterns of fluoranhydrite (a) and gypsum-ceramic compositions prepared with NaCl concentration in mixing water: b – 0%; c – 11%; d – 15%

Results and discussion

The sintering temperature of fluoranhydrite compositions was determined experimentally. Fig. 2 shows the dependence of the physical and mechanical properties of the gypsum-ceramic composition, mixed with 11% sodium chloride solution, on the firing temperature. The strength index of the gypsum-ceramic composition and the coefficient of softening of the sintered material saturated with water (Fig. 2) were used as the main criteria in determining the sintering temperature. It was established that the optimal sintering temperature is equal to 800°C.

The sodium chloride, which is present in the composition, neutralizes the residual sulfuric acid in fluoranhydrite when heated. As a result of the reaction, sodium sulfate is formed, which serves as an anhydrite hardening activator at the stage of the structural formation of the pressed gypsum-ceramic composition and works as a fluxing agent at the firing stage.

Fig. 3 shows a TG/DTA spectrum of the fluoranhydrite composition containing NaCl. The analysis of a differential thermal curve confirms that the first signs of melting appear at temperatures around 560–580°C. A full sintering of the composition with recrystallization of hydration products is completed at a temperature of 800°C. With a further increase in temperature, anhydrite tends to dissociate to calcium oxide, which is indicated by an endothermic effect on the curve.

A dependence of the physical and mechanical properties of the resulting material on a change in the percentage of salts in water is shown in graphical form in Fig. 4. Optimal results are achieved at NaCl concentration of 15%, which is confirmed by the stabilization of fire shrinkage and the achievement of maximum mechanical strength [14]. At the same time, at the given salt concentration, the maximum value of the softening coefficient is provided.

At higher concentrations, a certain excessive amount of the salt does not take part in the formation of eutectics and remains in the free form. When the fired gypsum-ce-

ли определить оптимальную температуру спекания, равную 800°C.

Наличие хлорида натрия позволяет нейтрализовать остаточную серную кислоту во фторангидрите при нагревании с образованием сернокислого натрия, который, в свою очередь, на этапе формирования структуры прессованной гипсокерамической композиции служит активатором твердения ангидрита, а на этапе обжига служит плавнем.

На рис. 3 приведена термограмма фторангидритовой композиции, включающей NaCl, которая подтверждает появление первых признаков расплава на дифференциально-термической кривой при температуре 560–580°C. Процессы полного спекания с перекристаллизацией состава завершаются при температуре 800°C. При дальнейшем повышении температуры проявляется эндотермический эффект, связанный с диссоциацией ангидрита до оксида кальция.

Изменение физико-механических свойств получаемого материала с изменением процентного содержания солей в воде приведено в графической форме на рис. 4. Оптимальные результаты достигаются при концентрации NaCl, соответствующей 15%, что подтверждается стабилизацией огневой усадки и достижением максимальных механических показателей [14]. Одновременно при данной концентрации соли обеспечивается максимальное значение коэффициента размягчения.

Очевидно, что при больших концентрациях избыток соли остается в свободной форме, не участвуя в образовании эвтектики. При увлажнении обожженного гипсокерамического материала соль растворяется на межфазных границах, ослабляя взаимосвязь отдельных кристаллов друг с другом.

Рентгенофазовый анализ (рис. 5) позволил выявить следующее: наряду с ангидритом ($d_{\alpha}=3,5 \text{ \AA}$) выявлен двухводный сульфат кальция ($d_{\alpha}=3,87$; $d_{\alpha}=3,03$; $d_{\alpha}=2,84 \text{ \AA}$), наличие которого подтверждается также эндоэффектом при температуре 170°C на дериватограмме (рис. 3).

Изучение микроструктуры гипсокерамических композиций с использованием растрового электронного микроскопа показало, что после обжига фторангидрита без добавок происходит оплавление поверхности гранул с последующим их спеканием в пористый конгломерат (рис. 6, a).

При затворении сырья раствором NaCl структура композиций приобретает ярко выраженную кристалличность. Размер кристаллов зависит от концентрации

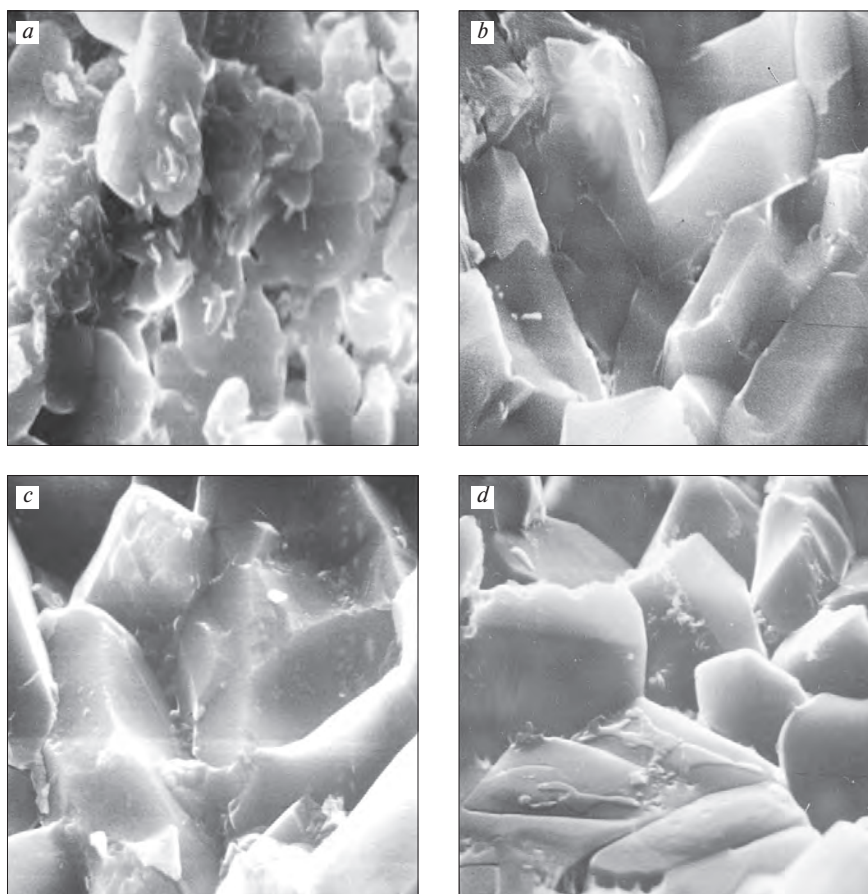


Рис. 6. Микроструктура гипсокерамических композиций при увеличении 3000×, приготовленных с концентрацией раствора хлорида натрия: a – 0%; b – 11%; c – 22%; d – 30%

Fig. 6. Microstructure of gypsum-ceramic compositions at 3000-fold magnification, prepared with a concentration of sodium chloride solution: a – 0%; b – 11%; c – 22%; d – 30%

ramic material is moistened, the salt dissolves at the interfaces, weakening the links between individual crystals.

Along with anhydrite ($d_{\alpha}=3.5 \text{ \AA}$), X-ray phase analysis (Fig. 5) revealed calcium sulfate dihydrate ($d_{\alpha}=3.87$; $d_{\alpha}=3.03$; $d_{\alpha}=2.84 \text{ \AA}$). Its presence was also confirmed by the endothermal effect at a temperature of 170°C on the TG/DTA spectrum (Fig. 3).

A microstructural analysis of gypsum-ceramic compositions was carried out using a scanning electron microscope. It can be seen on Fig. 6, a that when fluoroanhydrite is fired without additives, the surface of their granules melts, followed by their sintering into a porous conglomerate.

When the raw material is mixed with a NaCl solution, defined crystals are formed in the structure of the compositions. The size of the crystals depends on the concentration of the dissolved salt. When sodium chloride solution is added in the amount of 30%, the cleavage surface acquires a conchoidal fracture, which is characteristic of amorphous structures. This may indicate the fusion of the fluoroanhydrite composition. This is also confirmed by the fact that at a given concentration of sodium chloride solution, the minimum value of water absorption of the composition is obtained. However, the addition of sodium chloride solution at such high concentrations can lead to a significant decrease in the mechanical properties of the material (Fig. 4).

растворенной соли. При использовании 30%-го раствора хлорида натрия поверхность скола приобретает раковистый излом, свойственный аморфным структурам, что может говорить о сплавлении фторангидридной композиции. Это подтверждается также минимальным значением водопоглощения, соответствующего данной концентрации раствора хлорида натрия, использованного для приготовления композиции. Однако применение 30%-го раствора хлорида натрия приводит к существенному снижению механических показателей материала (рис. 4).

Проведенный рентгенофазовый анализ (рис. 7, а, б) и исследование микроструктуры (рис. 7, с) гипсокерамического материала, выдержанного в условиях повышенной влажности, показали уплотнение структуры изделий кристаллогидратами на основе двуводного гипса, отражения которого ($d_{\alpha}=7,6; 4,27 \text{ \AA}$) отмечены на рентгенограмме. Повышение плотности структуры после выдержки во влажной среде привело к повышению прочности на 20–25%.

Выводы

Проведенные исследования показывают перспективность разработки гипсокерамических материалов повышенной прочности и достаточной водостойкости на основе техногенного ангидрита. Неравновесность дисперсных частиц фторангидрита, имеющих повышенный запас свободной поверхностной энергии в сочетании с компонентами, обеспечивающими возможность появления расплава при температуре выше 505°C , позволяет достигнуть жидкостного спекания с получением нового материала – гипсокерамики. Стабильность свойств полученного гипсокерамического материала достигается возможностью гидратации ангидрита при воздействии на материал влаги, в результате которого формирующиеся кристаллогидраты заполняют поры и повышают плотность структуры материала. При этом использование промышленного отхода в качестве сырья позволяет улучшить экологическую обстановку в районах, прилегающих к ангидритсодержащим отвалам.

Список литературы

1. Шишакينا О.А., Паламарчук А.А. Обзор направлений утилизации техногенных отходов в производстве строительных материалов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2019. № 4. С. 198–199.
2. Пономаренко А.А., Капустин Ф.Л. Технология переработки фторангидрита для использования в

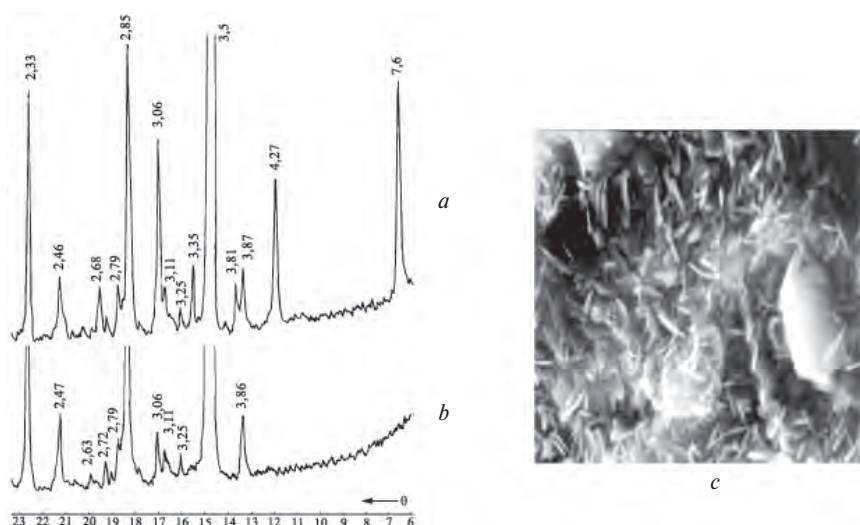


Рис. 7. Рентгенограмма гипсокерамического материала после обжига (а), выдержанного в воде (б) и его микроструктура (с) после хранения в воде (3000×)

Fig. 7. Gypsum-ceramic composition: (a) an X-ray spectrum of the composition after firing; b – same of the composition kept in water; c – microstructure of the composition after storage in water (3000×)

The X-ray phase analysis (Fig. 7, а, б) and the study of the microstructure (Fig. 7, с) of the gypsum-ceramic material, hardened in high humidity conditions, showed the compaction of the matrix structure with the formation of crystalline hydrates based on gypsum dihydrate, the reflections of which ($d_{\alpha}=7.60; 4.27 \text{ \AA}$) were noted on the X-ray spectrum. The related densification of the structure after hydration in a humid environment led to an increase in strength by 20–25%.

Conclusions

Thus, the conducted studies show the possibilities for the development of gypsum-ceramic materials of increased strength and sufficient water resistance based on technogenic anhydrite. Highly dispersed fluoroanhydrite particles, that have a significant surface energy, together with components that melt at temperatures above 505°C , provide conditions for liquid sintering of the material, which allows the production of a new composite – gypsum ceramics. Under exposure to moisture, the properties of the obtained gypsum-ceramic material are stabilized, as anhydrite hydrates with the formation of crystalline structures that fill the pores and increase the density of the material structure. Besides, the use of this industrial waste as a raw material makes it possible to improve the ecological situation in areas of the fluorine acid production.

References

1. Shishakina O.A., Palamarchuk A.A. Review of directions of utilization of technogenic wastes in the production of building materials. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2019. No. 4, pp. 198–199. (In Russian).
2. Ponomarenko A.A., Kapustin F.L. Technology of processing fluoroanhydrite for use in the production of Portland cement. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2011. No. 6, pp. 323–325. (In Russian).

- производстве портландцемента // *Химическая технология*. 2011. № 6. С. 323–325.
3. Кудяков А.И., Аниканова Л.А., Редлих В.В., Саркисов Ю.С. Влияние сульфата и сульфита натрия на процессы структурообразования фторангидритовых композиций // *Строительные материалы*. 2012. № 10. С. 50–53.
 4. Бондаренко С.А., Трофимов Б.Я., Черных Т.Н., Крамар Л.Я. Использование фторангидрита в производстве пазогребневых перегородок // *Строительные материалы*. 2008. № 3. С. 68–69.
 5. Аниканова Л.А., Волкова О.В., Курмангалиева А.И., Волков К.С. Исследование фторангидритового сырья для получения композиционных вяжущих // *Вестник ТГАСУ*. 2015. № 4. С. 160–164.
 6. Yakovlev G., Pervushin G., Grahov V., Kalabina D., Gordina A., Ginchitskaya J., Drochytka R. Structural and thermal insulation materials based on high-strength anhydrite binder. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 4th World Multidisciplinary Civil Engineering-Architecture-Urban Planning Symposium, Prague*. 2019. Vol. 603. 032071. DOI: 10.1088/1757-899X/603/3/032071
 7. Аниканова Л.А. Эффективность использования фторангидрита в производстве стеновых и отделочных материалов // *Вестник ТГАСУ*. 2015. № 1. С. 48–53.
 8. Голик В.И., Разоренов Ю.И., Комашенко В.И. Сухие строительные смеси на основе отходов горного производства // *Сухие строительные смеси*. 2017. № 5. С. 19–25.
 9. Plekhanova T.A., Krutikov V.A., Bondar' A.Y. Production Technology for Gypsum-Ceramic Material. *Glass and Ceramics*. 2003. No. 60, pp. 411–413. DOI: 10.1023/B:GLAC.0000020802.15527.BB
 10. Lei L., Yan H., Hong W.B., Wu S.Ya., Chen X.M. Dense gypsum ceramics prepared by room-temperature cold sintering with greatly improved mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. No. 40, pp. 89–93. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.003
 11. Макаров Д.В., Мелконян Р.Г., Суворова О.В., Кумарова В.А. Перспективы использования промышленных отходов для получения керамических строительных материалов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2016. № 5. С. 254–281.
 12. Brencich A., Łatka D., Matysek P., Orban Z., Sterpi E. Compressive strength of solid clay brickwork of masonry bridges: Estimate through Schmidt Hammer tests. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 306. 124494. DOI: <https://doi.org/10.1016%2Fj.conbuildmat.2021.124494>
 13. Яковлев Г.И., Кодолов В.И. Жидкофазное спекание фторангидрита при синтезе гипсокерамических материалов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 97–100.
 14. Яковлев Г.И., Ласис А.Ю. Гипсокерамический материал на основе фторангидрита. *Вторые Академические чтения РААСН: Современные проблемы строительного материаловедения. Ч. 2*. Казань, 1996. С. 20–21.
 3. Kudyakov A.I., Anikanova L.A., Redlikh V.V., Sarkisov Yu.S. Influence of sulfate and sodium sulfite on the processes of structure formation of fluoroanhydrite compositions. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 10, pp. 50–53. (In Russian).
 4. Bondarenko S.A., Trofimov B.Ya., Chernykh T.N., Kramar L.Ya. The use of fluoroanhydrite in the production of tongue-and-groove partitions. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 3, pp. 68–69. (In Russian).
 5. Anikanova L.A., Volkova O.V., Kurmangalieva A.I., Volkov K.S. Study of fluoroanhydrite raw materials for the production of composite binders. *Vestnik TGASU*. 2015. No. 4, pp. 160–164. (In Russian).
 6. Yakovlev G., Pervushin G., Grahov V., Kalabina D., Gordina A., Ginchitskaya J., Drochytka R. Structural and thermal insulation materials based on high-strength anhydrite binder. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 4th World Multidisciplinary Civil Engineering-Architecture-Urban Planning Symposium, Prague*. 2019. Vol. 603, 032071. DOI: 10.1088/1757-899X/603/3/032071
 7. Anikanova L.A. Efficiency of fluoroanhydrite in the production of wall and finishing materials. *Vestnik TGASU*. 2015. No. 1, pp. 48–53. (In Russian).
 8. Golik V.I., Razorenov Yu.I., Komashchenko V.I. Dry building mixtures based on mining waste. *Sukhie stroitel'nye smesi*. 2017. No. 5, pp. 19–25. (In Russian).
 9. Plekhanova T.A., Krutikov V.A., Bondar' A.Y. Production technology for gypsum-ceramic material. *Glass and Ceramics*. 2003. No. 60, pp. 411–413. DOI: 10.1023/B:GLAC.0000020802.15527.BB
 10. Lei L., Yan H., Hong W.B., Wu S.Ya., Chen X.M. Dense gypsum ceramics prepared by room-temperature cold sintering with greatly improved mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. No. 40, pp. 89–93. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.003
 11. Makarov D.V., Melkonyan R.G., Suvorova O.V., Kumarova V.A. Prospects for the use of industrial waste to obtain ceramic building materials. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*. 2016. No. 5, pp. 254–281. (In Russian).
 12. Brencich A., Łatka D., Matysek P., Orban Z., Sterpi E. Compressive strength of solid clay brickwork of masonry bridges: Estimate through Schmidt Hammer tests. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 306. 124494. DOI: <https://doi.org/10.1016%2Fj.conbuildmat.2021.124494>
 13. Yakovlev G.I., Kodolov V.I. Liquid-phase sintering of fluoroanhydrite in the synthesis of gypsum-ceramic materials. *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 1999. Vol. 42. Iss. 1, pp. 97–100. (In Russian).
 14. Yakovlev G.I., Lasis A.Yu. Gypsum-ceramic material based on fluoroanhydrite. *Second Academic Readings of RAASN: Modern problems of building materials science. Part 2*. Kazan, 1996, pp. 20–21. (In Russian).

УДК 666.9

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-76-81>

Э.В. БАДМАЕВА, аспирант (e.v.badmaeva330@gmail.com),
С.А. ЛХАСАРАНОВ, канд. техн. наук, (solbon230187@mail.ru),
Л.А. УРХАНОВА, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru)

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В)

Сухие строительные смеси для напольных покрытий с использованием нанодисперсных добавок

Приведены результаты исследований по определению прочности при сжатии композиционного вяжущего для напольных сухих строительных смесей, позволяющие судить о физико-механических свойствах вяжущего при гидратации цемента без добавок и с введением добавок суперпластификатора и нанодисперсного диоксида кремния – нанокремнезема. Кинетику твердения композиционных вяжущих определяли с помощью термического анализа методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Excellence Меттлер Толодо с модульной конструкцией. При введении суперпластификатора появляется стерическое препятствие, позволяющее частицам композиционного вяжущего эффективно диспергироваться в смеси. При введении нанокремнезема в состав композиционного вяжущего улучшаются физико-механические и эксплуатационные свойства напольного покрытия благодаря направленному формированию структуры композита. Доказано, что при замене цемента золой-уноса на 30% наблюдается сохранение прочностных характеристик цементного камня. При анализе фазового состава отмечено повышение однородности и плотности структуры, формирование оптимального состава новообразований твердеющего композита. Установлено, что совместное введение портландцемента, золы-уноса, суперпластификатора и нанокремнезема в сухую строительную смесь для напольных покрытий приводит к повышению физико-механических свойств.

Ключевые слова: портландцемент, минеральные добавки, зола-уноса, совместный помол, нанокремнезем, суперпластификатор, дифференциально-сканирующая калориметрия, микроструктура цементного камня, физико-механические характеристики, прочность при сжатии.

Исследование выполнено в рамках гранта «Молодые ученые ВСГУТУ–2022»

Авторы статьи выражают благодарность Виталию Дорогавцеву за помощь в выборе материалов для исследований.

Для цитирования: Бадмаева Э.В., Лхасаранов С.А., Урханова Л.А. Сухие строительные смеси для напольных покрытий с использованием нанодисперсных добавок // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 76–81.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-76-81>

E.V. BADMAEVA, Engineer (e.v.badmaeva330@gmail.com),

S.A. LKHASARANOV, Candidate of Sciences (Engineering) (solbon230187@mail.ru),

L.A. URKHANOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru)

East Siberia State University of Technology and Management (40B, Klyuchevskaya Street, Ulan-Ude, 670013, Russian Federation)

Dry Building Mixtures for Floor Coverings Using Nanodispersted Additives

The article presents the results of studies on determining the compressive strength of a composite binder for floor dry building mixes, which makes it possible to judge the physical and mechanical properties of the binder, when cement is hydrated without additives and with the addition of superplasticizer and nanodispersed silicon dioxide – nanosilica. The hardening kinetics of composite binders was determined using thermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC) on a Mettler Toledo Excellence instrument with a modular design. With the introduction of superplasticizer, a steric hindrance appears, allowing the particles of the composite binder to be effectively dispersed in the mixture. With the introduction of nanosilica into the composition of the composite binder, the physical, mechanical and operational properties of the floor covering are improved due to the directed formation of the composite structure. It is proved that when replacing cement with fly ash by 30%, the preservation of the strength characteristics of the cement stone was determined. An increase in the uniformity and density of the structure, the formation of the optimal composition of the new formations of the hardening composite, in the analysis of the phase composition, were noted. It has been established that the joint introduction of Portland cement, fly ash, superplasticizer and nanosilica into a dry mortar for floor coverings leads to an increase in physical and mechanical properties.

Keywords: portland cement, mineral additives, fly ash, joint grinding, nanosilica, superplasticizer, differential scanning calorimetry, microstructure of cement stone, physical and mechanical characteristics, compressive strength.

The study was carried out within the framework of the grant “Young scientists of the East Siberia State University of Technology and Management (ESSUTM)—2022”
The authors of the article are grateful to Vitaly Dorogavtsev for his help in choosing materials for research.

For citation: Badmaeva E.V., Lkhasaranov S.A., Urkhanova L.A. Dry building mixtures for floor coverings using nanodispersted additives. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 76–81. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-76-81>

Основными факторами при выборе смеси потребителем выступают цена, технические характеристики, экологичность, торговая марка, страна-производитель. Стоимость сухих смесей в значительной степени обусловлена стоимостью ингредиентов, причем при высоком уровне модификации затраты на мине-

The main factors when choosing a mixture by the consumer are the price, technical characteristics, environmental friendliness, trade mark, country of origin. The cost of dry mixes is largely determined by the cost of ingredients, and at a high level of modification, the cost of mineral components can be a small fraction, and chemi-

ральные составляющие могут быть невысокими, а химические добавки становятся ценоопределяющими [1]. Добавки для сухих строительных смесей для напольных покрытий должны ограничивать усадочные деформации, повышать адгезию, регулировать текучесть смеси и ее жизнеспособность в процессе укладки.

Применяемые растворы на основе минеральных компонентов для напольных покрытий имеют ограниченный потенциал наращивания основных показателей, в частности прочности при изгибе, стойкости к истиранию, усадки. Это связано с большим количеством негативных побочных явлений, вызываемых вводимыми в них тонкодисперсными компонентами, перекрывающими основной положительный эффект. Использование полимерных модификаторов, хорошо проявивших себя в сухих строительных смесях различного назначения, непопулярно ввиду повышения стоимости строительного раствора [3].

Новым решением является разработка композиционных вяжущих для сухих строительных смесей, используемых для напольных покрытий, с целью повышения прочности при сжатии и изгибе, адгезии к основанию, стойкости к истиранию, снижения усадочных деформаций [4]. Получение композиционных вяжущих позволяет за счет изменения соотношения между клинкерной составляющей и минеральных добавок, варьирования состава последних, введения химических модификаторов, в частности наноразмерного уровня, и изменения режимов обработки придавать им разнообразные свойства, необходимые для решения конкретной задачи [2]. Применение для модификации сухих строительных смесей наноразмерных добавок не только активно влияет на процессы структурообразования при гидратации цемента, но и улучшает технологические свойства смесей [7].

cal additives become price-determining [1]. Additives for dry mixes for floor coverings should limit shrinkage deformations, increase adhesion, regulate the fluidity of the mixture and its viability during installation.

The applied solutions based on mineral components for floor coverings have a limited potential for increasing the main indicators, in particular, flexural strength, abrasion resistance, shrinkage. This is due to a large number of negative side effects caused by finely dispersed components introduced into them, overlapping the main positive effect. The use of polymer modifiers, which have shown themselves well in dry mixes for various purposes, is not popular due to the increase in the cost of dry mixes [3].

A solution that has not been used before is the development of composite binders for dry mixes used for flooring in order to increase compressive and flexural strength, adhesion to the base, abrasion resistance, and reduce shrinkage deformations [4]. The production of composite binders allows, by changing the ratio between the clinker component and mineral additives, varying the composition, introducing chemical modifiers, in particular at the nanoscale level, and changing processing modes, to give them various properties necessary to solve a specific problem [2]. The use of nanoscale modifiers for the modification of dry mixes not only actively influences the processes of structure formation during cement hydration, but also improves the technological properties of mixes [7].

In the studies, the following raw materials were used: Portland cement CEM I 32.5N, fly ash from thermal power plant of Ulan-Ude, pyrogenic nanosilica (NS) “HDK Wacker”, superplasticizer (SP) Sika® ViscoCrete® 225 P powder based on polycarboxylates.

Fly ash from thermal power plant is a low-calcium ash that has a high content (70 wt.%) of the crystalline phase, mainly in the form of silica and alumina. The content of the glass phase in the fly ash is 30 wt. % [9, 10].

Pyrogenic nanosilica is a highly active, amorphous, pyrogenic silicon dioxide (SiO₂) obtained by flame hydrolysis of high purity silicon tetrachloride (SiCl₄). Nanosilica is a very pure amorphous, non-porous silica with a particle size of 5 to 40 nm [11].

Composite binders were obtained by joint grinding of PC, fly ash, superplasticizer and nanosilica to a specific surface area of 400–450 m²/kg on a rod vibration grinder.

In the study, the compositions of composite binders consisting of cement, ash, nanosilica and superplasticizer in various combinations were considered to identify the effect of the most significant component of the composite binder that affects compressive strength (Table 1). For comparison, the compositions of the original PC and those ground to the same specific surface area as those of the multi-component compositions were tak-

Кинетика набора прочности вяжущего
Binder curing kinetics

Таблица 1
Table 1

Состав Compositions	В/В H/W	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут Compressive strength, MPa, in a days		
		3	7	28
Исходный ПЦ Portland cement, control	0,25	10,75	31,24	42,75
ПЦ измельченный Portland cement, crushed	0,3	15,25	34,81	48,3
ПЦ + зола-уноса 30% Portland cement + fly ash 30%	0,35	22,51	37,35	54,33
ПЦ + зола-уноса 30% + СП 0,05% Portland cement + fly ash 30% + SP 0,05%	0,25	30,3	43,52	57,5
ПЦ + зола-уноса 30% + СП 0,05% + НК 0,05% Portland cement + fly ash 30% + SP 0,05% + NS 0,05%	0,27	55,24	59,42	73,76

В исследованиях в качестве сырьевых материалов использовались: портландцемент ЦЕМ I 32,5Н 31108–2016 (ООО «Тимлюйский цементный завод»); золошлаковые отходы ТЭЦ-2 г. Улан-Удэ; пирогенный нанокремнезем (НК) «HDK Wacker»; суперпластификатор (СП) Sika® ViscoCrete® 225 P в виде порошка на основе поликарбонатов.

Зола-уноса ТЭЦ-2 г. Улан-Удэ относится к низкокальциевым золам, которые имеют высокое содержание (70 мас. %) кристаллической фазы, в основном в виде кремнезема и глинозема. Содержание стеклофазы в золе-уноса составляет 30 мас. % [9, 10].

Пирогенный нанокремнезем – высокоактивный, аморфный, пирогенный диоксид кремния (SiO₂), получаемый пламенным гидролизом четыреххлористого кремния (SiCl₄) высокой чистоты. Нанокремнезем представляет собой очень чистый аморфный непористый диоксид кремния с размером частиц от 5 до 40 нм [11].

Композиционные вяжущие получали совместным помолотом ПЦ, золы уноса, суперпластификатора и нанокремнезема до удельной поверхности 400–450 м²/кг на стержневом виброистирателе ВИ-4х350.

Были исследованы композиционные вяжущие, состоящие из цемента, золы-уноса, нанокремнезема и суперпластификатора в различных сочетаниях для выявления наибольшего влияния компонента композиционного вяжущего на прочность при сжатии (табл. 1). Для сравнения были взяты составы исходного ПЦ, измельченного до такой же удельной поверхности, как и у многокомпонентных составов [5, 6]. Дифференциальную сканирующую калориметрию образцов композиционного вяжущего проводили с помощью прибора TGA/DSC 1/1100SF совмещенного термогравиметрического анализа (Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова).

Результаты определения прочности при сжатии исследуемых составов показывают, что совместное использование минеральных микро- и ультрадисперсных компонентов (золы-уноса и нанокремнезема) и суперпластификатора приводит к

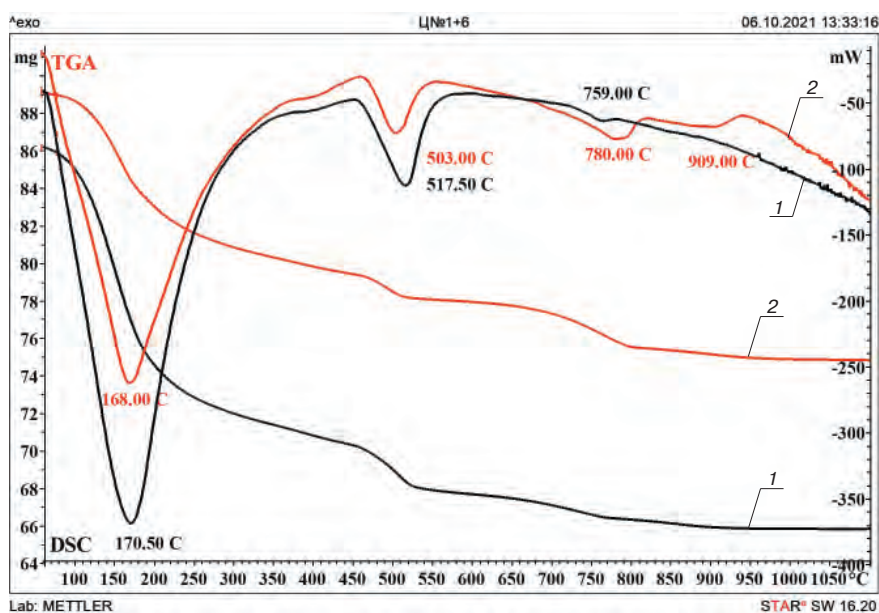


Рис. 1. Дериватограмма: 1 – контрольного цемента; 2 – композиционного вяжущего, состоящего из цемента, золы-уноса, пластификатора и нанокремнезема

Fig. 1. Derivatogram: 1 – control cement; 2 – composite binder consisting of cement, fly ash, superplasticizer and nanosilica

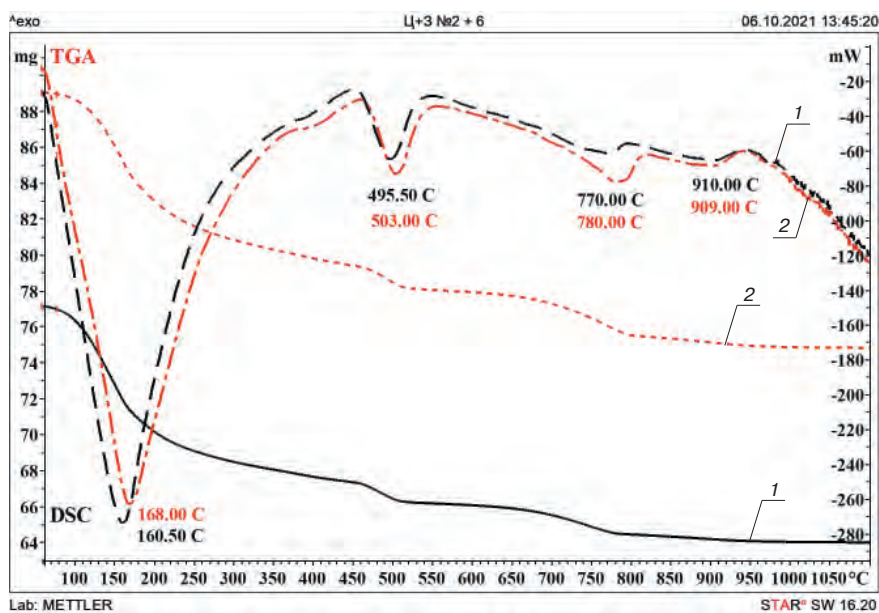


Рис. 2. Дериватограмма композиционных вяжущих: 1 – без добавок; 2 – с добавками (пластификатор и нанокремнезем)

Fig. 2. Derivatogram of composite binders: 1 – without additives; 2 – with additives (superplasticizer and nanosilica)

en [5, 6]. Differential scanning calorimetry of composite binder samples was carried out using a TGA/DSC 1/1100SF instrument for combined thermogravimetric analysis (Kalashnikov Izhevsk State Technical University).

The results of determining the compressive strength of the studied compositions show that the combined use of mineral micro- and ultrafine components (fly ash and nanosilica) and a superplasticizer leads to the greatest increase in strength: by 72.5% compared to the original Portland cement. This effect is achieved by additive and synergistic interaction of the binder components, where

Таблица 2
Table 2

Кинетика набора прочности сухой строительной смеси
Dry mixes hardening kinetics

Состав Composition	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут Compressive strength, MPa, days		
	3	7	28
ПЦ контр + песок Portland cement control + sand	7,36	16,18	31,76
ПЦ измельченный + песок Portland cement crushed + sand	10,44	18,03	35,88
ПЦ + зола + песок Portland cement + fly ash + sand	15,41	19,34	40,36
ПЦ + зола + СП + песок Portland cement + fly ash + SP + sand	20,75	22,54	42,72
ПЦ + зола + СП + НК + песок Portland cement + fly ash + SP + NS + sand	37,82	30,78	54,8

наибольшему увеличению прочности: на 72,5% по сравнению с исходным портландцементом. Данный эффект достигается путем аддитивного и синергетического взаимодействия компонентов вяжущего, где аморфная часть золы-уноса выполняет роль структурирующего компонента, приводящего к образованию гидросиликатов кальция второй генерации, а кристаллическая часть золы-уноса выступает в роли микронаполнителя для повышения плотности композита и снижения усадочных деформаций [10]. Суперпластификатор Полипласт адсорбируется на поверхности частиц вяжущего и благодаря силам отталкивания (эффект, известный как стерическое препятствие) позволяет частицам композиционного вяжущего эффективно диспергироваться в смеси. Использование в составе композиционного вяжущего нанокремнезема приводит к направленному формированию структуры композита, обеспечивающего улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств напольного покрытия.

Изменение морфологии образующихся продуктов гидратации портландцемента и композиционного вяжущего подтверждает улучшение физико-механических показателей. Для оценки фазового состава композиционных вяжущих был проведен дифференциально-термический анализ. На всех полученных ДСК- и ТГА-спектрах (рис. 1, 2) наблюдаются эндотермические эффекты: при температуре 160–170°C связанный с удалением кристаллизационной воды, 490–520°C – отвечающий за дегидратацию гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 750–780°C – соответствующий дегидратации гидросиликатов кальция ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$). Слабый эндотермический эффект, появляющийся у композиционных вяжущих при температуре 900–910°C, отражает перекристаллизацию силикатов кальция (CaSiO_3). На кривых ТГА отражено снижение массы образцов при нагревании, обусловленное потерей адсорбционной воды из структуры материала [13, 14].

При сравнении кривых портландцемента и композиционного вяжущего наблюдается изменение основности образующихся гидросиликатов кальция: эндотермический эффект в области температуры 759–780°C у портландцемента смещается вправо, у композиционных вяжущих – в сторону повышения температуры до 780°C. Смещение пика связано с тем, что введение золы-уноса и нанокремнезема приводит к образованию дополнительного количества гидросиликатов кальция, отличающихся от традиционных. В композиционном вяжущем образуются дополнительные низкоосновные гидро-

the amorphous part of the fly ash plays the role of a structuring component, leading to the formation of calcium hydrosilicates of the second generation, and the crystalline part of the fly ash acts as a microfiller to increase the density of the composite and reduce shrinkage deformations [10]. The superplasticizer adsorbs onto the surface of the binder particles and, due to repulsive forces from an effect known as steric hindrance, allows the composite binder particles to be effectively dispersed in the mixture. The use of nanosilica in the composition of the composite binder leads to the directed formation of the composite structure, which improves the physical, mechanical and operational properties of the floor covering.

The change in the morphology of the resulting hydration products of Portland cement and composite binder confirms the improvement in physical and mechanical properties. To assess the phase composition of composite binders, a differential thermal analysis was carried out. All DSC and TGA spectra (fig. 1, 2) show endothermic effects at temperatures of 160–170°C, associated with the removal of crystallization water, 490–520°C – responsible for the dehydration of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 750–780°C – corresponding to the dehydration of calcium hydrosilicates ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$). The weak endothermic effect that appears in composite binders at a temperature of 900–910°C reflects the recrystallization of calcium silicates (CaSiO_3). The TGA curves reflect the decrease in the weight of the samples upon heating, due to the loss of adsorption water from the structure of the material [13, 14].

When comparing the curves of Portland cement and composite binder, a change in the basicity of the resulting calcium hydrosilicates is observed: the endothermic effect in the temperature range of 759–780°C for Portland cement shifts to the right for composite binders, towards an increase in temperature to 780°C. The shift of the peak is due to the fact that the introduction of fly ash, nanosilica leads to the formation of an additional amount of calcium hydrosilicates, which differ from traditional

силикаты кальция, структурированные по поверхности твердой фазы, с образованием более плотного композита с улучшенными физико-механическими свойствами [13, 14].

На основе полученного композиционного вяжущего был определен состав сухой напольной смеси. Оптимизация состава строительной смеси проводилась по определению гранулометрического состава песка. В табл. 2 представлены результаты контрольного и модифицированных составов напольной строительной смеси.

Анализ испытаний образцов (табл. 2) подтверждает, что эффект повышения прочности, полученный при экспериментах на вяжущих, сохраняется и в модифицированных строительных смесях. Так при совместном помоле портландцемента, золы и добавок, благодаря направленному формированию структуры материала, происходит улучшение физико-механических свойств строительной смеси [17, 18].

В исследовании установлено, что совместное введение золы-уноса, суперпластификатора и нанокремнезема для получения композиционного вяжущего приводит к повышению физико-механических свойств. Анализ фазового состава композиционных вяжущих показал повышение однородности и плотности структуры, формирование оптимального состава новообразований твердеющего композита.

Список литературы

1. Баженов Ю.М., Коровяков В.Ф., Денисов Г.А. Технология сухих строительных смесей. М.: АСВ, 2003. 96 с.
2. Баженов Ю.М., Королев Е.В. Технология наномодифицирования строительных материалов. Сборник докладов участников круглого стола «Наносистемы в строительстве и производстве строительных материалов». М.: АСВ, 2007. С. 33–38.
3. Загороднюк Л.Х., Лесовик В.С., Шамшуров А.В., Беликов Д.А. Композиционное вяжущее на основе комплексного органоминерального модификатора для сухих ремонтных смесей // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 5. С. 25–31.
4. Ивашенко Ю.Г., Тимохин Д.К., Страхов А.Т. Модифицирующее действие органических добавок на цементные композиционные материалы // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2012. № 4. С. 220–226.
5. Корнеев В.И., Зозуля П.В., Медведева И.Н., Богоявленская Г.А., Нуждина Н.И., Брыков А.С. Технология сухих строительных смесей. СПб.: Лань, 2018. 372 с.
6. Лесовик В.С. Классификация активных минеральных добавок для композиционных вяжущих с учетом генезиса // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. № 3. С. 10–14.
7. Лесовик В.С., Загороднюк Л.Х., Чулкова И.Л.

ones. In the composite binder, additional low-basic calcium hydrosilicates are formed, structured over the surface of the solid phase, with the formation of a denser composite with improved physical and mechanical properties [13, 14].

Based on the obtained composite binder, the composition of the dry floor mixture was determined. Optimization of the composition of the dry mixes was carried out by determining the granulometric composition of sand. Table 2 shows the results of the control and modified compositions of the floor mortar.

Analysis of the tests of the above samples proves that the effect obtained in experiments on binders gives an increase in strength in modified dry mixes. So, when grinding Portland cement, fly ash and additives, due to the directional formation of the composite, the binder, pointwise connecting with sand, has a positive effect on the composition of the mixture [17, 18].

The study found that the combined introduction of fly ash, superplasticizer and nanosilica to obtain a composite binder leads to an increase in physical and mechanical properties. Analysis of the phase composition of composite binders showed an increase in the uniformity and density of the structure, the formation of the optimal composition of new formations of the hardening composite.

References

1. Bazhenov Yu.M., Korovyakov V.F., Denisov G.A. Tekhnologiya sukhikh stroitel'nykh smesei [Technology of dry building mixtures: a tutorial]. Moscow: ASV. 2003. 96 p.
2. Bazhenov Yu.M., Korolev E.V. Technology of nanomodification of building materials. *Collection of reports of the participants of the round table "Nanosystems in construction and production of building materials"*. Moscow: ASV, 2007, pp. 33–38. (In Russian).
3. Zagorodnyuk L.Kh., Lesovik V.S., Shamshurov A.V., Belikov D.A. Composite binder based on a complex organo-mineral modifier for dry repair mixes. *Vestnik BSTU named after V.G. Shukhov*. 2014. No. 5, pp. 25–31. (In Russian).
4. Ivashchenko Yu.G., Timokhin D.K., Strakhov A.T. Modifying effect of organic additives on cement composite materials. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2012. No. 4, pp. 220–226. (In Russian).
5. Korneev V.I., Zozulya P.V., Medvedeva I.N., Bogoyavlenskaya G.A., Nuzhdina N.I., Brykov A.S. Tekhnologiya sukhikh stroitel'nykh smesei [Technology of dry building mixtures: a tutorial]. Sankt-Peterburg: Lan'. 2018. 372 p.
6. Lesovik V.S. Classification of active mineral additives for composite binders, taking into account the genesis. *Vestnik BSTU named after V.G. Shukhov*. 2012. No. 3, pp. 10–14. (In Russian).

- Закон сродства структур в материаловедении // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 3. Ч. 2. С. 267–271.
8. Логанина В.И., Макарова Л.В., Мокрушина Ю.А. Тонкодисперсные наполнители на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей // *Строительные материалы*. 2010. № 2. С. 36–37.
9. Сафаров К.Б., Степанова В.Ф., Фаликман В.Р. Влияние механоактивированной низкокальциевой золы-уноса на коррозионную стойкость гидротехнических бетонов Рогунской ГЭС // *Строительные материалы*. 2017. № 10. С. 20–25.
10. Семин Д.А. Технология производства сухих строительных смесей на основе композиционного вяжущего с добавлением золошлака // *Научно-практические исследования*. 2021. № 1–4 (36). С. 57–59.
11. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Бардаханов С.П. Модифицированный бетон с применением нанокремнезема. Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2019. 104 с.
12. Чернышов Е.М. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации // *Строительные материалы*. 2008. № 2. С. 32–36.
13. Яковлев Г.И., Дрохитка Р., Первущин Г.Н., Грахов В.П., Саидова З.С., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В., Пудов И.А., Эльрефаи А.Э.М.М. Мелкозернистый бетон, модифицированный суспензией хризотилловых нановолокон // *Строительные материалы*. 2019. № 1–2. С. 4–10. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-4-10>
14. Яковлев Г.И., Плеханова Т.А., Полянских И.С., Гордина А.Ф. Физико-химические свойства и долговечность строительных материалов. Ижевск: Изд-во ИжГТУ, 2015. 81 с.
15. Flores Y.C., Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D. and Tavares L.M. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica // *Construction and Building Materials*. 2017. No. 146, pp. 524–530. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.069>
16. Rai S., Tiwari S. Nano silica in cement hydration // *Materials Today: Proceedings*. 2018. No. 5 (3), pp. 9196–9202. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.044>
17. Zhang B., Tan H., Shen W., Xu G., Ma B. and Ji X. Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as Surface Protection Material to enhance the impermeability // *Cement and Concrete Composites*. 2018. No. 92, pp. 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.044>
7. Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.Kh., Chulkova I.L. The law of affinity of structures in materials science. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2014. No. 3. Part 2, pp. 267–271.
8. Loganina V.I., Makarova L.V., Mokrushina Yu.A. Fine-dispersed fillers based on calcium silicates for dry building mixtures. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 2, pp. 36–37. (In Russian).
9. Safarov K.B., Stepanova V.F., Falikman V.R. Effect of mechanical activated low-calcium fly ash on corrosion resistance of hydrotechnical concretes of the Rogun hydropower plant. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 10, pp. 20–25. (In Russian).
10. Semin D.A. Technology for the production of dry building mixtures based on composite binder with the addition of ash and slag. *Nauchno-prakticheskie issledovaniya*. 2021. No. 1–4 (36), pp. 57–59. (In Russian).
11. Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Bardakhanov S.P. Modifitsirovannyi beton s primeneniem nanokremnezema [Modified concrete using nanosilica: monograph]. Ulan-Ude: VSGUTU Publishing house. 2019. 104 p.
12. Chernyshov E.M. Applications of nanochemistry in the technology of solid-phase building materials: a scientific and engineering problem, directions and examples of implementation. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 2, pp. 32–36. (In Russian).
13. Yakovlev G.I., Drohitka R., Pervushin G.N., Grakhov V.P., Saidova Z.S., Gordina A.F., Shaybadullina A.V., Pudov I.A., Elrefai A.E.M.M. Fine-grained concrete modified with a suspension of chrysotile nanofibers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 1–2, pp. 4–10. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-4-10>
14. Yakovlev G.I., Plekhanova T.A., Polyanskikh I.S., Gordina A.F. Fiziko-khimicheskie svoystva i dolgovечnost' stroitel'nykh materialov [Physical and chemical properties and durability of building materials]. Izhevsk: IzhGTU Publishing house. 2015. 81 p.
15. Flores Y.C., Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D. and Tavares L.M. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. *Construction and Building Materials*. 2017. No. 146, pp. 524–530. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.069>
16. Rai S., Tiwari S. Nano silica in cement hydration. *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. Iss. 3, pp. 9196–9202. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.044>
17. Zhang B., Tan H., Shen W., Xu G., Ma B. and Ji X. Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as Surface Protection Material to enhance the impermeability. *Cement and Concrete Composites*. 2018. No. 92, pp. 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.044>

УДК 666.9

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-82-122>

В.В. СТРОКОВА¹, д-р техн. наук (vvstrokova@gmail.com), У.Н. ДУХАНИНА¹, инженер, Д.А. БАЛИЦКИЙ¹, инженер, О.И. ДРОЗДОВ¹, магистрант, В.В. НЕЛЮБОВА¹, канд. техн. наук; О.В. ФРАНК-КАМЕНЕЦКАЯ², д-р геол.-минер. наук, Д.Ю. ВЛАСОВ², д-р биол. наук

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

² Санкт-Петербургский государственный университет (199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9)

Полиморфизм и морфология карбонатов кальция в технологиях строительных материалов, использующих бактериальную биоминерализацию (обзор)

Систематизированы данные зарубежных и отечественных ученых по полиморфизму и морфологии кристаллов карбонатов кальция (кальцита, арагонита, ватерита), образующихся в результате реализации природоподобных технологий получения и восстановления строительных материалов с использованием биоминерализации под действием бактерий. Рассмотрено влияние родовой принадлежности используемых бактерий, типа и концентрационных параметров прекурсоров, а также способа введения биологических агентов и прекурсоров в цементную матрицу. Проведено ранжирование по частоте формирования полиморфных модификаций и морфологических структур кристаллов карбонатов кальция и их сроков в зависимости от рецептурных и технологических факторов карбонатной биоминерализации. Положено начало в создании атласа морфоструктур продуктов карбонатной биоминерализации в биотехнологиях строительного материаловедения. Полученные результаты можно рассматривать как первые шаги к выявлению факторов управления процессами структурообразования цементных систем и созданию контролируемых технологий применения бактериальной биоминерализации для получения строительных материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: карбонатная биоминерализация, бактерии, прекурсоры, технологические условия, морфология кристаллов, полиморфизм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-12011 с использованием оборудования Центра Высоких Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Для цитирования: Строчкова В.В., Духанина У.Н., Балицкий Д.А., Дроздов О.И., Нелюбова В.В., Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю. Полиморфизм и морфология карбонатов кальция в технологиях строительных материалов, использующих бактериальную биоминерализацию (обзор) // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 82–122. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-82-122>

V.V. STROKOVA¹, Doctor of Sciences (Engineering) (vvstrokova@gmail.com), U.N. DUKHANINA¹, Engineer, D.A. BALITSKIY¹, Engineer, O.I. DROZDOV¹, Graduate student, V.V. NELYUBOVA¹, Candidate of Sciences (Engineering);

O.V. FRANK-KAMENETSKAYA², Doctor of Sciences (Geology and Mineralogy), D.Yu. VLASOV², Doctor of Sciences (Biology)

¹ Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46 Kostyukova Street, 308012, Belgorod, Russian Federation)

² St. Petersburg State University (7/9, Universitetskaya Embankment, 199034, St. Petersburg, Russian Federation)

Polymorphism and Morphology of Calcium Carbonates in Construction Materials Technologies Using Microbial Biomineralization (Review)

The review systematizes the data of foreign and domestic scientists on polymorphism and morphology of calcium carbonate crystals (calcite, aragonite, waterite) formed using nature-like technologies for the production and restoration of construction materials via microbia biomineralization. The paper considers the influence of genus specificity of used bacteria, type and concentration parameters of precursors, as well as the method of introduction of biological agents and precursors into a concrete matrix. The frequency of formation of poly-morphic modifications and morphological structures of calcium carbonate crystals and their clusters is ranked depending on formulation and technological factors of carbonate biomineralization. The paper lays the foundation for the atlas of morphostructures of carbonate biomineralization products in construction materials science biotechnologies. The obtained results may be considered as the first steps to identify the control factors of cement systems structurization and to create controlled technologies for using microbial biomineralization to obtain construction materials with specified properties.

Keywords: carbonate biomineralization, bacteria, precursors, technological conditions, crystal morphology, polymorphism.

The study was carried out with the financial support of RFBR within the framework of scientific project No. 18-29-12011 using the equipment of the High Technology Center of BSTU named after V.G. Shukhov.

For citation: Strokov V.V., Dukhanina U.N., Balitskiy D.A., Drozdov O.I., Nelyubova V.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Yu. Polymorphism and morphology of calcium carbonates in construction materials technologies using microbial biomineralization (review). *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 82–122. (In Russian).

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-82-122>

Природоподобные биотехнологии по созданию и восстановлению (цементации) строительных материалов базируются на микробной (бактериальной) биоминерализации — бактериально индуцированном осаждении карбонатов кальция (в первую очередь кальцита) в бетонной матрице. Эффективность структурных изменений в цементной системе обусловлена возможностью уплотнения бетонной матрицы за счет уменьшения порового пространства и зависит от условий протекания биотехнологических процессов: состава и структуры бетона, используемых бактериальных агентов и прекурсоров, способа их введения, pH, температуры и т. д. [1–3]. Все эти технологические параметры, в свою очередь, влияют на состав образующихся при карбонатной биоминерализации полиморфных форм и морфологию их кристаллов и сростков.

Таким образом, степень монолитизации и, как следствие, упрочнения цементирующей связки материала как при введении бактериального агента (или ассоциации агентов) и прекурсоров карбонатной биоминерализации в состав бетонной смеси, так и при закрытии дефектов типа трещин при локальной обработке бетонных изделий растворами, содержащими бактерии и прекурсоры, зависит от морфологии кристаллизующихся под действием бактерий карбонатов кальция.

Несмотря на существенный интерес исследователей к механизмам карбонатной биоминерализации и наличие эмпирических данных по ее влиянию на свойства строительных материалов [4–77], закономерности полиморфизма и вариаций морфологии кристаллов карбонатов кальция, образующихся при биоминерализации в среде цементного камня, до конца не изучены. Целью настоящей работы, которая продолжает цикл обзорных статей, посвященных микробной карбонатной биоминерализации в биотехнологиях по созданию и восстановлению строительных материалов [78, 79], является систематизация имеющихся литературных данных и установление искомым закономерностей. Ожидаемые результаты должны помочь продвинуться в направлении разработки экспрессного и эффективного метода идентификации карбонатных фаз, формируемых в полиминеральной бетонной матрице, а также биотехнологий получения строительных материалов заданной сплошности в контролируемых условиях.

Методология анализа

Для решения поставленных задач проведен анализ научных статей [4–77], посвященных бактериальной карбонатной кристаллизации, инициированной бактериями в матрице строительных материалов, опубликованных в ведущих рецензируемых зарубежных изданиях, в которых содержится информация по определению полиморфных модификаций и/либо морфологии кристаллов карбонатов кальция (при обязательной их визуализации — представлении СЭМ-изображений). Трактовка морфологических особенностей приведена в авторской редакции.

Nature-like biotechnologies for the creation and restoration (cementation) of construction materials are based on microbial (bacterial) bio-mineralization — bacterially induced precipitation of calcium carbonates (primarily calcite) in a concrete matrix. The efficiency of structural changes in the cement system is caused by the possibility of compacting the concrete matrix by reducing the pore space and depends on the conditions of biotechnological processes: composition and structure of concrete, bacterial agents and precursors, method of their introduction, pH, temperature, etc. [1–3]. In turn, all these technological parameters affect the composition of polymorphic forms formed during carbonate biomineralization and the morphology of their crystals and clusters.

Thus, the degree of monolithization and, as a result, the strengthening of the cementing bond of the material both when introducing a bacterial agent (or an association of agents) and carbonate biomineralization precursors into the concrete mixture, and when closing crack-type defects in the local treatment of concrete items with solutions containing bacteria and precursors depends on the morphology of calcium carbonates crystallizing under the action of bacteria.

Despite the significant interest of researchers in the mechanisms of carbonate biomineralization and the availability of empirical data on its impact on construction materials properties [4–77], the regularities of polymorphism and variations in the morphology of calcium carbonate crystals formed during biomineralization in a cement stone medium have not been fully studied. The purpose of this work, which continues the cycle of review articles on microbial carbonate biomineralization in biotechnology for the creation and restoration of construction materials [78, 79], is to systematize the available literature data and establish the necessary patterns. The expected results should help to advance the development of an express and effective method for identifying carbonate phases formed in a polymineral concrete matrix, as well as biotechnologies to obtain the construction materials of a given uniformity under controlled conditions.

Materials and methods

The scientific articles [4–77] on bacterial carbonate crystallization initiated by bacteria in a matrix of construction materials published in leading peer-reviewed and foreign journals, which contain information on the definition of polymorphic modifications and/or morphology of calcium carbonate crystals (with their mandatory visualization — SEM images) were analyzed to solve the tasks of the study. The morphological features are interpreted by the authors.

A total of 74 articles from 2003 to 2022 were analyzed. It should be kept in mind that variations in formulations using various biocultures and precursors could be given within the framework of one article. In this regard, the statistics on different criteria were calculated according to the number of references in each individual work, followed by their summation.

Всего было проанализировано 74 статьи с 2003 по 2022 г. Стоит учитывать, что в рамках одной статьи могли быть приведены вариации составов с использованием различных биокультур и прекурсоров. В этой связи расчет статистики по различным критериям осуществлялся по количеству упоминаний в каждой отдельно взятой работе с последующим их суммированием.

Проанализировано влияние на образование полиморфных модификаций карбоната кальция (кальцита, арагонита и ватерита) и морфологию их кристаллов и сростков следующих биотехнологических факторов (табл. 1, 2):

- родовой принадлежности используемых бактерий (23 рода и их виды);

- используемых прекурсоров (неорганических веществ, участвующих в биохимических реакциях). Было рассмотрено 25 видов прекурсоров, применяемых как в виде отдельных веществ, так и в сочетании друг с другом;

- способа введения бактериальных культур и прекурсоров: в состав бетонной смеси (табл. 1) либо путем локальной обработки бетонных изделий растворами, содержащими бактерии и прекурсоры (табл. 2).

Необходимо отметить, что в ряде статей по оценке влияния биоминерализации на изменение микроструктуры образцов цементного камня авторы описывают морфологию новообразований, определяемую якобы влиянием на минералообразование тех или иных компонентов (бактерий, прекурсоров), однако демонстрируют при этом СЭМ-изображения идиоморфных кристаллов, закристаллизованных явно в неких модельных условиях вне среды цементного камня. В случае выявления подобных несоответствий эти работы при статистическом анализе распространенности морфоструктур не учитывали.

Немаловажное значение на кристаллообразование, как известно, оказывает химическая среда, от которой в том числе зависят состав, полиморфная модификация и морфология формируемых новообразований. При карбонатной биоминерализации бактериальные микроорганизмы в присутствии кальцийсодержащих прекурсоров и мочевины интенсивно выделяют фермент уреазу, катализирующий гидролиз мочевины с образованием аммиака и углекислоты [3]. В результате химических процессов аммиак образует ионы аммония и гидроксида, в то время как углекислота диссоциирует с образованием бикарбоната и водорода в водной среде. Образование гидроксид-ионов приводит к локальному увеличению pH и сдвигу бикарбонатного равновесия, вызывающего образование карбонат-ионов. Ввиду того, что на поверхности клеток происходит связывание катионов Ca^{2+} и $(CO_3)^{2-}$ -ионов, бактерии становятся центрами нуклеации кристаллов карбоната кальция, полиморфная модификация и морфология которых зависит от видовой принадлежности микроорганизмов.

The influence of the following biotechnological factors on the formation of polymorphic modifications of calcium carbonate (calcite, aragonite and waterite) and the morphology of their crystals and clusters was analyzed (Table 1, 2):

- genus specificity of bacteria (23 genera and their species);

- precursors (inorganic substances involved in biochemical reactions). 25 types of precursors used both as separate substances and in combination were considered;

- methods of introduction of bacterial cultures and precursors into a concrete mixture (Table 1) or by local treatment of concrete products with solutions containing bacteria and precursors (Table 2).

It should be noted that in a number of articles assessing the effect of biomineralization on the change in the microstructure of cement stone samples the authors describe the morphology of neoplasms determined allegedly by the influence of certain components (bacteria, precursors) on the mineral formation, however, they demonstrate SEM images of idiomorphic crystals crystallized clearly under certain model conditions outside the cement stone medium. In the case of such inconsistencies, these works were not taken into account in the statistical analysis of the prevalence of morphostructures.

It is known that the chemical medium, which the composition, polymorphic modification and morphology of the formed neoplasms also depend on, is particularly important for crystal formation. In case of carbonate biomineralization, bacterial microorganisms in the presence of calcium-containing precursors and urea actively release the urease enzyme, which catalyzes the hydrolysis of urea to form ammonia and carbon dioxide [3]. As a result of chemical processes, ammonia forms ammonium and hydroxide ions, while carbon dioxide dissociates to form bicarbonate and hydrogen in an aqueous medium. The formation of hydroxide ions leads to a local increase in pH and a shift in bicarbonate equilibrium, which causes the formation of carbonate ions. In view of the fact that Ca^{2+} and $(CO_3)^{2-}$ -ion bind on the cell surface, bacteria become the nucleation centers for calcium carbonate crystals, the polymorphic modification and morphology of which depends on the genus specificity of microorganisms.

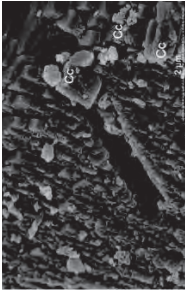
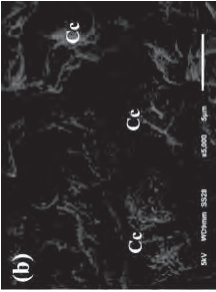
Regardless of the method of introduction of bacterial cultures and precursors, cement (concrete) mortar and cement (concrete) stone by definition contain calcium compounds (clinker minerals and their hydration products – hydrated calcium silicates). Besides, they may contain carbonaceous aggregate (chalk, limestone, marble), i. e. relict calcite. In the case of field components, calcite (primary calcite) is formed during the interaction of portlandite with carbon dioxide. In case of the local processing (cementation) of field components, the calcium carbonate crystals formed by biomineralization will be secondary.

In the process of cement hydration, the pH medium increases, therefore, the introduction of bacterial cultures into the concrete mixture leads to the spore formation of

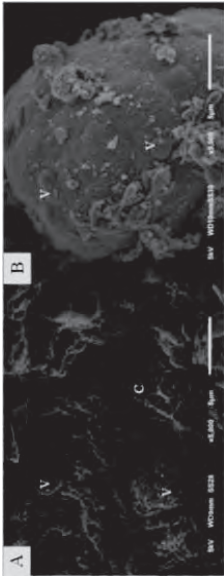

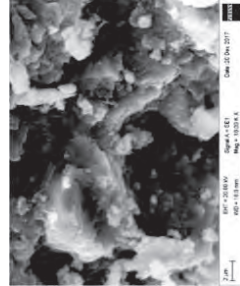
Таблица 1
Table 1

Морфология кристаллов и сростков карбонатов кальция, сформированных при введении бактериального агента/агентов и прекурсоров биоминерализации в состав бетонной смеси

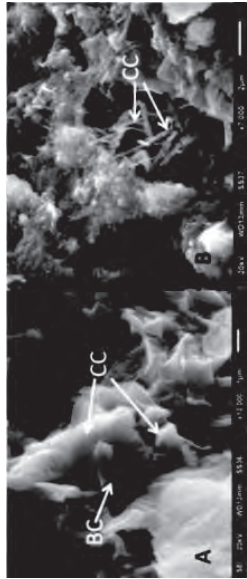
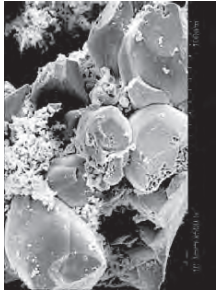
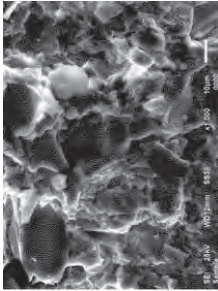
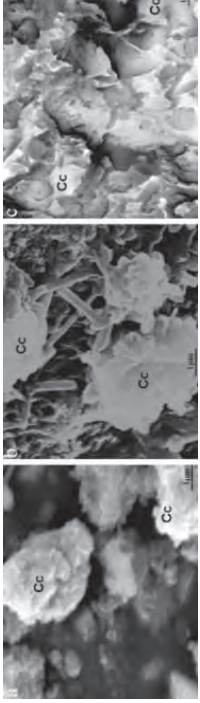
Morphology of crystals and clusters of calcium carbonates formed by introduction of bacterial agent/agents and biomineralization precursors into concrete mixture

№ No	Бактериальный агент/агенты (концентрация) Bacterial agent/agents (concentration)	Прекурсоры, дополнительные компоненты Precursors, additional components	Морфология новообразований и полиморфная модификация CaCO ₃ Neoplasm morphology and polymorphic modification of CaCO ₃	SEM-изображения новообразований SEM images of neoplasm	Источник Source
1	2	3	4	5	6
<p>1. Предварительное разведение в воде затворения прекурсоров, затем введение бактериального инокулята либо лиофилизата бактерий и последующее введение полученного раствора в вяжущее, после чего соединение с оставшимися компонентами бетонной смеси (заполнителем)</p> <p>1. Preliminary dilution of precursors in mixing water, then introduction of bacterial inoculum or lyophilisate, and subsequent introduction of the obtained solution into a binder, after which the connection with the remaining components of the concrete mixture (aggregate)</p>					
1	<i>Vacillus cereus</i> (5×10 ⁸ КОЕ на мл) (5×10 ⁸ CFU/ml)	2% (NH ₂) ₂ CO + CaCl ₂ 25 мМ Метакаолит (рассчитывался от доли цемента) Metaoaolite (calculated from cement share)	Сферический кальцит Spherical calcite		[4]
2	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (10 ⁰ -10 ⁻⁷ КОЕ на мл) (10 ⁰ -10 ⁻⁷ CFU/ml)	15 г/л Tris base + 10 г/л (NH ₂) ₂ CO + 20 г/л дрожжевого экстракта + 16 г/л CaCl ₂ 15 г/л Tris base + 10 г/л (NH ₂) ₂ CO + 20 г/л yeast extract + 16 г/л CaCl ₂	Ромбодрический кальцит; сферический ватерит Rhombohedral calcite; spherical waterite		[5]


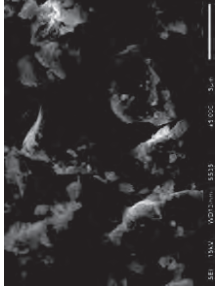
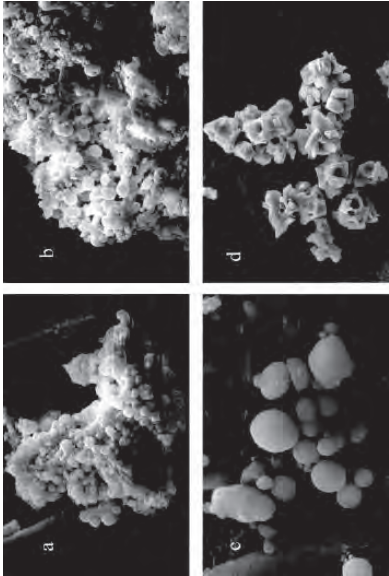
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6
3	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (4×10^6 клеток/мл) (4×10^6 cells/ml)	15,8 г/л Tris base + 10 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 20 г/л дрожжевого экстракт + 28 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 15,8 g/l Tris base + 10 g/l $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 20 g/l yeast extract + 28 g/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A – ромбоэдрические кристаллы кальцита и сферические кристаллы ватерита B – с ферические кристаллы ватерита A – Rhombohedral calcite crystals and spherical waterite crystals B – Spherical crystals of waterite		[6]
4	<i>Bacillus subtilis</i> (10^8 клеток/л) <i>Bacillus subtilis</i> (10^8 cells/l)	10 г/л пептона + 5 г/л дрожжевого экстракта В качестве заполнителя использовался известняк 10 g/l peptone + 5 g/l yeast extract Limestone was used as aggregate	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[7]
5	<i>Bacillus sphaericus</i> (10^3 – 10^7 клеток/мл) (10^3 – 10^7 cells/ml)	2% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 1,5 г/л дрожжевого экстракта + 3 г/л триптон 2% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 1.5 g/l yeast extract + 3 g/l tryptone	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[8]

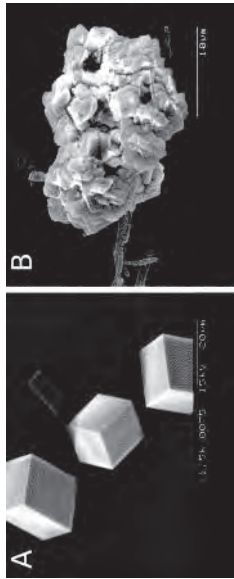

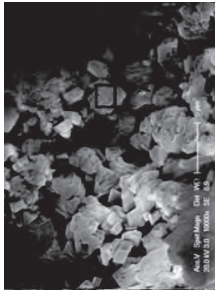
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6
6	<i>Vacillus sp.</i>	10 г/л пептон + 10 г/л дрожжевого экстракта + 5 г/л NaCl + 2% (NH ₂) ₂ CO + 25 mM CaCl ₂ 10 g/l peptone + 10 g/l yeast extract + 5 g/l NaCl + 2% (NH ₂) ₂ CO + 25 mM CaCl ₂	А – Ромбоэдрические кристаллы кальцита В – Игольчатые кристаллы арагонита А – Rhombohedral calcite crystals В – Needle aragonite crystals of aragonite		[9]
7	<i>Vacillus subtilis</i> (10 ³ –10 ⁷ клеток/мл) (10 ³ –10 ⁷ cells/ml)	20 г/л (NH ₂) ₂ CO + 49 г/л CaCl ₂ 20 g/l (NH ₂) ₂ CO + 49 g/l CaCl ₂	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[10]
8	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (10 ³ –10 ⁷ клеток/мл) (10 ³ –10 ⁷ cells/ml)	20 г/л (NH ₂) ₂ CO + 2,12 г/л NaHCO ₃ + 10 г/л NH ₄ Cl + 3 г/л питательного бульона + 25 г/л CaCl ₂ •2H ₂ O 20 g/l (NH ₂) ₂ CO + 2.12 g/l NaHCO ₃ + 10 g/l NH ₄ Cl + 3 g/l broth + 25 g/l CaCl ₂ •2H ₂ O	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[11]
9	<i>Vacillus megaterium</i> (5×10 ⁷ КОЕ/мл) (5×10 ⁷ CFU/ml)	Питательный бульон + (NH ₂) ₂ CO Broth + (NH ₂) ₂ CO	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[12]

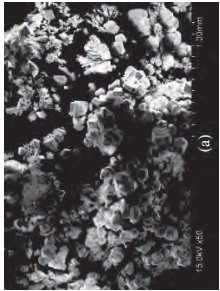
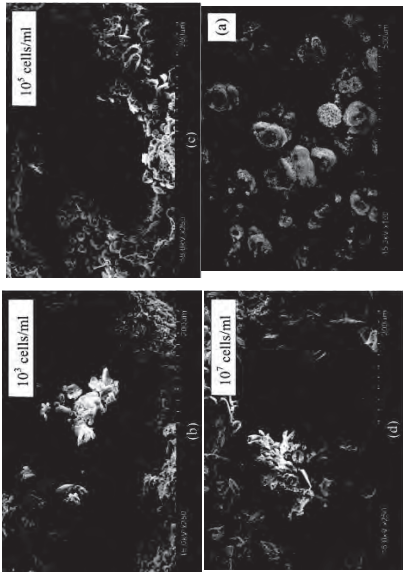

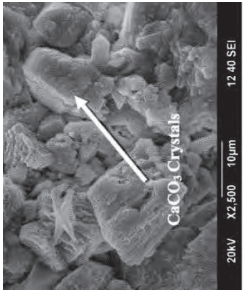
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6
10	<i>Vacillus sp.</i> ($5 \times 10^6 - 10^8$ клеток/мл) ($5 \times 10^6 - 10^8$ cells/ml)	8 г питательного бульона + 2% (NH ₂) ₂ CO + 25 мМ CaCl ₂ 8 g broth + 2% (NH ₂) ₂ CO + 25 mM CaCl ₂	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[13]
11	<i>Vacillus pasteurii</i> (10 ⁵ клеток/мл) (10 ⁵ cells/ml)	20 г/л (NH ₂) ₂ CO + 2,12 г/л Na ₂ CO ₃ + 10 г/л NH ₄ Cl + 25 г/л Ca(CH ₃ COO) ₂ + 3 г/л питательного бульона 20 g/l (NH ₂) ₂ CO + 2.12 g/l Na ₂ CO ₃ + 10 g/l NH ₄ Cl + 25 g/l Ca(CH ₃ COO) ₂ + 3 g/l broth	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[14]
12	<i>Lysinibacillus sp.</i> (1,03 × 10 ⁷ КОЕ/мл) (1.03 × 10 ⁷ CFU/ml)	2,5 г/л Ca(CH ₃ COO) ₂ + 4 г/л дрожжевого экстракта + 10 г/л C ₄ H ₇ NO ₄ + 1 г/л CaCl ₂ 2.5 g/l Ca(CH ₃ COO) ₂ + 4 g/l yeast extract + 10 g/l C ₄ H ₇ NO ₄ + 1 g/l CaCl ₂	a, b, c – сферический ватерит d – ромбоэдрический кальцит a, b, c – Spherical waterite d – Rhombohedral calcite		[15]

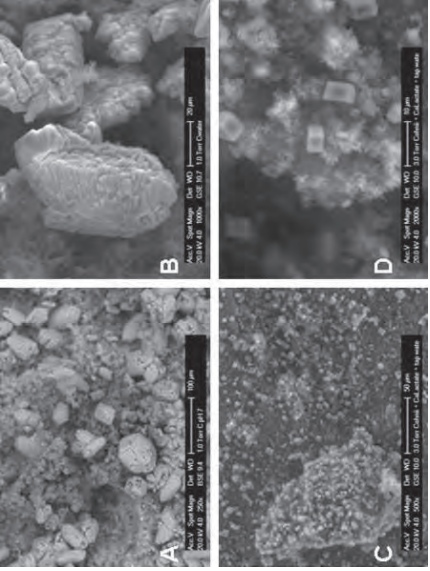
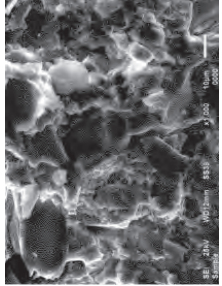
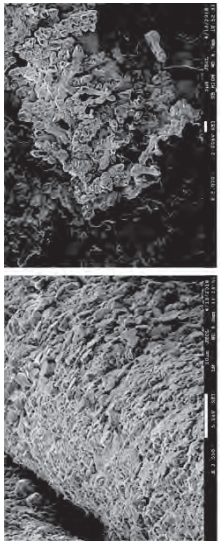
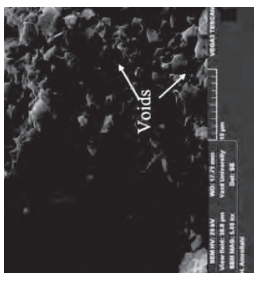
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6
13	<i>Bacillus subtilis</i> (10^8 клеток/мл) (10^8 cells/ml)	0,4% дрожжевого экстракта + 0,5% $C_6H_{12}O_6$ + 0,25% $Ca(CH_3COO)_2$ + 1,5% агар + 7,5 мМ $CaCl_2$ 0,4% yeast extract + 0,5% $C_6H_{12}O_6$ + 0,25% $Ca(CH_3COO)_2$ + 1,5% agar + 7,5 мМ $CaCl_2$	Ромбоэдрические кристаллы кальцита, 10–50 мкм Rhombohedral calcite crystals, 10–50 μ m		[16]
14	<i>Bacillus pasteurii</i> (10^7 – 10^9 клеток/мл) (10^7 – 10^9 cells/ml)	5 г/л пептона + 3 г/л экстракта говядины + 2 моль/л $(NH_2)_2CO$ + 2 моль/л $Ca(CH_3COO)_2$ 5 g/l peptone + 3 g/l beef extract + 2 mol/L $(NH_2)_2CO$ + 2 mol/L $Ca(CH_3COO)_2$	Ромбоэдрический кальцит Rhombohedral calcite		[17]
15	<i>Bacillus mucilaginosus</i> ($1,8 \times 10^9$ кл/мл) ($1,8 \times 10^9$ cells/ml)	10 г/л $C_{12}H_{22}O_{11}$ + 2,5 г/л $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ + 0,5 г/л $MgSO_4$ + 1 г/л $CaCO_3$ + 0,1 г/л KCl + 0,5 г/л $(NH_4)_2SO_4$ + 0,3 г / л дрожжевого экстракта 10 g/l $C_{12}H_{22}O_{11}$ + 2.5 g/l $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ + 0.5 g/l $MgSO_4$ + 1 g/l $CaCO_3$ + 0.1 g/l KCl + 0.5 g/l $(NH_4)_2SO_4$ + 0.3 g/l yeast extract	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[18]

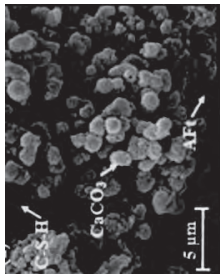
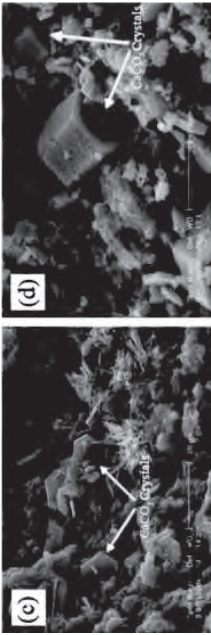
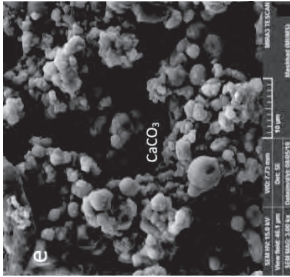
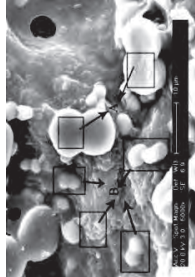
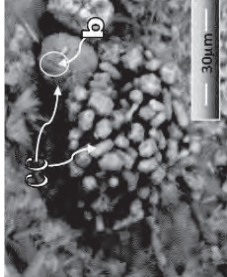
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6
16	<i>Vacillus subtilis</i> (10×10^5 – 50×10^5 КОЕ/мл) (10×10^5 – 50×10^5 CFU/ml)	1 г/л говяжьего экстракта + 2 г/л дрожжевого экстракта + 5 г/л пептона + 5 г/л NaCl 1 g/l beef extract + 2 g/l yeast extract + 5 g/l peptone + 5 g/l NaCl	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[19]
17	<i>Deinococcus radiodurans</i> (10^3 – 10^7 клеток/мл) (10^3 – 10^7 cells/ml)	1 г/л говяжьего экстракта + 2 г/л дрожжевого экстракта 5 г/л NaCl + 5 г/л пептона + 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca 1 g/l beef extract + 2 g/l yeast extract + 5 g/l NaCl + 5 g/l peptone + 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[20]
18	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (10^3 – 10^7 клеток/мл) (10^3 – 10^7 cells/ml)	20 г/л дрожжевого экстракта + 10 г/л NH ₄ Cl + 1–5% Ca(C ₃ H ₅ O ₃) ₂ 20 g/l yeast extract + 10 g/l NH ₄ Cl + 1–5% Ca(C ₃ H ₅ O ₃) ₂	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[21]
19	<i>Vacillus subtilis</i> ($2,8 \times 10^8$ клеток/мл) ($2,8 \times 10^8$ cells/ml)	18 кг/м ³ 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca 18 kg/m ³ 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[22]

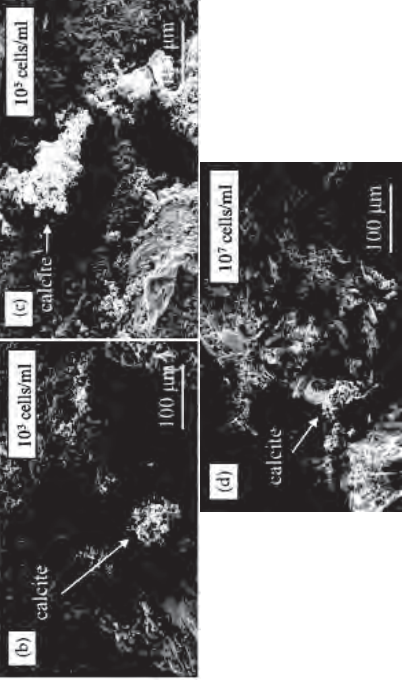
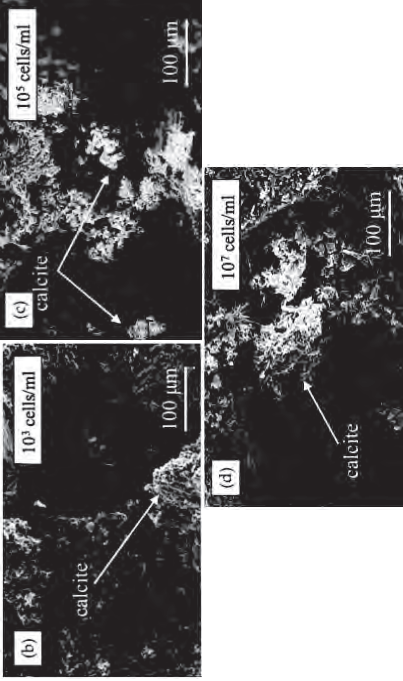
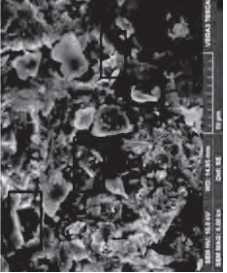
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6
20	<i>Bacillus pseudofirmus</i> ; <i>Bacillus cohnii</i> ($1-10 \times 10^8$ клеток/см ³) ($1-10 \times 10^8$ cells/cm ³)	5 г/л пептона + 3 г/л мясного экстракта + 0,42 г/л NaHCO ₃ + 0,53 г/л Na ₂ CO ₃ 5 g/l peptone + 3 g/l meat extract + 0.42 g/l NaHCO ₃ + 0.53 g/l Na ₂ CO ₃	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[23]
21	<i>Bacillus sphaericus</i>	3 г/л питательного бульона 3 g/l broth	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[24]
22	<i>Bacillus halodurans</i> (10^7-10^8 клеток/мл) (10^7-10^8 cells/ml)	10 г/л триптона + 5 г/л дрожжевого экстракта + 10 г/л NaCl 10 g/l tryptone + 5 g/l yeast extract + 10 g/l NaCl	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[25]
23	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (10^7 клеток/см ³) (10^7 cells/cm ³)	49 г/л CaCl ₂ + 20 г/л (NH ₂) ₂ CO 49 g/l CaCl ₂ + 20 g/l (NH ₂) ₂ CO	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[26]


Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6
24	<i>Bacillus subtilis</i> (10 ⁵ клеток/мл) (10 ⁵ cells/ml)	Фосфатный раствор Phosphate solution	Кристаллы кальцита и ватерита Calcite and waterite crystals		[27]
25	<i>Bacillus subtilis</i> (2,2×10 ⁶ клеток/мл) (2,2×10 ⁶ cells/ml)	20 г/л (NH ₂) ₂ CO + 49 г/л CaCl ₂ •2H ₂ O 20 g/l (NH ₂) ₂ CO + 49 g/l CaCl ₂ •2H ₂ O	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[28]
26	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	(NH ₂) ₂ CO + CaCl ₂	Сферические кристаллы карбоната кальция Spherical calcium carbonate crystals		[29]
27	<i>Bacillus mucilaginous</i> (10 ⁹ клеток/мл) (10 ⁹ cells/ml)	42 г/л (NH ₂) ₂ CO + 118 г/л Ca(NO ₃) ₂ •4H ₂ O 42 g/l (NH ₂) ₂ CO + 118 g/l Ca(NO ₃) ₂ •4H ₂ O	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[30]
28	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	20 г / л (NH ₂) ₂ CO + 25 мМ CaCl ₂ 20 g/l (NH ₂) ₂ CO + 25 mM CaCl ₂	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[31]


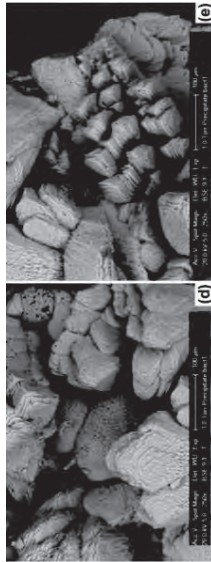
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6
29	<i>Deinococcus radiodurans</i> (10^3 , 10^5 , 10^7 клеток/мл) (10^3 , 10^5 , 10^7 cells/ml)	1 г/л говяжьего экстракта + 2 г/л дрожжевого экстракта + 5 г/л NaCl + 5 г/л пептона + 80 г/л $2(C_3H_5O_3) \cdot Ca$ 1 g/l beef extract + 2 g/l yeast extract + 5 g/l NaCl + 5 g/l peptone + 80 g/l $2(C_3H_5O_3) \cdot Ca$	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[32]
30	<i>Bacillus subtilis</i> (10^3 , 10^5 , 10^7 клеток/мл) (10^3 , 10^5 , 10^7 cells/ml)	1 г/л говяжьего экстракта + 2 г/л дрожжевого экстракта + 5 г/л NaCl + 5 г/л пептона + 80 г/л $2(C_3H_5O_3) \cdot Ca$ 1 g/l beef extract + 2 g/l yeast extract + 5 g/l NaCl + 5 g/l peptone + 80 g/l $2(C_3H_5O_3) \cdot Ca$	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[32]
<p>2. Смешение бактериального инокулята либо лиофилизата бактерий с прекурсорами, введение данного раствора в воду, последующее затвердение полученным раствором вязущего и смешение с наполнителем 2. Mixing of bacterial inoculum or lyophilisate with precursors, introduction of this solution into water, subsequent tempering with the obtained binder solution and mixing with aggregate</p>					
31	<i>Bacillus subtilis</i> ; <i>Bacillus megaterium</i> ($0,8 \times 10^9$ клеток/мл) ($0,8 \times 10^9$ cells/ml)	5 г/л NaCl + 5 г/л пептон + 2 г/л дрожжевого экстракта + 1 г/л мясного экстракта 5 g/l NaCl + 5 g/l peptone + 2 g/l yeast extract + 1 g/l meat extract	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[33]

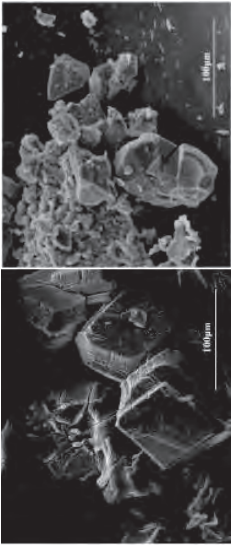
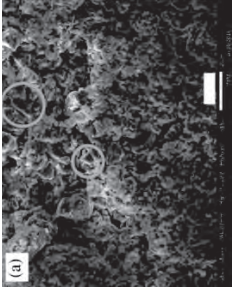
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

№ No	Бактериальный агент/агенты (концентрация) Bacterial agent/agents (concentration)	Прекурсоры Precursors	Технологические условия биондустрирования (способ введения) Process conditions of bioinduction (introduction method)	Морфология новообразований и полиморфная модификация CaCO ₃ Neoplasm morphology and polymorphic modification of CaCO ₃	SEM-изображения новообразований SEM images of neoplasms	Источник Source
1	2	3	4	5	6	7
3. Добавление иммобилизованных бактериальных культур в состав бетонной смеси 3. Introduction of immobilized bacterial cultures to concrete mixture						
а) абсорбирование иммобилизованных бактериальных культур заполнителем (наполнителем) a) absorption of immobilized bacterial cultures with aggregate (fillers)						
32	<p><i>Bacillus subtilis</i>; <i>Bacillus cohnii</i>; <i>Bacillus sphaericus</i> (6×10⁸ клеток/мл) (6×10⁸ cells/ml)</p>	<p>Питательный бульон на основе триптиказы + MgSO₄·7H₂O 1,01 mM + KCl 13,4 mM + FeSO₄ 0,001 mM + Ca(NO₃)₂ 1,0 mM + MnCl₂ 0,01 mM</p> <p>Broth based on trypticase + MgSO₄·7H₂O 1.01 mM + KCl 13.4 mM + FeSO₄ 0.001 mM + Ca(NO₃)₂ 1.0 mM + MnCl₂ 0.01 mM</p>	<p>Бактерии иммобилизовались в волокна кокосовой пальмы, льна и джут. Волокна, пропитанные бактериальным инокулятом и прекурсором, добавлялись в бетонный раствор</p> <p>Bacteria were immobilized in coconut palm, flax and jute fibers. Fibers impregnated with bacterial inoculum and precursor were added to the concrete solution</p>	<p>Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals</p>		[34]

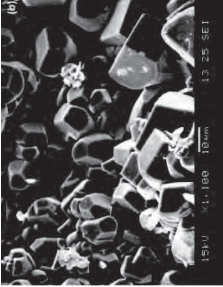
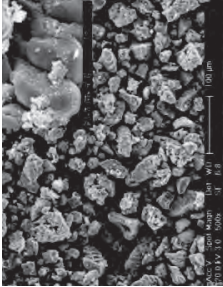
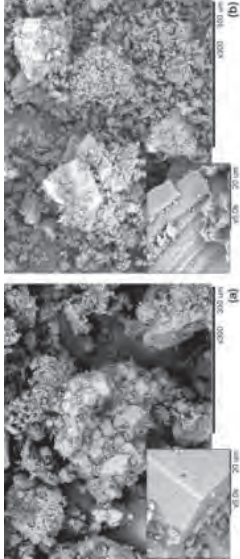
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
33	<i>Bacillus cohnii</i> ($5,0 \pm 0,2 \times 10^8$ клеток/см ³) ($5,0 \pm 0,2 \times 10^8$ cells/cm ³)	1) 8 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 1 г/л дрожжевого экстракта; 2) 4 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 4 г/л +1 г/л дрожжевого экстракта 1) 8 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 1 г/л yeast extract; 2) 4 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 4 г/л +1 г/л yeast extract	Бактериальный инокулят иммобилизовался в частицы вспученного перлита и совместно с прекурсором вводился в бетонную смесь. Bacterial inoculum was immobilized in particles of expanded perlite and, together with the precursor, was introduced into the concrete mixture.	А – ромбоэдрические кристаллы кальцита В – кристаллы арагонита иглочатой формы А – Rhombohedral calcite crystals В – Needle crystals of aragonite		[35]
34	<i>Bacillus alkalinitilicus</i> ($1,7 \times 10^5$ клеток/мл) ($1,7 \times 10^5$ cells/ml)	80 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 1 г/л дрожжевого экстракта 80 g/l 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 1 g/l yeast extract	Бактериальный инокулят и прекурсор иммобилизовался в частицы керамзита. Полученный порошок добавлялся в бетонную смесь Bacterial inoculum and precursor immobilized in ceramsite particles. The resulting powder was added to the concrete mixture.	Пластинчатые ромбоэдры и иглочатые сростки, кристаллы в форме гантели, возможно, полиморфы карбоната кальция Plate rhombohedrons and needle clusters, dumbbell-like crystals, possibly calcium carbonate polymorphs		[36]

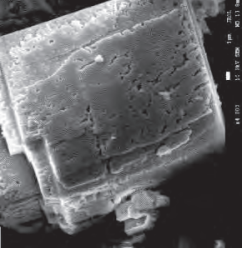
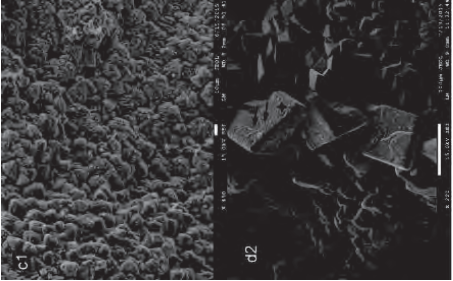
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
35	<i>Bacillus sphaericus</i> (10^9 клеток/мл) (10^9 cells/ml)	20 г/л дрожжевого экстракта + 20 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 8,5 г/л NaCl 20 g/l yeast extract + 20 g/l $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 8.5 g/l NaCl	Бактериальный инокулят иммобилизовался в силикагеле и полиуретане. Полу-очный иммобилизованный инокулят и прекурсор добавлялись в жидкую кристаллическую среду Bacterial inoculum was immobilized in silica gel and polyurethane. The resulting immobilized inoculum and precursor were added to the liquid crystallization medium.	b – кристаллы карбоната кальция псевдокубической формы; $\times 100$ мкм. d – кристаллы карбоната кальция ромбоэдрической формы; $\times 100$ мкм b – Calcium carbonate crystals of pseudo-cubic form, $\times 100$ μm . d – Calcium carbonate crystals of rhombohedral form; $\times 100$ μm .		[37]
36	<i>Bacillus pseudofirmus</i> ($1,5 \times 10^9$ клеток/мл) ($1,5 \times 10^9$ cells/ml)	5 г/л пептона + 1 г/л мясного экстракта + 20 г/л агара + 2 г/л дрожжевого экстракта + 5 г/л NaCl + 42 г/л NaHCO_3 + 53 г/л Na_2CO_3 5 g/l peptone + 1 g/l meat extract + 20 g/l agar + 2 g/l yeast extract + 5 g/l NaCl + 42 g/l NaHCO_3 + 53 g/l Na_2CO_3	Керамзит, пропитанный бактериальным инокулятом и прекурсором, добавлялся в бетонный раствор Ceramite impregnated with bacterial inoculum and precursor was added to the concrete solution	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[38]

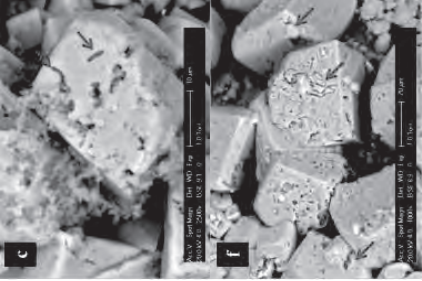
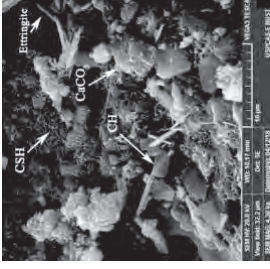
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
37	<i>Vacillus sphaericus</i> (10^{10} клеток/мл) (10^{10} cells/ml)	20 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 20 г/л дрожжевого экстракта 20 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 20 г/л yeast extract	Волокна, пропитан- ные бактериальным инокулятом и прекур- сором, добавлялись в бетонный раствор Fibers impregnated with bacterial inoculum and precursor were added to the concrete solution	Ромбоэдрические кристаллы кальцита, 10–20 мкм Rhomboidal calcite crystals, 10–20 μm		[39]
38	<i>Vacillus mitsclaginous</i> (10^8 – 10^9 клеток/мл) (10^8 – 10^9 cells/ml)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + сахараза + дрожжевой экстракт + D-глюкоза $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + sucrose + yeast extract + D-glucose	Керамзит, пропитан- ный бактериальным инокулятом и прекур- сором, добавлялся в бетонный раствор Ceramsite impregnated with bacterial inoculum and precursor was added to the concrete solution	Ромбоэдрические, сферические и псевдокубические кристаллы карбоната кальция, 10–50 мкм Rhomboidal, spherical and pseudo- cubic calcium carbonate crystals, 10–50 μm		[40]
39	<i>Vacillus pseudofirmus</i> ($1,3 \times 10^8$ клеток/г) ($1,3 \times 10^8$ cells/g)	50 г/л $2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3) \cdot \text{Ca}$ + 1 г/л дрожжевой экстракт 50 г/л $2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3) \cdot \text{Ca}$ + 1 г/л yeast extract	Керамзит, пропитан- ный бактериальным инокулятом и прекур- сором, добавлялся в бетонный раствор Ceramsite impregnated with bacterial inoculum and precursor was added to the concrete solution	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhomboidal calcite crystals		[41]

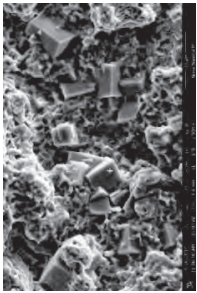
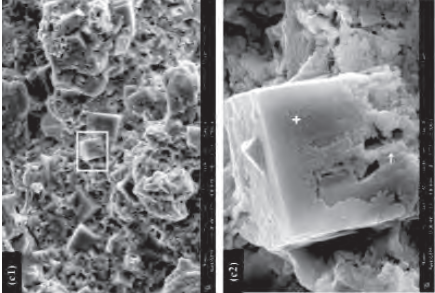
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
40	<i>Vacillus cohnii</i> ($1,1 \times 10^9$ клеток/мл) ($1,1 \times 10^9$ cells/ml)	1,5 г/л дрожжевого экстракта + 2,68 г/л инозин + 20,8 г/л $2(C_3H_5O_3) \cdot Ca$ 1,5 g/l yeast extract + 2,68 g/l inosine + 20,8 g/l $2(C_3H_5O_3) \cdot Ca$	Бактериальный инокулят иммобилизовался в частицы вспученного перлита и совместно с прекурсором наносился на бетонные образцы Bacterial inoculum was immobilized in expanded perlite particles and was applied to concrete samples together with the precursor	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[42]
41	<i>Diaphorobacter nitroreducens</i> ; <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	13,5 г/л $Ca(NO_3)_2$ + 9 г/л $Ca(HCOO)_2$ 13,5 g/l $Ca(NO_3)_2$ + 9 g/l $Ca(HCOO)_2$	Керамзит и активированный уголь, пропитанные бактериальным инокулятом и прекурсором, добавлялись в бетонный раствор Ceramsite and activated carbon impregnated with bacterial inoculum and precursor were added to the concrete solution	с1) Кристаллы кальцита (керамзита + <i>Diaphorobacter nitroreducens</i>); d2) Кристаллы кальцита (активированный уголь + <i>Pseudomonas aeruginosa</i>) с1) Calcite crystals (ceramsite + <i>Diaphorobacter nitroreducens</i>); d2) Calcite crystals (activated carbon + <i>Pseudomonas aeruginosa</i>)		[43]

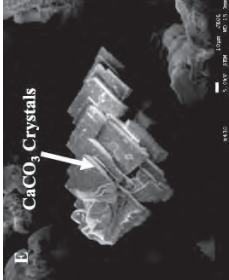
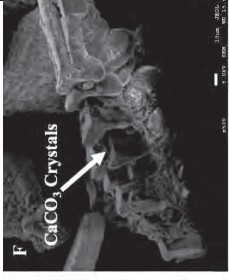
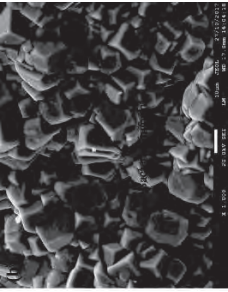
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
42	<i>Vacillus</i> (10 ⁸ спор/мл) (10 ⁸ spores/ml)	200 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)Ca + 4 г/л дрожжевого экстракта 200 g/l 2(C ₃ H ₅ O ₃)Ca + 4 g/l yeast extract	Керамзит, пропитанный бактериальным инокулятом и прекурсором, добавлялся в бетонный раствор Ceramsite impregnated with bacterial inoculum and precursor was added to the concrete solution	Ромбоэдрические и псевдокубические кристаллы кальцита Rhombohedral and pseudo-cubic calcite crystals		[44]
43	<i>Vacillus subtilis</i> (1,9×10 ⁷ клеток/см ³) (1,9×10 ⁷ cells/cm ³)	1 г/л lab-lemco + 5 г/л пептон + 2 г/л дрожжевого экстракта + 5 г/л NaCl 1 g/l lab-lemco + 5 g/l peptone + 2 g/l yeast extract + 5 g/l NaCl	Заполнитель, пропитанный бактериальным инокулятом и прекурсором, добавлялся в бетонный раствор Aggregate impregnated with bacterial inoculum and precursor was added to concrete solution	Ромбоэдрические кристаллы арагонита Rhombohedral crystals of aragonite		[45]

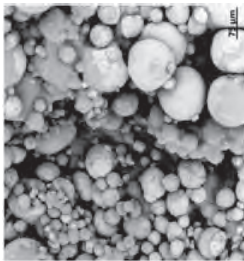
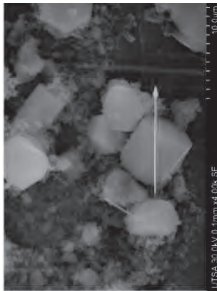
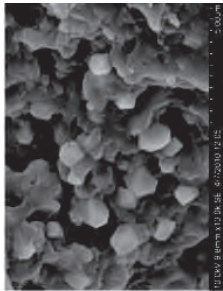
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
44	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (10 ⁸ клеток/мл) (10 ⁸ cells/ml)	5 г/л пептон + 3 г/л говяжьего экстракта 5 g/l peptone + 3 g/l beef extract	Керамзит, пропитан- ный бактериальным инкулятом и прекур- сором, добавлялся в бетонный раствор Ceramsite impregnated with bacterial inoculum and precursor was added to the concrete solution	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[46]
б) инкапсулирование иммобилизованных бактериальных культур <i>b) encapsulation of immobilized bacterial cultures</i>						
45	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (10 ⁹ клеток/мл) (10 ⁹ cells/ml)	5 г/л пептона + 3 г/л экстракта говядины + 20 г/л (NH ₂) ₂ CO + 0,01 г/л MnSO ₄ •H ₂ O 5 g/l peptone + 3 g/l beef extract + 20 g/l (NH ₂) ₂ CO + 0.01 g/l MnSO ₄ •H ₂ O	Инкапсулирование производили путем смешивания 10 г сульфоалюминатного цемента, 2 г кремне- зема, 2 г воды с 1 мл бактериального ино- кулята и прекурсора. По завершении твер- дения образцы суши- лись и измельчались. Полученный порошок добавлялся в бетон- ную смесь. Encapsulation was carried out by mixing 10 g of sulfoaluminate cement, 2 g of silica, 2 g of water with 1 ml of bacterial inoculum and precursor. Upon completion of hardening, the samples were dried and ground. The resulting powder was added to the concrete mixture.	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[47]

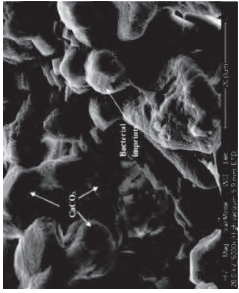
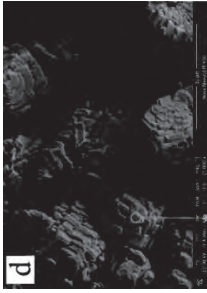
Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
46	<i>Vacillus cohnii</i> (5.2×10^8 клеток/см ³) (5.2×10^8 cells/cm ³)	8 г/л CaC ₆ H ₁₀ O ₆ + 1 г/л дрожжевого экстракта 8 g/l CaC ₆ H ₁₀ O ₆ + 1 g/l yeast extract	Инкапсулирование во вспененный перлит Encapsulation in foamed perlite.	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhomboidal calcite crystals	 E CaCO ₃ Crystals  F CaCO ₃ Crystals	[48]
47	<i>Vacillus sphaericus</i> (10 ⁹ клеток/мл) (10 ⁹ cells/ml)	2 г/л дрожжевого экстракта + 3 г/л пептона + 4 г/л D-глюкозы + 3 г/л экстракта солода + 1 г/л K ₂ HPO ₄ + 4 г/л (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0,1 г/л CaCl ₂ + 0,8 г/л MgSO ₄ + 0,1 г/л MnSO ₄ •H ₂ O + 0,001 г/л FeSO ₄ •7H ₂ O + 0,01 г/л ZnSO ₄ + 0,01 г/л CuSO ₄ •5H ₂ O 2 g/l yeast extract + 3 g/l peptone + 4 g/l D- glucose + 3 g/l malt extract + 1 g/l K ₂ HPO ₄ + 4 g/l (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.1 g/l CaCl ₂ + 0.8 g/l MgSO ₄ + 0.1 g/l MnSO ₄ •H ₂ O + 0.001 g/l FeSO ₄ •7H ₂ O + 0.01 g/l ZnSO ₄ + 0.01 g/l CuSO ₄ •5H ₂ O	Инкапсулирование производилось в гидрогеле chiMOD. Полученная суспензия добавлялась в бетонную смесь Encapsulation was carried out in chiMOD hydrogel. The resulting suspension was added to the concrete mixture.	Псевдокубические кристаллы карбоната кальция Pseudo-cubic calcium carbonate crystals		[49]

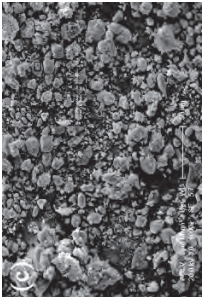

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
48	<i>Bacillus sphaericus</i> ($2,3 \times 10^9$ клеток/мл) ($2,3 \times 10^9$ cells/ml)	20 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 11,8 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 20 г/л YE 20 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 11,8 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 20 г/л YE	Инкапсулирование производилось в гидро- геле АМ. Полученная суспензия добавлялась в бетонную смесь Encapsulation was performed in AM hydrogel. The resulting suspension was added to the concrete mixture.	Сферические кристаллы карбоната кальция Spherical crystals of calcium carbonate		[50]
49	<i>Bacillus subtilis</i> ; <i>Micrococcus luteus</i> ; <i>Escherichia coli</i> ($3,3 \times 10^{-3}$, $3,3 \times 10^{-1}$ и $3,3 \times 10^1$ клеток/мл) ($3,3 \times 10^{-3}$, $3,3 \times 10^{-1}$ and $3,3 \times 10^1$ cells/ml)	3 г/л питательного бульона (Oxoid, Thermo Fisher Scientific) + 20 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 10 г/л NH_4Cl + 2,12 г/л NaHCO_3 + 25,2 мМ CaCl_2 3 г/л broth (Oxoid, Thermo Fisher Scientific) + 20 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 10 г/л NH_4Cl + 2,12 г/л NaHCO_3 + 25,2 мМ CaCl_2	Инкапсулирование производилось при помощи оксида алю- миния. Полученная суспензия и прекурсор добавлялись в бетонную смесь Encapsulation was carried out with aluminum oxide. The resulting suspension and precursor were added to the concrete mixture.	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[51]
50	<i>Bacillus pasteurii</i>	NaHCO_3 + NH_4Cl + $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + CaCl_2	Инкапсулирование производилось в поли- уретане. Полученная суспензия добавлялась в бетонную смесь Encapsulation was carried out in polyurethane. The resulting suspension was added to the concrete mixture.	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[52]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
51	<i>Vacillus sphaericus</i> (10 ⁹ клеток/мл) (10 ⁹ cells/ml)	0,3 г/л MgSO ₄ •7H ₂ O + 0,02 г/л MnSO ₄ + 0,02 г/л Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 0,02г/л ZnSO ₄ •7H ₂ O + 0,2 г/л CaCl ₂ 10 г/л триптоза + 2 г/л дрожжевой экстракт 0.3 g/l MgSO ₄ •7H ₂ O + 0.02 g/l MnSO ₄ + 0.02 g/l Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 0.02 g/l ZnSO ₄ •7H ₂ O + 0.2 g/l CaCl ₂ 10 g/l tryptose + 2 g/l yeast extract	Инкапсулирование производилось при помощи полимера. Полученная суспензия добавлялась в бетонную смесь Encapsulation was carried out with a polymer. The resulting suspension was added to the concrete mixture	Ромбоэдрические, сферические и псевдокубические кристаллы карбоната кальция Rhombohedral, spherical and pseudo- cubic calcium carbonate crystals		[53]
52	<i>Vacillus cereus</i> (9,6×10 ⁸ клеток/г) (9,6×10 ⁸ cells/g)	5 г/л дрожжевого экстракта + 10 г/л пептона + 10 г/л NaCl 5 g/l yeast extract + 10 g/l peptone + 10 g/l NaCl	Инкапсулирование производилось при помощи карбидного шлака, десульфуриро- ванного гипса и лету- чей золы. Полученные гранулы добавлялись в бетонную смесь Encapsulation was carried out with carbide slag, desulfurized gypsum and fly ash. The resulting pellets were added to the concrete mixture	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[54]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

1	2	3	4	5	6	7
53	<i>Bacillus alcalophilus</i>	222,2 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)Ca 222,2 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)Ca	Инкапсулирование производилось при помощи сульфоалюминатного цемента. Полученные гранулы добавлялись в бетонную смесь Encapsulation was carried out with sulfoaluminate cement. The resulting pellets were added to the concrete mixture.	Кристаллы ватерита и кальцита Waterite and calcite crystals		[55]
54	<i>Bacillus sphaericus</i> (10 ⁵ –10 ¹⁰ клеток/мл) (10 ⁵ –10 ¹⁰ cells/ml)	–	Инкапсулирование производилось при помощи гидрогеля. Полученные гранулы добавлялись в бетонную смесь Encapsulation was carried out using a hydrogel. The resulting pellets were added to the concrete mixture.	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[56]

Продолжение табл. 1
Table 1 continued

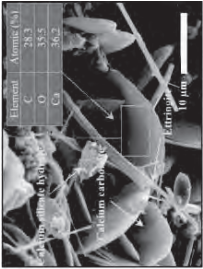
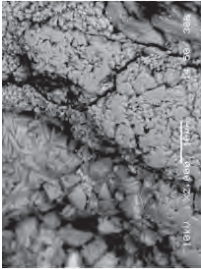
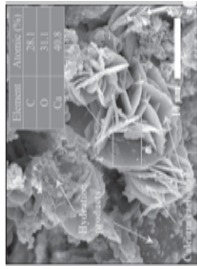
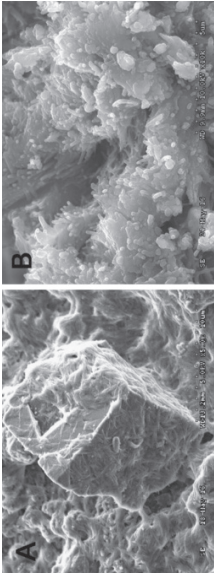
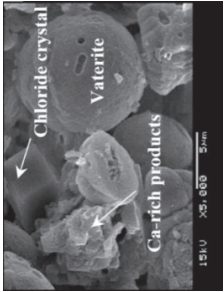
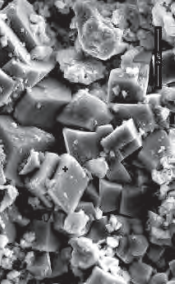
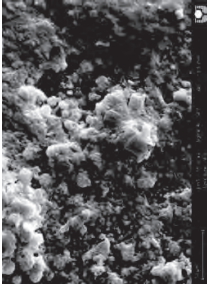
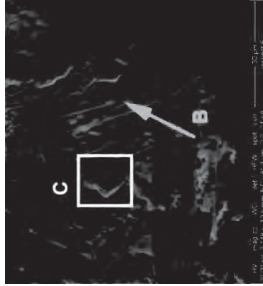
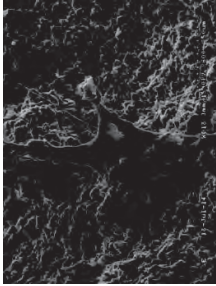
1	2	3	4	5	6	7
55	<i>Vacillus sphaericus</i> (10 ⁶ клеток/мл) (10 ⁶ cells/ml)	0,85 % дрожжевого экстракта + 8% Ca(NO ₃) ₂ + 4% (NH ₂) ₂ CO + 2% CaCl ₂ <u>Примечание:</u> количество ингредиентов указано в процентах от массы цемента 0,85 % yeast extract + 8 % Ca(NO ₃) ₂ + 4% (NH ₂) ₂ CO + 2% CaCl ₂ Note: the amount of ingredients is indicated as a percentage of cement weight	Инкапсулирование производили путем смешивания 200 мл натрия альгината с последующей сублимацией. Далее инкапсулированные бактерии добавлялись в бетонный раствор Encapsulation was performed by mixing 200 ml of sodium alginate followed by sublimation. The encapsulated bacteria were then added to the concrete mortar	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[57]
56	<i>Vacillus colnii</i> (12,5×10 ¹⁰ клеток/мл) (12,5×10 ¹⁰ cells/ml)	1) 2,66 г/л Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + 1 г/л дрожжевой экстракт 2) 4,55 г/л Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + 1 г/л дрожжевой экстракт 1) 2.66 g/l Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + 1 g/l yeast extract 2) 4.55 g/l Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + 1 g/l yeast extract	Инкапсулирование в поливинилацетат Encapsulation in polyvinyl acetate.	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[58]

Таблица 2
Table 2

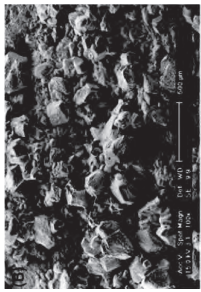
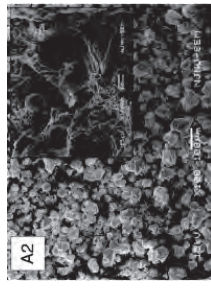
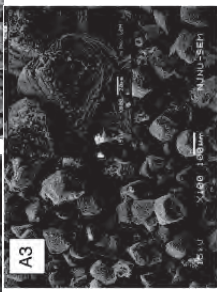
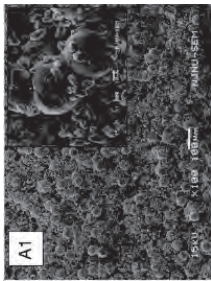
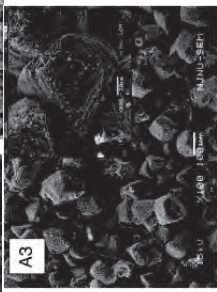
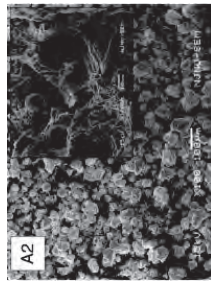
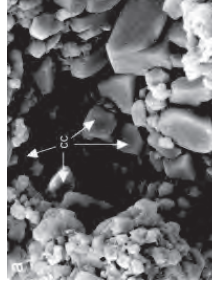
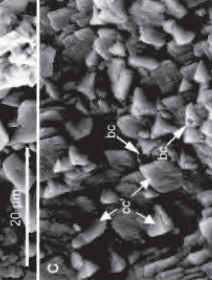
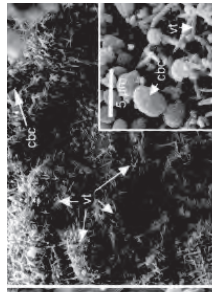
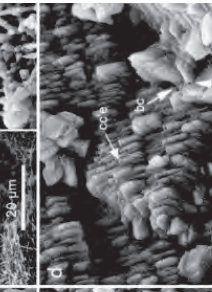
Морфология кристаллов и сростков карбонатов кальция, сформированных при локальной обработке свежеприготовленных или эксплуатируемых бетонных изделий растворами, содержащими бактериальный агент/агенты и прекурсоры биоминерализации
Morphology of crystals and clusters of calcium carbonates formed during local treatment of freshly prepared or operated concrete products with mortars containing bacterial agent/agents and biomineralization precursors

№ No	Бактериальный агент/агенты (концентрация) Bacterial agent/agents (concentration)	Прекурсоры Precursors	Морфология новообразований и полиморфная модификация CaCO ₃ Neoplasm morphology and polymorphic modification of CaCO ₃	СЭМ-изображения новообразований SEM images of neoplasms	Источник Source
1	2	3	4	5	6
1. Поверхностная обработка бетонных изделий 1. Surface treatment of concrete products					
<i>а) распыление раствора с бактериальным инокулятом и прекурсорами на область трещин деформированного бетонного образца</i> <i>a) spraying the solution with bacterial inoculum and precursors onto the crack area of the deformed concrete sample</i>					
57	<i>Vacillus sphaericus</i> (10 ⁶ клеток/мл) (10 ⁶ cells/ml)	3 г/л питательного бульона + 0,5 М Ca(NO ₃) ₂ + 0,25 М (NH ₂) ₂ CO 3 г/л бульон + 0,5 М Ca(NO ₃) ₂ + 0,25 М (NH ₂) ₂ CO	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[57]
<i>б) нанесение раствора с бактериальным инокулятом и прекурсорами на поверхность образцов сплошным покрытием</i> <i>b) application of solution with bacterial inoculum and precursors on the surface of samples by intact coating</i>					
58	<i>Vacillus pseudo-firmus</i> (5,10 ⁹ бактерий/мл); 1,10 ¹⁰ бактерий/мл) (5,10 ⁹ bacteria/ml; 1,10 ¹⁰ bacteria/ml)	75 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 20 г/л C ₁₂ H ₂₂ CaO ₁₄ + 47 г/л CaN ₂ O ₆ + 3 г/л дрожжевого экстракта 75 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 20 г/л C ₁₂ H ₂₂ CaO ₁₄ + 47 г/л CaN ₂ O ₆ + 3 г/л yeast extract	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[59]
59	<i>Vacillus sphaericus</i> (1,8×10 ¹² клеток/мл) (1,8×10 ¹² cells/ml)	3 г/л питательный бульон + 2,12 г/л NaHCO ₃ + 10 г/л (NH ₂) ₂ CO + 0,375 М CaCl ₂ на 2,7 мл питательного бульона 3 г/л бульон + 2,12 г/л NaHCO ₃ + 10 г/л (NH ₂) ₂ CO + 0,375 М CaCl ₂ per 2,7 ml broth	Кристаллы кальцита и ватерита Calcite and waterite crystals		[60]

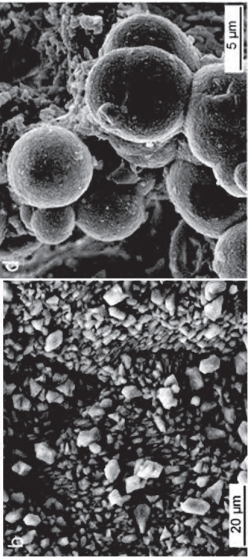

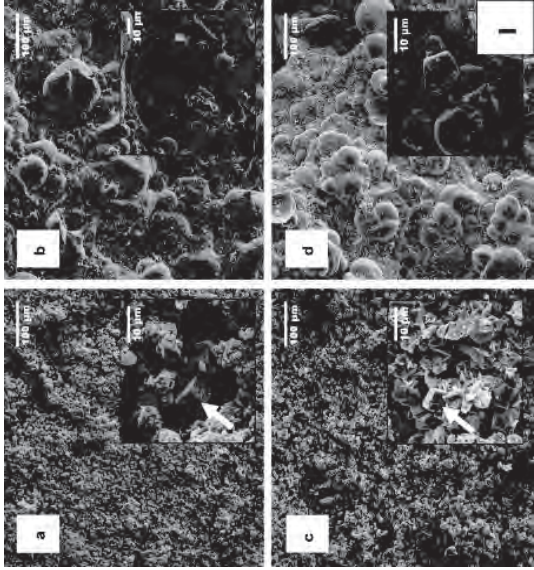
Продолжение табл. 2
Table 2 continued

1	2	3	4	5	6
60	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (10 ⁷ клеток/мл) (10 ⁷ cells/ml)	5 г/л пептона - 3 г/л экстракта говядины + 20 г/л (NH ₂) ₂ CO + 120 г/л Ca(NO ₃) ₂ •4H ₂ O 5 g/l peptone + 3 g/l beef extract + 20 g/l (NH ₂) ₂ CO + 120 g/l Ca(NO ₃) ₂ •4H ₂ O	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals		[61]
61	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	0,5 М CaCl ₂ + 0,5 М (NH ₂) ₂ CO	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[62]
62	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (8,8×10 ⁷ КОЕ/мл) (8.8×10 ⁷ CFU/ml)	4 г/л питательного бульона + 10 г/л NH ₄ Cl + 2,15 г/л NaHCO ₃ + 20 г/л (NH ₂) ₂ CO 4 g/l broth + 10 g/l NH ₄ Cl + 2.15 g/l NaHCO ₃ + 20 g/l (NH ₂) ₂ CO	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[63]
2. Погружение изделия в раствор бактериального инокулята и прекурсоров 2. Dipping of the product in a solution of bacterial inoculum and precursors					
<i>a) частичное погружение изделия</i> <i>a) partial dipping of the product</i>					
63	<i>Bacillus pseudofirmus</i> (10 ⁹ бактерий/мл) (10 ⁹ bacteria/ml)	3 г/л дрожжевого экстракта + 75 г/л 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 32,8 г/л CaN ₂ O ₆ 3 g/l yeast extract + 75 g/l 2(C ₃ H ₅ O ₃)•Ca + 32.8 g/l CaN ₂ O ₆	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[64]

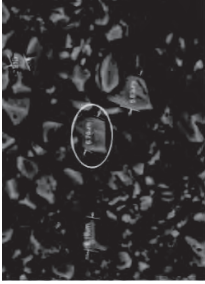

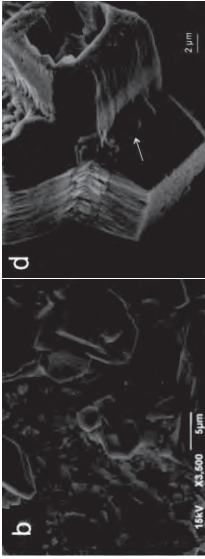

Продолжение табл. 2
Table 2 continued

1	2	3	4	5	6
64	<i>Bacillus sphaericus</i> (10^7 клетки/мл) (10^7 cells/ml)	1% D-глюкоза + 0,25% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 0,4% дрожжевого экстракта 1% D-glucose + 0.25% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 0.4 % yeast extract	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhomboidal calcite crystals	  	[65]
65	<i>Bacillus pasteurii</i>	3 г/л экстракта говядины + 5 г/л пептона + 20 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 0,3 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 3 g/l beef extract + 5 g/l peptone + 20 g/l $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 0.3 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	A1, A2 – сферические кристаллы ватерита; A3 – ромбоэдрические кристаллы кальцита A1, A2 – Spherical waterite crystals; A3 – Rhomboidal calcite crystals	  	[66]
66	<i>Mucosoccus xanthus</i> (2×10^9 клеток/мл) (2×10^9 cells/ml)	1% Bacto Casitone + 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0,2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 1% Bacto Casitone + 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhomboidal calcite crystals	   	[67]


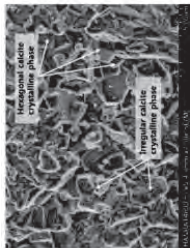
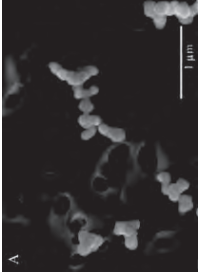
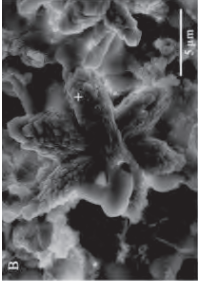
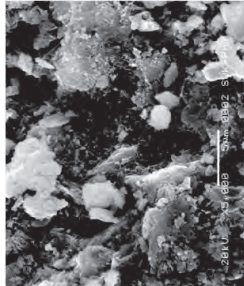
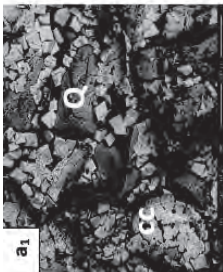
Продолжение табл. 2
Table 2 continued

1	2	3	4	5	6
67	<i>Mucosoccus xanthus</i>	1% Vacto Casitone + 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0,2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 1% Vacto Casitone + 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0,2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	b – ромбоэдрические кристаллы кальцита, d – сферические кристаллы ватерита b – Rhombohedral calcite crystals, d – Spherical waterite crystals		[68]
68	<i>Brevundimonas diminuta</i>	1% Vacto Casitone + 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0,2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Сферические кристаллы ватерита Spherical waterite crystals		[68]
69	<i>Bacillus sphaericus</i>	2 г/л порошка питательного бульона + 10 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 10 г/л SLM 1228 2 g/l broth powder + 10 g/l $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 10 g/l SLM 1228	a, c, d – ромбоэдрические кристаллы кальцита b – сферические кристаллы ватерита a, c, d – Rhombohedral calcite crystals b – Spherical waterite crystals		[69]

Продолжение табл. 2
Table 2 continued

1	2	3	4	5	6
70	<i>Bacillus megatherium</i> ; <i>Lysinibacillus fusiformis</i> ($1,1 \times 10^5$ клеток/мл) ($1,1 \times 10^5$ cells/ml)	1) 20 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 0,26 г/л питательного бульона + 10 г/л CaCl_2 + 5 г/л NaCl 2) 10 г/л дрожжевого экстракта + 20 г/л пептона + 20 г/л глюкозы + 20 г/л агара + 10 г/л CaO 1) 20 g/l $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 0.26 g/l broth + 10 g/l CaCl_2 + 5 g/l NaCl 2) 10 g/l yeast extract + 20 g/l peptone + 20 g/l glucose + 20 g/l agar + 10 g/l CaO	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[70]
71	<i>Bacillus sphaericus</i> (10^8 клеток/мл) (10^8 cells/ml)	12 г/л $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 47 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 5 г/л дрожжевого экстракта 12 g/l $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 47 g/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 5 g/l yeast extract	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[71]
72	<i>Synechocystis</i> sp.; <i>Synechococcus</i> sp. (10^7 клеток/мл) (10^7 cells/ml)	2 мМ NaHCO_3 + 4,2 мМ CaCl_2 2 mM NaHCO_3 + 4.2 mM CaCl_2	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[72]
б) полное погружение изделия b) complete dipping of the product					
73	<i>Bacillus subtilis</i> (10^7 клеток/мл) (10^7 cells/ml)	0,4 % дрожжевого экстракта + 0,5 % глюкозы + 0,25 % $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 0.4 % yeast extract + 0.5 % glucose + 0.25 % $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Кристаллы кальцита и ватерита Calcite and waterite crystals		[73]

Продолжение табл. 2
Table 2 continued

1	2	3	4	5	6
74	Sporosarcina pasteurii; Bacillus thuringiensis	30 г/л TSB + 2% (NH ₂) ₂ CO 30 g/l TSB + 2% (NH ₂) ₂ CO	Ромбоэдрические кристаллы кальцита Rhombohedral calcite crystals	 	[74]
75	Synechococcus (1,5×10 ⁸ клеток/мл) (1.5×10 ⁸ cells/ml) <u>Примечание:</u> Бактерии Synechococcus способны выживать при pH=11,7 <u>Note:</u> Synechococcus bacteria are able to survive at pH=11.7	5 мл CaCl ₂ 5 ml CaCl ₂ <u>Примечание:</u> Бактериальный инокулят и прекурсор добавлялись в суспензию из измельченного цементного камня. <u>Note:</u> Bacterial inoculum and precursor were added to the ground cement stone suspension.	А – сферический вагерит; В – ромбоэдрический кальцит А – Spherical waterite; В – Rhombohedral calcite	 	[75]
3. Селективное цементование (инъекционное введение бактериальных цементующих растворов в трещины бетонных изделий) 3. Selective cementation (injection of bacterial cementing solutions into concrete cracks)					
76	Bacillus sphaericus (10 ⁵ клеток/мл) (10 ⁵ cells/ml)	13 г/л питательного бульона + (NH ₂) ₂ CO 13 g/l broth + (NH ₂) ₂ CO	Кристаллы карбоната кальция Calcium carbonate crystals		[76]
77	Bacillus pasteurii (1 OD)	1 М (NH ₂) ₂ CO + 1 М CaCl ₂	Кристаллы кальцита Calcite crystals		[77]

Вне зависимости от способа введения бактериальных культур и прекурсоров цементный (бетонный) раствор и цементный (бетонный) камень по определению содержат соединения кальция (клинкерные минералы и продукты их гидратации – гидросиликаты кальция). Помимо этого, в них может содержаться карбонатный наполнитель (мел, известняк, мрамор), т. е. присутствует реликтовый кальцит. В случае эксплуатируемых изделий – в процессе взаимодействия портландита с углекислым газом – в них образуется кальцит (он будет являться первичным). При локальной обработке (цементации) эксплуатируемых изделий формируемые путем биоминерализации кристаллы карбоната кальция будут вторичными.

В процессе гидратации цемента увеличивается рН-среды, поэтому при введении бактериальных культур в состав бетонной смеси происходит спорообразование микроорганизмов. После завершения гидратации щелочность среды снижается и при наличии достаточной концентрации питательных элементов, кальцийсодержащих прекурсоров и мочевины бактерии активизируют ферментативную активность с последующим формированием кристаллов карбоната кальция. При таких условиях роста карбонатов довольно сложно разделять их на первичные и вторичные.

Поэтому при введении в бетонную смесь, как и при локальной обработке свежеприготовленных бетонных изделий, с большей долей вероятности биоиндуцированные кристаллы карбонатов будут первичными либо формирующимися одновременно с кальцитом цементной матрицы. Ввиду того, что сведения по первичности либо вторичности биоиндуцированных карбонатов в статьях обычно не приводятся, статистический анализ по данному критерию в рамках представленной работы не проводили.

Результаты и их обсуждение

Полиморфный состав образующихся карбонатов кальция

Многочисленные исследования карбонатной биоминерализации в модельных системах (без взаимодействия бактерий и прекурсоров с цементными композитами) показывают, что определяющее влияние на формирование той или иной полиморфной модификации в процессе бактериального кристал-

microorganisms. After hydration is completed, the alkalinity of the medium decreases and, if there is a sufficient concentration of nutrients, calcium precursors and urea, bacteria activate enzymatic activity with the subsequent formation of calcium carbonate crystals. Under such conditions of carbonate growth, it is quite difficult to divide them into primary and secondary ones.

Therefore, when introduced into the concrete mixture, similar to the local treatment of freshly prepared concrete products, it is more likely that the bioinduced carbonate crystals will be primary or forming simultaneously with the calcite of the cement matrix. In view of the fact that information on the primary or secondary nature of bioinduced carbonates is usually not given in the articles, the statistical analysis on this criterion was not carried out as part of the proposed study.

Results and discussion

Polymorphic composition of calcium carbonates

Numerous studies of carbonate biomineralization in model systems (without the interaction of bacteria and precursors with cement composites) show that the genus specificity of the bacteria strain [9, 15, 35, 36] has a decisive effect on the formation of any polymorphic modification in the process of bacterial crystallogenesis of calcium carbonate. However, in the works on the material science, the identification of polymorphic modifica-

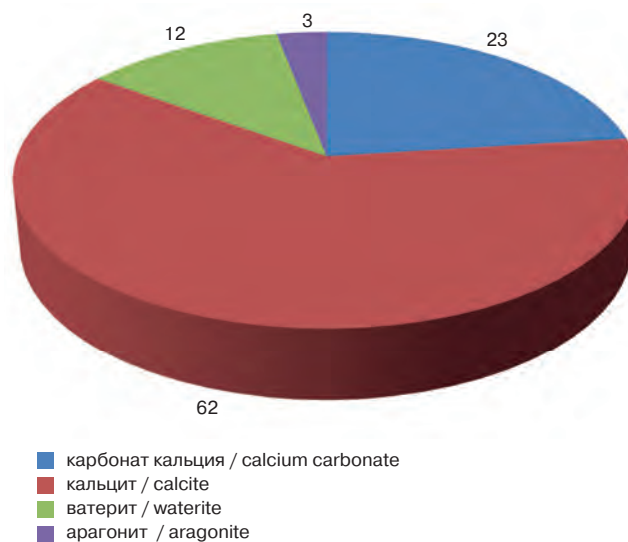


Рис. 1. Частота встречаемости в статьях различных карбонатов кальция (%)

Fig. 1. Frequency of different calcium carbonates referred to in articles (%)

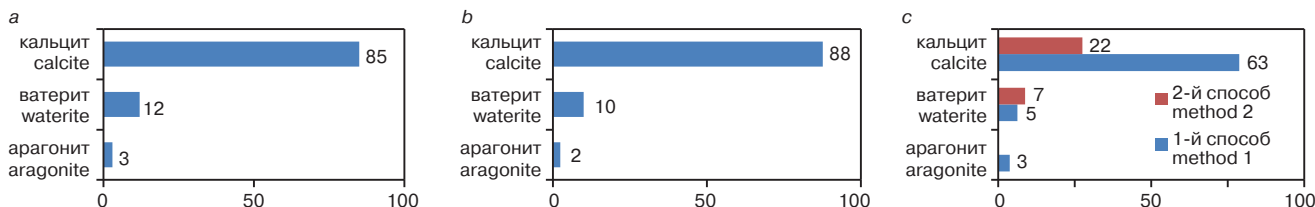


Рис. 2. Частота встречаемости в статьях различных полиморфных модификаций карбоната кальция (%) в зависимости от: а – вида применяемых бактерий; б – прекурсоров; с – способа их введения (данные по карбонатам кальция и кальциту суммированы)

Fig. 2. Frequency of various polymorphic modifications of calcium carbonate (%) referred to in articles depending on: a – species of used bacteria; b – precursors; c – method of their introduction (data on calcium carbonates and calcite are summarized)

логенеза карбоната кальция оказывает родовая принадлежность штамма бактерий [9, 15, 35, 36]. Однако в работах материаловедческого профиля идентификация полиморфной модификации затрудняется исходной полиминеральностью цементной системы, в том числе присутствием в цементах реликтовых и первичных кристаллов кальцита и поэтому ей часто не уделяется должного внимания. Как правило, речь идет просто о карбонатах кальция (подразумевается кальцит, который наиболее часто встречается, как в природе, так и при биоминерализации строительных материалов) [66, 68]). Арагонит и ватерит авторы публикаций отмечают значительно реже (рис. 1).

Анализ частоты упоминания различных полиморфных модификаций в зависимости от вида бактерий, прекурсоров, используемого способа биоминерализации строительных материалов показал абсолютное доминирование кальцита по всем оцениваемым факторам (рис. 2).

Морфология образующихся карбонатов кальция

Частота встречаемости кристаллов

и сростков карбонатов кальция различного облика

Морфология кристаллов в первую очередь определяется классом симметрии, но зависит и от условий кристаллизации. Так, для тригонального **кальцита** (класс симметрии $3m$) – самого распространенного биоминерала – наиболее характерны ромбоэдрические кристаллы. Однако ввиду неконтролируемой кристаллизации, высокой скорости роста, пересыщения раствора, расщепления и двойникования формируются гантелеобразные, псевдокубические, глобулярные и другие формы. Довольно часто авторы указывают на игольчатые образования и сферические формы кальцита. При этом необходимо отметить, что игольчатые кристаллы и их сростки характерны для ромбического **арагонита** (класс симметрии mmm), а сферические глобулы, которые обычно состоят из более мелких кристалликов, характерны для гексагонального **ватерита** (класс симметрии $6/mmm$).

Кальцит. Без учета полиморфной модификации частота встречаемости карбонатов кальция различного облика повышается следующим образом: призматические – пластинчатые – сферические – псевдокубические – ромбоэдрические (рис. 3, *a*). В случае кальцита эта последовательность незначительно меняется: псевдокубические/пластинчатые – гантелеобразные – игольчатые/сферические – ромбоэдрические (рис. 3, *b*).

Доминирующей формой биогенных образований являются характерные для кальцита ромбоэдрические кристаллы с четко различимыми гранями (рис. 4).

Скульптура граней (морфология поверхности) ромбоэдрических кристаллов может существенно различаться. Для кристаллов, сформированных при участии бактерий *Bacillus alkalinitrilicus*, *Bacillus*

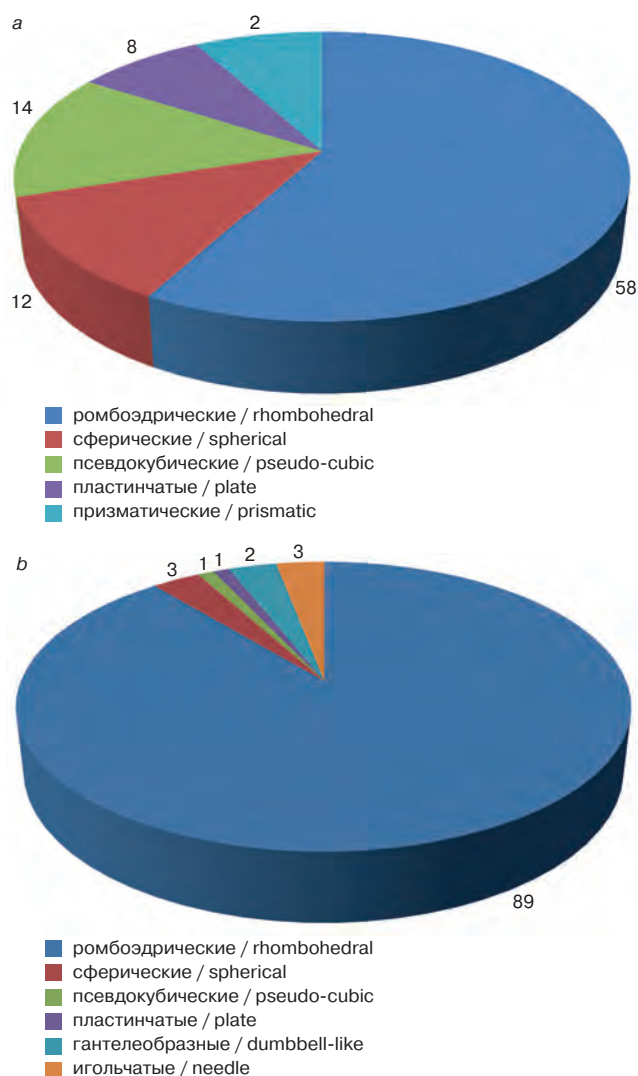


Рис. 3. Частота встречаемости в статьях карбонатов кальция различного облика (%): *a* – полиморфная модификация не идентифицирована; *b* – кальцит

Fig. 3. Frequency of occurrence of calcium carbonates of various appearance (%): *a* – polymorphic modification is not identified; *b* – calcite

tion is hindered by the initial polyminerality of the cement system, including the presence of relict and primary calcite crystals in the cements and therefore, it is often not given due attention. As a rule, the issue simply refers to calcium carbonates (considering calcite, which is most common both in nature and in the biomineralization of construction materials) [66, 68]. The authors of publications note aragonite and waterite much less often (Fig. 1).

The frequency analysis referring to various polymorphic modifications depending on the species of bacteria, precursors, and the method of biomineralization of construction materials showed the absolute dominance of calcite for all the factors assessed (Fig. 2).

Morphology of formed calcium carbonates

Frequency of crystals and clusters of calcium carbonates of different appearance

Crystal morphology is primarily determined by the class of symmetry, but also depends on crystalli-

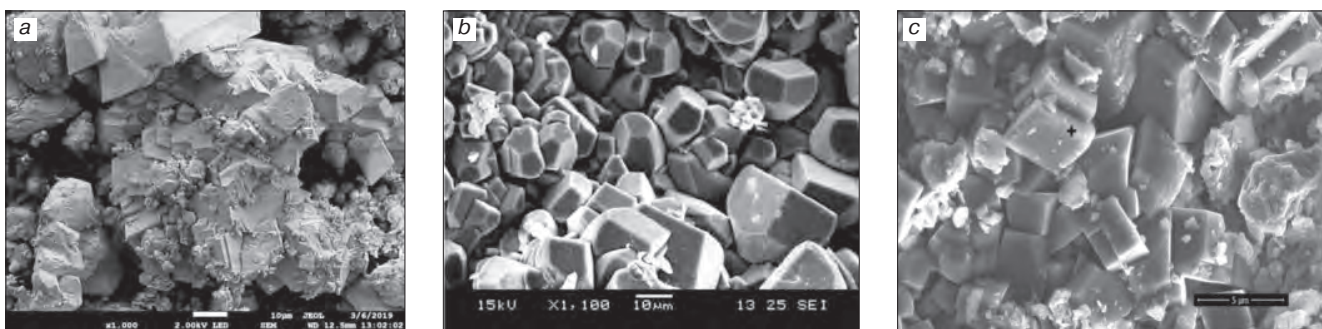


Рис. 4. Кристаллы кальцита, образовавшиеся под действием бактерий (слева направо): а – *Bacillus pasteurii* [17]; б – *Bacillus sphaericus* [39]; с – *Sporosarcina pasteurii* [61]

Fig. 4. Calcite crystals formed by bacteria (from left to right): a – *Bacillus pasteurii* [17]; b – *Bacillus sphaericus* [39]; c – *Sporosarcina pasteurii* [61]

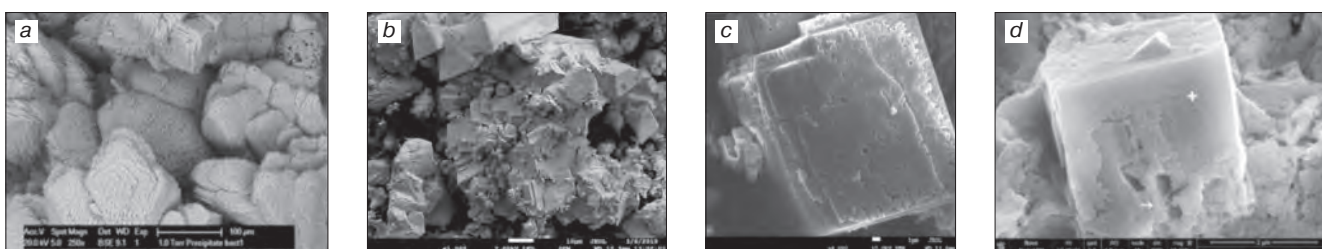


Рис. 5. Скульптура граней ромбоэдрических кристаллов кальцита, образовавшихся под действием бактерий (слева направо): а – *Bacillus alkalinitrilicus* [36]; б – *Bacillus pasteurii* [17]; с – *Bacillus cohnii* [42], d – *Sporosarcina pasteurii* [46]

Fig. 5. Sculpture of the faces of rhombohedral calcite crystals formed by bacteria (from left to right): a – *Bacillus alkalinitrilicus* [36]; b – *Bacillus pasteurii* [17]; c – *Bacillus cohnii* [42]; d – *Sporosarcina pasteurii* [46]

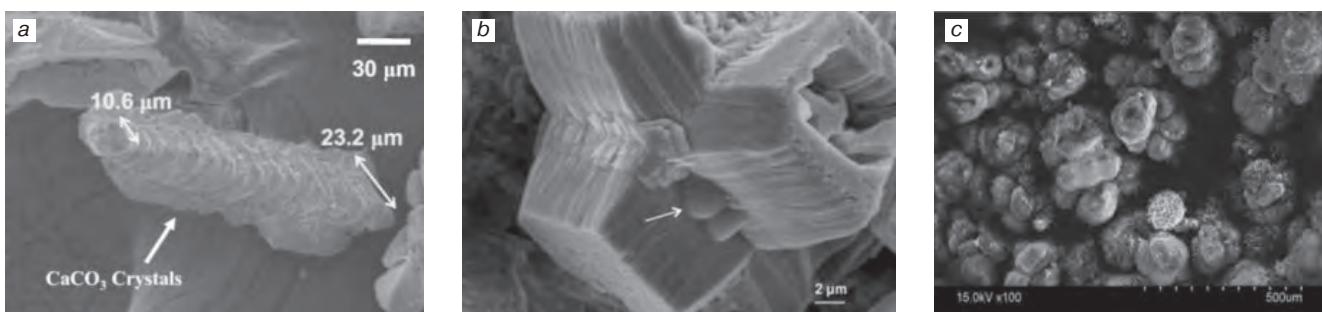


Рис. 6. Морфология сростков кристаллов кальцита, сформированных в результате воздействия бактерий: а – *Bacillus cohnii* [35]; б – *Synechococcus* sp. [72]; с – *Deinococcus radiodurans* [20]

Fig. 6. Morphology of calcite crystal clusters formed by bacteria: a – *Bacillus cohnii* [35]; b – *Synechococcus* sp. [72]; c – *Deinococcus radiodurans* [20]

pasteurii, *Bacillus cohnii* и *Sporosarcina pasteurii*, характерны многоуровневые шагреневые поверхности с множеством огранных наростов (рис. 5).

В отдельных работах указывается на возможность формирования сростков кристаллов кальцита различного облика со следами расщепления (рис. 6, 7): призматических – вытянутых в одной плоскости с характерным грубым рельефом (рис. 6, а, б); гантелевидных (рис. 6, с) и псевдокубических из пластинчатых кристаллов (рис. 7).

Арагонит. Обычно образуется в виде игольчатых кристаллов и их агрегатов (рис. 8).

Ватерит. Формируется в виде высокопористых сферических образований микронных и субмикронных размеров с шероховатой поверхностью (рис. 9) и, являясь метастабильной формой, путем перекристаллизации трансформируется в кальцит [5, 6, 15].

So for trigonal **calcite** (symmetry class $3m$) – the most common biomineral – rhombohedral crystals are most typical. However, dumbbell-like, pseudo-cubic, globular, and other forms of crystals are formed due to uncontrolled crystallization, high growth rate, solution supersaturation, cleavage and twinning. Quite often, the authors point to needle formations and spherical forms of calcite. At the same time, it should be noted that needle crystals and their clusters are characteristic of rhombic **aragonite** (symmetry class mmm), and spherical globules, which usually consist of smaller crystals, are characteristic of hexagonal **waterite** (symmetry class $6/mmm$).

Calcite. Excluding polymorphic modification, the frequency of occurrence of calcium carbonates of various appearance increases as follows: prismatic – plate – spherical – pseudo-cubic – rhombohedral (Fig. 3, a). In

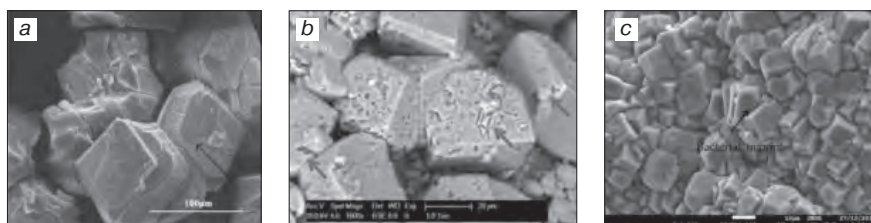


Рис. 7. Морфология псевдокубических сростков кристаллов кальцита, сформированных под действием бактерий: а – *Bacillus sphaericus* [37]; б – *Bacillus sp* [44]; в – *Bacillus sphaericus* [49]

Fig. 7. Morphology of pseudo-cubic clusters of calcite crystals formed by bacteria: а – *Bacillus sphaericus* [37]; б – *Bacillus sp* [44]; в – *Bacillus sphaericus* [49]

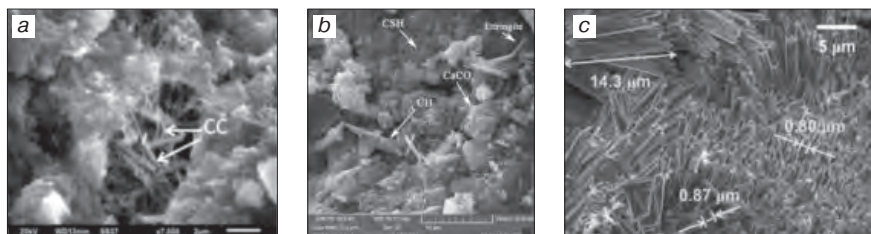


Рис. 8. Игольчатые кристаллы арагонита и их сростки, образовавшиеся под действием бактерий (слева направо): а – *Bacillus sp*. [9]; б – *Bacillus subtilis* [45]; в – *Bacillus cohnii* [35]

Fig. 8. Needle crystals of aragonite and their clusters formed by bacteria (from left to right): а – *Bacillus sp*. [9]; б – *Bacillus subtilis* [45]; в – *Bacillus cohnii* [35]

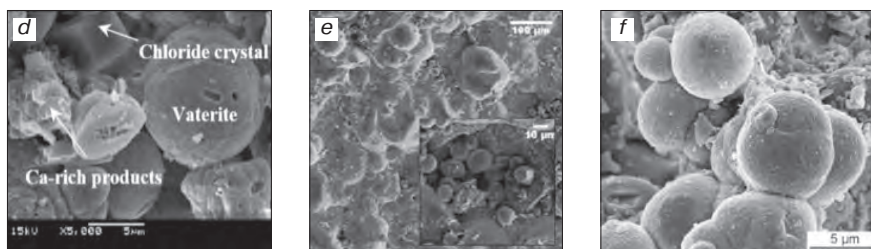
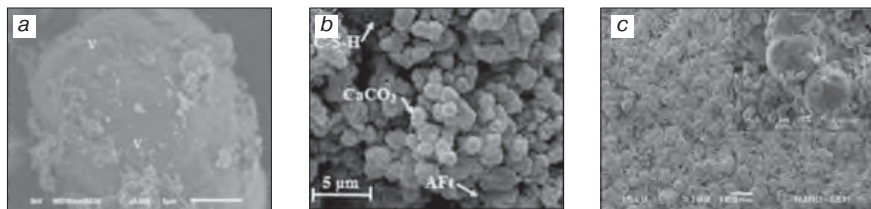


Рис. 9. Морфология кристаллических образований ватерита, сформированных под действием различных бактерий (слева направо): а – *Sporosarcina pasteurii* [6]; б – *Bacillus subtilis* [27]; в – *Bacillus pasteurii* [66]; д – *Bacillus sphaericus* [60]; е – *Bacillus sphaericus* [69]; ф – *Myxococcus xanthus* [68]

Fig. 9. Morphology of crystal formations of waterite formed by various bacteria (from left to right): а – *Sporosarcina pasteurii* [6]; б – *Bacillus subtilis* [27]; в – *Bacillus pasteurii* [66]; д – *Bacillus sphaericus* [60]; е – *Bacillus sphaericus* [69]; ф – *Myxococcus xanthus* [68]

Влияние родового состава бактерий

Выполненный ранее авторами анализ публикации по родовой принадлежности бактерий [79], используемых в процессах биокarbonизации, показал, что наиболее часто для получения карбонатов кальция используются бактерии рода *Bacillus* (14 видов), которые обладают максимальной продуцирующей способностью и формируют наибольшее разнообразие морфологических форм кристаллов. Результаты ранжирования по морфологии кристаллов и сростков кальцита под действием данного рода бактерий в порядке увеличения можно представить следующим образом: игольчатые/гантелеобразные – пластинчатые – псевдокубические – сферические – ромбоэдрические (рис. 10).

the case of calcite, this sequence varies slightly: pseudo-cubic / plate – dumbbell-like – needle / spherical – rhombohedral (Fig. 3, b).

The dominant form of biogenic formations is calcite-specific rhombohedral crystals with distinct faces (Fig. 4).

The sculpture (surface morphology) of rhombohedral crystal faces can differ significantly from each other. Crystals formed by *Bacillus alkalinitricus*, *Bacillus pasteurii*, *Bacillus cohnii* u *Sporosarcina pasteurii* are characterized by multilevel shagreen surfaces with many edged clusters (Fig. 5).

Some works indicate the possibility of forming clusters of calcite crystals of different appearance with traces of cleavage (Fig. 6, 7): prismatic – elongated in one plane with a characteristic coarse topography (Fig. 6, a, b); dumbbell-like (Fig. 6, c) and pseudo-cubic from plate crystals (Fig. 7).

Aragonite. It is usually formed as needle crystals and their aggregates (Fig. 8).

Waterite. It is formed as porous spherical formations of micron and submicron dimensions with a rough surface (Fig. 9) and, being a metastable form, is transformed into calcite by recrystallization [5, 6, 15].

Effects of the generic composition of bacteria

The analysis of earlier publications on the genus specificity of bacteria [79] used in biocarbonization processes showed that *Bacillus* bacilli (14 species) are most often used for the production of calcium carbonates, which have the maximum producing ability and form the largest variety of morphological forms of crystals. The results of the ranking according to the morphology of crystal and calcite clusters under the action of these bacteria in an increasing order may be represented as follows: needle / dumbbell – plate – pseudo-cubic – spherical – rhombohedral (Fig. 10).

A number of papers showed that such bacteria as *Bacillus sp*. [9], *Bacillus cohnii* [35] may cause the deposition of aragonite needle crystals (Fig. 12, a), while the microorganisms of *Synechococcus* [75], *Sporosarcina* [5, 6], *Lysinibacillus* [15], *Bacillus* [27, 55, 60, 66, 69, 73], *Myxococcus* [15] – stimulate the deposition of spherical forms of waterite (Fig. 12, b).

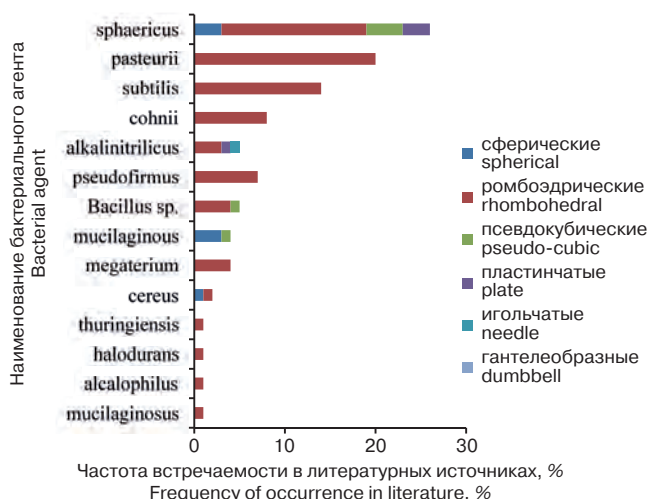


Рис. 10. Частота образования кристаллов и сростков кальцита различной морфологии (%) под действием бактерий рода *Bacillus*
 Fig. 10. Frequency of calcite crystals and their clusters of different morphology (%) formed by *Bacillus* bacteria

Доля бактерий рода *Bacillus* составляет 72,5%, оставшиеся 28,5% приходятся на девять видов бактерий (рис. 11).

В ряде работ показано, что такие бактерии, как *Bacillus sp.* [9], *Bacillus cohnii* [35], могут вызывать осаждение игольчатых кристаллов арагонита (рис. 12, a), а микроорганизмы рода *Synechococcus* [75], *Sporosarcina* [5, 6], *Lysinibacillus* [15], *Bacillus* [27, 55, 60, 66, 69, 73], *Мухосoccus* [68] – стимулировать осаждение сферических форм ватерита (рис. 12, b).

Таким образом, в зависимости от родовой принадлежности по повышению частоты упоминания бактерии, продуцирующие кальцит, как наиболее распространенную полиморфную модификацию, располагаются в следующей последовательности: *Lysinibacillus*/*Diaphorobacter*/*Pseudomonas* – *Synechocystis* – *Micrococcus* – *Deinococcus* – *Synechococcus* – *Sporosarcina* – *Bacillus*.

Влияние прекурсоров биоминерализации

Морфология анализируемых кристаллов также зависит от состава прекурсоров, стимулирующих процесс карбонатной биоминерализации. Анализ 25 видов прекурсоров, используемых в биотехнологиях, применяемых как в виде отдельных веществ, так и в сочетании друг с другом, показал, что чаще всего используется CaCl_2 . На втором месте по частоте применения – мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, являющаяся активатором ферментативной активности бактериальных культур. Чаще всего при введении хлорида кальция и мочевины формируются ромбоэдрические кристаллы кальцита, а также сферические сростки из пластинчатых кри-

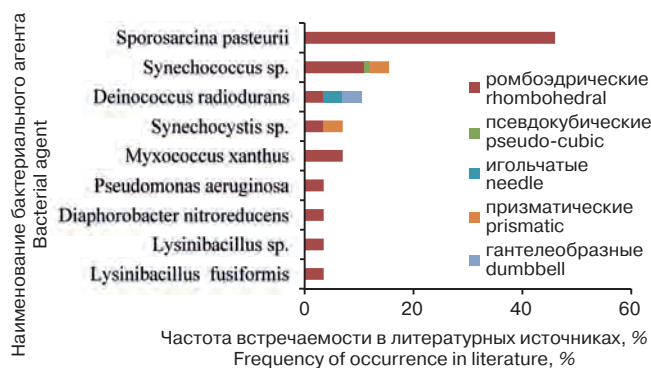


Рис. 11. Частота образования кристаллов кальцита и их сростков различной морфологии (%) под действием бактерий (за исключением бактерий рода *Bacillus*)
 Fig. 11. Frequency of calcite crystals and their clusters of various morphology (%) formed by bacteria (except for *Bacillus* bacteria)

Thus, depending on genus specificity and in terms of the frequency of occurrence the bacteria producing calcite as the most widespread polymorphic modification may be arranged in the following sequence: *Lysinibacillus*/*Diaphorobacter*/*Pseudomonas* – *Synechocystis* – *Micrococcus* – *Deinococcus* – *Synechococcus* – *Sporosarcina* – *Bacillus*.

Effects of biomineralization precursors

The morphology of the analyzed crystals also depends on the composition of the precursors that stimulate the carbonate biomineralization process. The analysis of 25 types of precursors used in biotechnology both as single substances and in combination showed that CaCl_2 is most commonly used. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ urea being the activator of enzymatic activity of bacterial cultures holds the second place. Most often, when calcium chloride and urea are introduced, rhombohedral calcite crystals are formed, as well as spherical clusters of plate calcite crystals (Fig. 13). Pseudo-cubic and spherical clusters crystallize most often when CaCl_2 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , FeSO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4 , $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\cdot\text{Ca}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ are added both in single-component use and in combination with each

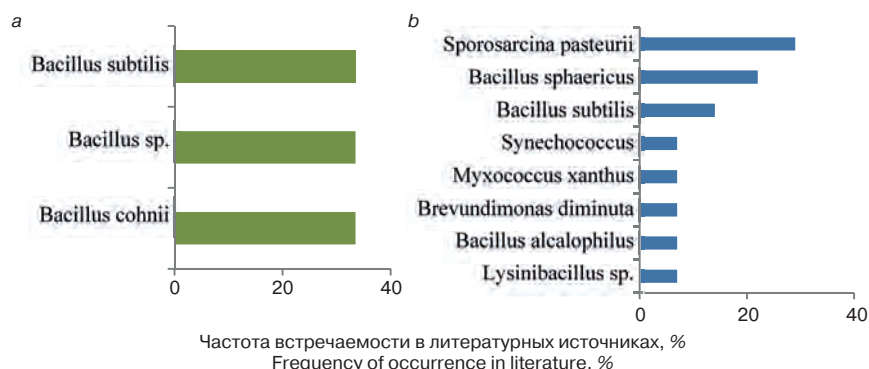


Рис. 12. Частота образования кристаллов карбонатов кальция и их сростков различной морфологии под действием бактерий (%): а – арагонита; б – ватерита
 Fig. 12. Frequency of calcium carbonate crystals and their clusters of different morphology formed by bacteria (%): а – aragonite; б – waterite

сталлов кальцита (рис. 13). Псевдокубические и сферические сростки кристаллизуются чаще всего при добавлении CaCl_2 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , FeSO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4 , $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\cdot\text{Ca}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, как при однокомпонентном использовании, так и в сочетании друг с другом. При введении CaCl_2 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, NaCl , $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\cdot\text{Ca}$ в бактериальную инокулят могут также формироваться кристаллы арагонита игольчатой формы. CaCl_2 , NaCl и $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\cdot\text{Ca}$, NaHCO_3 способствуют зарождению и росту призматических кристаллов и гантелеобразных сростков кальцита. Сгруппированные по применяемым прекурсорам морфологические формы кристаллических новообразований проранжированы в порядке увеличения частоты упоминания в следующей последовательности: гантелеобразная/призматическая – игольчатая – кубическая/пластинчатая – сферическая – ромбоэдрическая.

Влияние способа введения бактериальных культур и прекурсоров

Преобладание кристаллов кальцита ромбоэдрической формы отмечается при всех способах введения бактериальных культур и прекурсоров (рис. 14, а, б; табл. 1 и 2 соответственно).

Если учесть и родовую принадлежность бактерий, применяемые прекурсоры и способ введения бактериальных культур и прекурсоров, частота встречаемости кристаллов карбонатов и их сростков в цементной системе увеличивается следующим образом: гантелеобразная/пластинчатая – игольчатая/призматическая – псевдокубическая/пластинчатая – сферическая – ромбоэдрическая.

Сравнение морфологии кристаллов и карбонатов кальция и их сростков, образовавшихся при различных способах введения инициаторов биокристаллизации (табл. 1 и 2), показывает, что при введении бактерий и прекурсоров в состав растворной смеси по сравнению с локальной обработкой чаще наблюдаются новообразования неправильной и глобулярной формы [16, 28, 20, 61, 77]. Это может свидетельствовать в том числе об аморфности частиц, а также о высокой скорости кристаллизации. При локальной обработке (табл. 2) готовых (в заводских условиях) или эксплуатируемых (например, при ремонте либо реставрационных работах) бетонных изделий растворами, содержащими бактериальный агент и прекурсоры, на поверхности образцов чаще наблюдаются ромбоэдрические кристаллы кальцита, т. е. идиоморфные кристаллические образования [61, 67, 77], принимающие своиственные им кристаллографические очертания, и их агрегаты. При этом новообразования с хорошей огранкой наблюдаются и в поровом пространстве, как при введении инициаторов биокарбонатов в со-

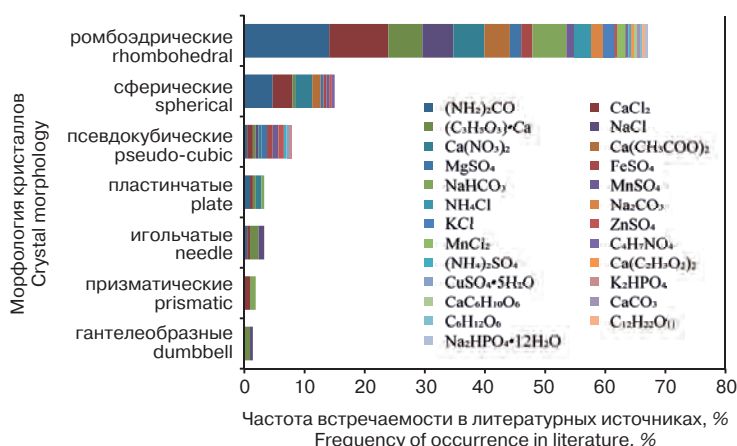


Рис. 13. Влияние прекурсоров бактериальной биоминерализации в среде цементного камня на морфологию кристаллов карбонатов кальция и их сростков (%)

Fig. 13. Effect of bacterial biomineralization precursors in cement stone medium on the morphology of calcium carbonate crystals and their clusters (%)

other. Needle-shaped aragonite crystals may also be formed when CaCl_2 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, NaCl , $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\cdot\text{Ca}$ are added to the bacterial inoculum. CaCl_2 , NaCl and $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\cdot\text{Ca}$, NaHCO_3 promote the emergence and growth of prismatic crystals and dumbbell-like calcite clusters. Morphological forms of crystalline neoplasms grouped by the used precursors are arranged in the increasing order of the frequency of occurrence in the following sequence: dumbbell/prismatic – needle – cubic/plate – spherical – rhombohedral.

Effects of the method of introduction of bacterial cultures and precursors

The predominance of rhombohedral calcite crystals is observed in all methods of introduction of bacterial cultures and precursors (Fig. 14, а, б; Tables 1 and 2, respectively).

Taking into account the generality of bacteria, the precursors and the method of introduction of bacterial cultures and precursors, the frequency of carbonate crystals and their clusters in the cement system increases as follows: dumbbell/plate – needle/prismatic – pseudo-cubic/plate – spherical – rhombohedral.

The comparison of the morphology of calcium crystals and carbonates and their clusters formed by various methods of introducing the biocrystallization initiators (Tables 1 and 2) shows that unlike local treatment when bacteria and precursors are introduced into the solution mixture, neoplasms of irregular and globular form are more common [16, 28, 20, 61, 77]. This may indicate, among other things, the amorphous nature of particles, as well as the high crystallization rate. In the local treatment (Table 2) of ready-made (under factory conditions) or used (for example, during repair or restoration) concrete products with solutions containing a bacterial agent and precursors, rhombohedral calcite crystals are more often observed on the surface of the samples, i.e. idiomorphic crystal formations [61, 67, 77] taking their characteristic crystallographic profile, and their aggregates. At the same time, neoplasms with

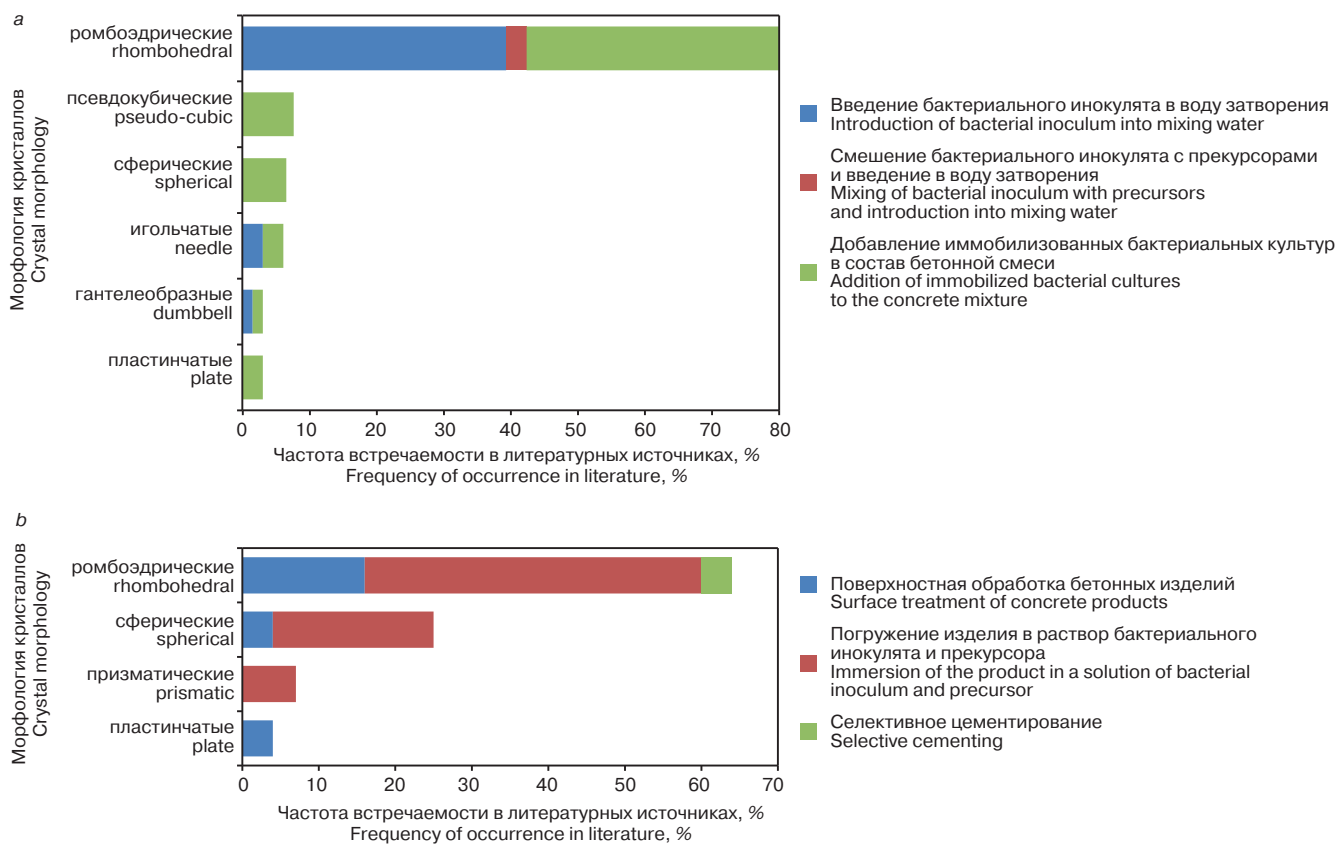


Рис. 14. Частота встречаемости кристаллов и сростков карбонатов кальция различной морфологии (%), полученных при введении прекурсоров карбонатной минерализации и бактериального агента/агентов в состав бетонной смеси (а) и при локальной обработке свежеприготовленных или эксплуатируемых бетонных изделий растворами (б)

Fig. 14. Frequency of occurrence of crystals and clusters of calcium carbonates of various morphology (%) obtained when introducing carbonate mineralization precursors and bacterial agent/agents into the concrete mixture (a) and when locally treating freshly prepared or operated concrete products with solutions (b)

став бетонной смеси, так и при локальной обработке — различной степени пропитки ими готовых изделий.

Заключение

Проведена систематизация литературных данных по полиморфизму и особенностям морфологии кристаллов и сростков карбонатов кальция, формируемых при бактериальной биоминерализации в среде цементного камня при различных биотехнологических условиях. Выявлены отличия в морфологии кристаллов и сростков карбонатов кальция, связанные с видовым составом бактерий, типом используемых прекурсоров и технологическими условиями их применения. Положено начало в создании атласа морфоструктур продуктов карбонатной биоминерализации в биотехнологиях строительного материаловедения.

Полученные результаты можно рассматривать как первые шаги к выявлению факторов управления процессами структурообразования цементных систем и созданию контролируемых технологий применения бактериальной биоминерализации для получения строительных материалов с заданными свойствами.

good faceting are also observed in the pore space both when introducing initiators of biocarbonates into the composition of the concrete mixture and during local treatment — with various coating ratio of finished products by them.

Conclusion

Literary data on polymorphism and peculiarities of morphology of calcium carbonate crystals and clusters formed during bacterial biomineralization in the medium of cement stone under various biotechnological conditions were systematized. Differences in the morphology of calcium carbonates crystals and clusters associated with the species composition of bacteria, the type of precursors used and the technological conditions for their use were revealed. The foundation for the atlas of morphostructures of carbonate biomineralization products in construction materials science biotechnologies was laid.

The obtained results may be considered as the first steps to identify the control factors of cement systems structurization and to create controlled technologies for using microbial biomineralization to obtain construction materials with specified properties.

Список литературы / References

1. Ortega-Villamagua E, Gudiño-Gomezjurado M, Palma-Cando A. Microbiologically induced carbonate precipitation in the restoration and conservation of cultural heritage materials. *Molecules*. 2020. Vol.24;25(23).5499. doi: 10.3390/molecules25235499. PMID: 33255349; PMCID: PMC7727839
2. Anbu P, Kang C.H., Shin Y.J., So J.S. Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications. *Springerplus*. 2016. 5:250. 1. doi:10.1186/s40064-016-1869-2
3. Chuo S.C., Mohamed S.F., Mohd Setapar S.H., Ahmad A., Jawaid M., Wani W.A., Yaqoob A.A., Mohamad Ibrahim M.N. Insights into the current trends in the utilization of bacteria for microbially induced calcium carbonate precipitation. *Materials (Basel)*. 2020. Vol. 13 (21):4993. doi:10.3390/ma13214993
4. Amiri A., Basaran Z. Use of corn-steep liquor as an alternative carbon source for biomineralization in cement-based materials and its impact on performance. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 165, pp. 655–662. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.070>
5. Basaran Z., Amiri A., Ersan Y., Boon N., De Belie N. Impact of air entraining admixtures on biogenic calcium carbonate precipitation and bacterial viability. *Cement and Concrete Research*. 2017. Vol. 98, pp. 44–49 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.005>
6. Nguyen T., Ghorbel E., Fares H., Cousture A. Bacterial self-healing of concrete and durability assessment. *Cement and Concrete Composites*. 2019. Vol. 104. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103340>
7. Reddy B., Revathi D. An experimental study on effect of *Bacillus sphaericus* bacteria in crack filling and strength enhancement of concrete. *Materials today proceedings*. 2019. Vol. 19. No. 2, pp. 803–809 <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.135>
8. Joshi S., Goyal S., Reddy M. Influence of nutrient components of media on structural properties of concrete during biocementation. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 158, pp. 601–613 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.055>
9. Chakraborty A., Mondal S. Bacterial concrete: A way to enhance the durability of concrete structures. *The Indian Concrete Journal*. 2017. Vol. 91, pp. 30–36.
10. Dhami N., Mukherjee A., Reddy M. Micrographical, mineralogical and nano-mechanical characterisation of microbial carbonates from urease and carbonic anhydrase producing bacteria. *Ecological Engineering*. 2016. Vol. 94, pp. 443–454. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.013>
11. Chahal N., Siddique R. Permeation properties of concrete made with fly ash and silica fume: Influence of ureolytic bacteria. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 161–174 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.023>
12. Achal V., Pan X., Özyurtb N. Improved strength and durability of fly ash-amended concrete by microbial calcite precipitation. *Ecological Engineering*. 2011. Vol. 37, pp. 554–559. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.11.009>
13. Achal V., Mukerjee A., Reddy M. Biogenic treatment improves the durability and remediates the cracks of concrete structures. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 48, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.061>
14. Siddique R., Nand V., Kadrib E., Khanc M., Singha M., Rajord A. Influence of bacteria on compressive strength and permeation properties of concrete made with cement baghouse filter dust. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 106, pp. 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.112>
15. Lva J., Ma F., Lia F., Zhanga C., Chenb J. Vaterite induced by *Lysinibacillus* sp. GW-2 strain and its stability. *Journal of Structural Biology*. 2017. Vol. 200, pp. 97–105 <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2017.09.008>
16. Perito B., Marvasi M., Barabesi C., Mastromei G., Bracci S., Vendrell M., Tiano P. *Bacillus subtilis* cell fraction (BCF) inducing calcium carbonate precipitation: Biotechnological perspectives for monumental stone reinforcement. *Journal of Cultural Heritage*. 2014. Vol. 15, pp. 345–351 <https://doi.org/10.1016/j.culher.2013.10.001>
17. Rong H., Wei G., Ma G., Zhang Y., Zheng X., Zhang L., Xu R. Influence of bacterial concentration on crack self-healing of cement-based materials. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 244 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118372>
18. Su Y., Feng J., Jin P., Qian C. Influence of bacterial self-healing agent on early age performance of cement-based materials. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 218, pp. 224–234 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.077>
19. Mondal S., Ghosh A. Investigation into the optimal bacterial concentration for compressive strength enhancement of microbial concrete. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 183, pp. 202–214 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.176>
20. Mondal S., Das P., Datta P., Ghosh A. *Deinococcus radiodurans*: A novel bacterium for crack remediation of concrete with special applicability to low-temperature conditions. *Cement and Concrete Composites*. 2020. Vol. 108 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103523>
21. Vaezia M., Zareei S., Jahadib M. Recycled microbial mortar: Effects of bacterial concentration and calcium lactate content. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 234. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117349>

22. Khaliq W., Ehsan M. Crack healing in concrete using various bio influenced self-healing techniques. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 102. Part 1, pp. 349–357 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.006>
23. Jonkers H., Thijssen A., Muyzer G., Copuroglu O., Schlangen E. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete. *Ecological Engineering*. 2010. Vol. 36, pp. 230–235 <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.12.036>
24. Priya T., Ramesh N., Agarwal A., Bhusnur S., Chaudhary K. Strength and durability characteristics of concrete made by micronized biomass silica and Bacteria-Bacillus sphaericus. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 226, pp. 827–838 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.172>
25. Zhang Z., Ding Y., Qian S. Influence of bacterial incorporation on mechanical properties of engineered cementitious composites (ECC). *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 196, pp. 195–203 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.089>
26. Jafarnia M., Saryazdi M., Moshtaghion S. Use of bacteria for repairing cracks and improving properties of concrete containing limestone powder and natural zeolite. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 242 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118059>
27. Schwantes-Cezario N., Camargo G., Couto A., Porto M., Cremasco L., Andreollo A., Toralles B. Mortars with the addition of bacterial spores: Evaluation of porosity using different test methods. *Journal of Building Engineering*. 2020. Vol. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101235>
28. Kalhori H., Bagherpour R. Application of carbonate precipitating bacteria for improving properties and repairing cracks of shotcrete. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 148, pp. 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.074>
29. Dovom H., Moghaddam A., Karrabi M. Induction of microbial carbonate precipitation as a sustainable strategy for post-improvement and remediation of cold mix asphalt. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 256. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119435>
30. Qian C., Ren L., Xue B., Cao T. Bio-mineralization on cement-based materials consuming CO₂ from atmosphere. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 106, pp. 126–132 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.105>
31. Abo-El-Enein S., Ali A., Talkhan F., Abdel-Gawwad H. Application of microbial biocementation to improve the physico-mechanical properties of cement mortar. *HBRC Journal*. 2013. Vol. 9, pp. 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2012.10.004>
32. Mondal S., Ghosh A. Spore-forming *Bacillus subtilis* vis-à-vis non-spore-forming *Deinococcus radiodurans*, a novel bacterium for self-healing of concrete structures: A comparative study. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 266. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121122
33. Nain N., Surabhi R., Yathish N., Krishnamurthy V., Deepa T., Tharannum S. Enhancement in strength parameters of concrete by application of *Bacillus* bacteria *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 202, pp. 904–908. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.059>
34. Rauf M., Khaliq W., Khushnood A., Ahmed I. Comparative performance of different bacteria immobilized in natural fibers for self-healing in concrete. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 258. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119578>
35. Zhangab J., Zhao C., Zhou A., Yang C., Zhao L., Li Z. Aragonite formation induced by open cultures of microbial consortia to heal cracks in concrete: Insights into healing mechanisms and crystal polymorphs. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 224, pp. 815–822. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.129>
36. Wiktor V., Jonkers H. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2011. Vol. 33, pp. 763–770. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.03.012>
37. Wang J., Tittelboom K., Belie N., Verstraeteb W. Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete. *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 26, pp. 532–540 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.054>
38. González A., Parraguez A., Corvalán L., Correac N., Castrod J., Stuckrath C., González M. Evaluation of Portland and Pozzolan cement on the self-healing of mortars with calcium lactate and bacteria. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 257. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119558>
39. Gupta S., Kua H., Pang S. Healing cement mortar by immobilization of bacteria in biochar: An integrated approach of self-healing and carbon sequestration. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 86, pp. 238–254. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.11.015>
40. Chen H., Qian C., Huang H. Self-healing cementitious materials based on bacteria and nutrients immobilized respectively. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 126, pp. 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.023>
41. Stuckrath C., Serpell R., Valenzuela L., Lopez M. Quantification of chemical and biological calcium carbonate precipitation: Performance of self-healing in reinforced mortar containing chemical admixtures. *Cement and Concrete Composites*. 2014. Vol. 50, pp. 10–15 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.02.005>

42. Jiang L., Jia G., Jiang C., Li Z. Sugar-coated expanded perlite as a bacterial carrier for crack-healing concrete applications. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 232. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117222>
43. Erşan Y., Hernandez-Sanabria E., Boon N., De Belie N. Enhanced crack closure performance of microbial mortar through nitrate reduction. *Cement and Concrete Composites*. 2016. Vol. 70, pp. 159–170.
44. Tziviloglou E., Wiktor V., Jonkers H., Schlangen E. Bacteria-based self-healing concrete to increase liquid tightness of cracks. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 122, pp. 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.080>
45. Khushnood R., Qureshi Z., Shaheen S., Ali S. Bio-mineralized self-healing recycled aggregate concrete for sustainable infrastructure. *Science of the Total Environment*. 2020. Vol. 703. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135007>
46. Xu J., Wang X., Wang B. Biochemical process of ureolysis-based microbial CaCO₃ precipitation and its application in self-healing concrete. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2018. Vol. 102, pp. 3121–3132. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8779-x>
47. Xu J., Wang X. Self-healing of concrete cracks by use of bacteria-containing low alkali cementitious material. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 167, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.020>
48. Zhang J., Liu Y., Feng T., Zhou M., Zhao L., Zhou A., Li Z. Immobilizing bacteria in expanded perlite for the crack self-healing in concrete. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 148, pp. 610–617. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.021>
49. Wang J., Mignon A., Trensou G., Vlierberghe S., Boon N., De Belie N. A chitosan based pH-responsive hydrogel for encapsulation of bacteria for self-sealing concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 93, pp. 309–322. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.08.007>
50. Snoeck D., Wiktor V., Vlierberghe S., Boon N., Belie N., Wang J., Mignon A. Application of modified-alginate encapsulated carbonate producing bacteria in concrete: a promising strategy for crack self-healing. *Front Microbiol.* 2015. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01088>
51. Pei R., Liu J., Wang S., Yang M. Use of bacterial cell walls to improve the mechanical performance of concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2013. Vol. 39, pp. 122–130 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.024>
52. Annamalai S., Arunachalam K., Sathyanarayanan K. Production and characterization of Bio Caulk by *Bacillus pasteurii* and its remediation properties with carbon nano tubes on concrete fractures and fissures. *Materials Research Bulletin*. 2012. Vol. 47, pp. 3362–3368. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.07.024>
53. Wang J., Dewanckele J., Cnudde V., Van Vlierberghe S., Verstraete W., Belie N. X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2014. Vol. 53, pp. 289–304 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.014>
54. Wu M., Hu X., Zhang Q., Cheng W., Xue D., Zhao Y. Application of bacterial spores coated by a green inorganic cementitious material for the self-healing of concrete cracks. *Cement and Concrete Composites*. 2020. Vol. 113. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103718>
55. Zheng T., Su Y., Qian C., Zhou H. Low alkali sulpho-aluminate cement encapsulated microbial spores for self-healing cement-based materials. *Biochemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 163. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107756>
56. Wani I., Singh K. Effect of encapsulated bacteria on concrete properties: A review. *Materials-today: proceeding*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.540>
57. Intarasoontron J., Pungrasmi W., Nuaklong P., Jongvivatsakul P., Likit-lersuang S. Comparing performances of MICP bacterial vegetative cell and microencapsulated bacterial spore methods on concrete crack healing. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 302. 124227. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124227>
58. Tan L., Ke X., Li Q., Gebhard S., Ferrandiz-Mas V., Paine K., Chen W. The effects of biomineralization on the localised phase and microstructure evolutions of bacteria-based selfhealing cementitious composites. *Cement and Concrete Composites*. 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104421>
59. Feurgard I., Lors C., Gagné R., Damidot D. Use of colloidal thickeners to inject and retain bacterial growth media to repair cracked concrete. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 262. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119993>
60. Jongvivatsakul P., Janprasit K., Nuaklong P., Pungrasmi W., Likitlersuang S. Investigation of the crack healing performance in mortar using microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP) method. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 212, pp. 737–744. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.035>
61. Xu J., Wang X., Yao W. Coupled effects of carbonation and bio-deposition in concrete surface treatment. *Cement and Concrete Composites*. 2019. Vol. 104. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103358>
62. Kaur N.P., Majhi S., Dhama N.K., Mukherjee A. Healing fine cracks in concrete with bacterial cement for an advanced non-destructive monitoring. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 242. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118151>

63. Bergh J., Miljević B., Šovljanski O., Vučetić S., Markov S., Ranogajec J., Bras A. Preliminary approach to bio-based surface healing of structural repair cement mortars. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 248. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118557>
64. Lors C., Ducasse-Lapeyresse J., Gagné R., Damidot D. Microbiologically induced calcium carbonate precipitation to repair microcracks remaining after autogenous healing of mortars. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 141, pp. 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.026>
65. De Muynck W., De Belie N., Verstraete W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review. *Ecological Engineering*. 2010. Vol. 36, pp. 118–136. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.02.006>
66. Chunxiang Q., Jianyun W., Ruixing W., Liang C. Corrosion protection of cement-based building materials by surface deposition of CaCO₃ by *Bacillus pasteurii*. *Materials Science and Engineering: C*. 2009. Vol. 29, pp. 1273–1280. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.025>
67. Rodriguez-Navarro C., Rodriguez-Gallego M., Chekroun K., Teresa M. Conservation of ornamental stone by *Myxococcus xanthus*-Induced Carbonate Biomineralization. *American Society for Microbiology Journals*. 2003. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.4.2182-2193.2003>
68. Rodriguez-Navarro C., Jroundi F., Schiro M., Ruiz-Agudo E., González-Muñoz M. Influence of substrate mineralogy on bacterial mineralization of calcium carbonate: implications for stone conservation. *American Society for Microbiology Journals*. 2012. <https://doi.org/10.1128/AEM.07044-11>
69. De Muynck W., Cox K., De Belie N., Verstraete W. Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete. *Construction and Building Materials*. 2008. Vol. 22, pp. 875–885. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.12.011>
70. Liu M., Xia J., Chin C., Liu Z. Improving the properties of recycled aggregate pervious pavement blocks through bio-mineralization. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 262. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120065>
71. García-González J., Rodríguez-Robles D., Wang J., Belie N., Pozo J., Guerra-Romero M., Juan-Valdés A. Quality improvement of mixed and ceramic recycled aggregates by biodeposition of calcium carbonate. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 154, pp. 1015–1023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.039>
72. Zhu T., Lin Y., Lu X., Dittrich M. Assessment of cyanobacterial species for carbonate precipitation on mortar surface under different conditions. *Ecological Engineering*. 2018. Vol. 120, pp. 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.05.038>
73. Schwantes-Cezario N., Cremasco L., Medeiros L., Teixeira G., Albino U., Lescano L., Matsumoto L., De Oliveira A., Catarini da Silva P., Toralles B. Potential of cave isolated bacteria in self-healing of cement-based materials. *Journal of Building Engineering*. 2022. Vol. 45. 103551. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103551>
74. Son H., Kim H., Park S., Lee H. Ureolytic/non-ureolytic bacteria co-cultured self-healing agent for cementitious materials crack repair. *Materials (Basel)*. 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11050782>
75. Zhu T., Paulo C., Merroun M., Dittrich M. Potential application of biomineralization by *Synechococcus* PCC8806 for concrete restoration. *Ecological Engineering*. 2015. Vol. 82. No. 2, pp. 459–468. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.05.017>
76. Kadapure S., Deshannavar U. Bio-smart material in self-healing of concrete. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 49. Part 5, pp. 1498–1503. doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.245
77. Abo-El-Enein S., Ali A., Talkhan F., Abdel-Gawwad H. Utilization of microbial induced calcite precipitation for sand consolidation and mortar crack remediation. *HBRC Journal*. 2012. Vol. 8, pp. 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2013.02.001>
78. Строкова В.В., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В. Микробная карбонатная биоминерализация как инструмент природоподобных технологий в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2019. № 7. С. 66–72. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-66-72>
78. Strokova V.V., Vlasov D.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V. Microbial carbonate biomineralisation as a tool of natural-like technologies in construction material science. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 7, pp. 66–72. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-66-72>
79. Строкова В.В., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В., Духанина У.Н., Балицкий Д.А. Применение микробной карбонатной биоминерализации в биотехнологиях создания и восстановления строительных материалов: анализ состояния и перспективы развития // *Строительные материалы*. 2019. № 9. С. 83–103. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-774-9-83-103>
79. Strokova V.V., Vlasov D.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V., Dukhanina U.N., Balitsky D.A. Application of microbial carbonate biomineralization in biotechnologies of building materials creation and restoration: analysis of the state and prospects of development. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 9, pp. 83–103. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-774-9-83-103>

УДК 666.9.031

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-123-133>

О.В. ХОХРЯКОВ, канд. техн. наук (olvik@list.ru)

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

Композиционные цементы низкой водопотребности. Возможности и перспективы применения в строительных материалах

Раскрываются возможности композиционных цементов низкой водопотребности для решения проблем экологии, ресурсосбережения и энергопотребления в строительной отрасли. Показано, что они могут изготавливаться с низким содержанием клинкера – главного источника углекислого газа, приводящего к парниковому эффекту на планете. Вяжущие отвечают критериям наилучших доступных технологий производства с минимальным негативным воздействием на окружающую среду. При этом по технологическим и эксплуатационно-техническим показателям цементы низкой водопотребности существенно превосходят рядовые общестроительные портландцементы как российских, так и европейских производителей. В зависимости от типа и твердости минеральных компонентов, химических добавок и процедуры помола расширены виды композиционных цементов низкой водопотребности на основе карбонатных пород, зол-уноса и золошлаковых отходов, доменных и электротермофосфорных шлаков. Представлен ряд строительных материалов, в которых они проявляют себя наиболее эффективно, таких как малоклинкерные, песчаные и высокопрочные бетоны, инъекционные и самовыравнивающиеся сухие смеси для ремонтных работ. В целом показано, что в ближайшей перспективе данный тип вяжущих должен стать основным продуктом цементной промышленности в России и за рубежом.

Ключевые слова: композиционные цементы низкой водопотребности, углеродная нейтральность, отходы промышленности, экологичность, энергоэффективность, ресурсосбережение.

Для цитирования: Хохряков О.В. Композиционные цементы низкой водопотребности.

Возможности и перспективы применения в строительных материалах // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 123–133.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-123-133>

O.V. KHOKHRYAKOV, Candidate of Sciences (Engineering) (olvik@list.ru)

Kazan State University of Architecture and Civil Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Composite Cements of Low Water Demand. Possibilities and Prospects of Application in Building Materials

The possibilities of composite cements of low water demand for solving environmental problems, resource conservation and energy consumption in the construction industry are revealed. It is shown that they can be made with a low content of clinker – the main source of carbon dioxide, which leads to a greenhouse effect on the planet. Binders meet the criteria of the best available production technologies with minimal negative impact on the environment. At the same time, in terms of technological and operational-technical indicators, cements of low water demand are significantly superior to ordinary general-construction Portland cements of both Russian and European manufacturers. Depending on the type and hardness of mineral components, chemical additives and grinding procedure, the types of composite cements of low water demand based on carbonate rocks, fly ash and ash slag waste, blast furnace and electrothermophosphoric slags have been expanded. A number of building materials are presented in which they manifest themselves most effectively, such as low-clinker, sand and high-strength concrete, injection and self-leveling dry mixes for repair work. In general, it is shown that in the near future this type of binders should become the main product of the cement industry in Russia and abroad.

Keywords: composite cements of low water demand, carbon neutrality, industrial waste, environmental friendliness, energy efficiency, resource conservation.

For citation: Khokhryakov O.V. Composite cements of low water demand. Possibilities and prospects of application in building materials. Name. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 123–133. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-00-00>

В настоящее время глобальные экологические проблемы признаются приоритетными для всего человечества [1–3]. Поиски путей их решения еще с 80-х гг. прошлого столетия привели к разработке Концепции устойчивого развития, принятой в июне 1992 г. в г. Рио-де-Жанейро. В ноябре 2016 г. вступило в силу Парижское соглашение по климату, ратифицированное 193 странами (РФ приняла его в сентябре 2019 г., но не ратифицировала). Цель Соглашения – не допустить роста средней температуры на Земле к 2100 г. более чем на 2°C и добиться углеродной нейтральности (баланс между выбросами

и поглощением парниковых газов) к 2050 г. При этом главным из шести парниковых газов признан CO₂, по объему выброса которого Россия занимает четвертое место в мире. 2 июля 2021 г. Президент РФ В.В. Путин подписал закон № 296 «О сокращении выбросов парниковых газов», вступивший в силу с 1 января 2022 г.

Ключом к решению глобальных экологических проблем является наметившийся переход мировой экономики от линейной модели производства и потребления (добываем–используем–выбрасываем) к циркулярной, главным принципом которой является

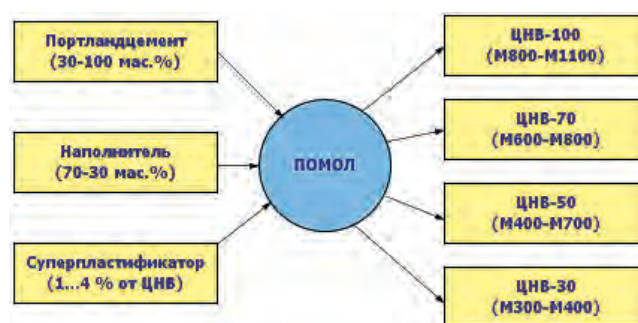
возврат использованного продукта и отходов его производства для вторичной переработки [4, 5]. Циркулярная экономика, целью которой является восстановление природного, производственного и человеческого капитала, а также возобновление ресурсов, позволит ежегодно в мировом масштабе на 100 млн т снизить захоронение отходов, сократить промышленные выбросы CO₂ на 45–65%, получить прибыль 1 трлн дол. США. Главный путь реализации принципов экономики замкнутого цикла – это внедрение наилучших доступных технологий производства и потребления (НДТ), суть которых состоит в энергосбережении и минимальном негативном воздействии на окружающую среду (НВОС) – выбросов и сбросов отходов в атмосферу, водоемы, на землю в расчете на единицу времени или на единицу производимой продукции (товара).

Особая роль в предотвращении выбросов углекислого газа отводится мировой цементной индустрии, производящей более 4,6 млрд т/г. этого важнейшего продукта для строительства [6–8]. Цемент – основной компонент бетона, а бетон – главный строительный материал в мире – относительно недорогой, универсальный в использовании, получаемый по низкоэнергозатратным технологиям из легкодоступного сырья. Но главное – это единственный строительный материал, способный отвечать постоянно растущим потребностям человечества при ограниченных ресурсах. При этом бетон неограничен в совершенствовании и применении инноваций.

Технология производства цемента является энергетически и экологически ущербной. Расход условного топлива на обжиг клинкера достигает 200 кг/т, а затраты электроэнергии на различные переделы и помол составляют 121 кВт·ч/т бездобавочного цемента ЦЕМ 0. При производстве 1 т клинкера образуется свыше 900 кг CO₂ при декарбонизации известняка и сжигании топлива для обжига шихты. Энерго- и экологическая ущербность производства портландцемента вынудила установить для него и бетона критерий клинкероемкости, т. е. чем меньше клинкера в цементе, а цемента в бетоне, тем выше показатель их экологической результативности в строительстве.

Наиболее распространенным (традиционным) способом снижения клинкероемкости в мировой цементной промышленности является производство смешанных (композиционных, многокомпонентных) цементов, «разбавленных» тонкомолотыми добавками природного или техногенного происхождения [9, 10]. Однако они имеют ряд недостатков, таких как повышенная водопотребность, меньшая активность по сравнению с бездобавочными вяжущими и др.

В настоящее время и в перспективе единственными цементами, в которых, с одной стороны, наиболее эффективно реализуются возможности клинкера и минеральных добавок, а с другой – они отвечают на



Сырье, разновидности и марки ЦНВ
Raw materials, varieties and grades of LWDC

глобальный экологический вызов, являются цементы низкой водопотребности (ЦНВ). Это отечественная разработка 80–90-х гг. прошлого столетия, которая получается путем совместного помола ПЦ-клинкера или бездобавочного цемента с минеральным наполнителем и водорастворимым ПАВ (суперпластификатором) [11, 12]. Вяжущие классифицируются на ЦНВ-100, 70, 50, 30, где число означает содержание (в %) цемента (или клинкера) по массе. Марка по прочности при сжатии может варьироваться от 300 до 1100 (см. рисунок).

Достоинством ЦНВ является то, что они:

- аналогичны портландцементу по простоте технологии применения в бетонах и других материалах;
- позволяют «разбавить» (наполнить) портландцемент дешевыми природными горными породами или крупнотоннажными промышленными отходами до соотношений портландцемент/наполнитель 20:80 с получением марки вяжущего на уровне промышленных цементов;
- по технологии производства – экологически чисты, так как отсутствуют выбросы в окружающую среду каких-либо газов или пыли;
- производства малоклинкерных ЦНВ (помольные комплексы) можно размещать вблизи потребителей-производителей бетона и железобетона или вблизи крупных отвалов подходящих по составу промышленных отходов;
- по области применения могут выпускаться не только в виде малоклинкерного вяжущего для общестроительных работ, но и специального назначения (высокоактивное, быстротвердеющее, напрягающее и др.).

К техническим достоинствам ЦНВ относятся высокая технологичность, связанная с наличием в его составе суперпластификатора и функционального наполнителя, нерасслаиваемость бетонной смеси, ускоренный набор прочности, возможность получения высокопрочных бетонов и пр.

Несмотря на накопленный объем экспериментальных данных по ЦНВ и бетонов на их основе, не изучен ряд важнейших вопросов по технологии получения, влиянию наполнителей различной природы и механизму пластификации цементно-водных суспензий. Способ получения ЦНВ ограничивается

Таблица 1

Table 1

Сравнительные свойства карбонатных и кремнеземистых ЦНВ-50, приготовленных по разным технологиям помола
Comparative properties of carbonate and silica LWDC-50, prepared by different grinding procedures

Показатель	Процедуры приготовления ЦНВ-50			
	Совместная		Раздельная	
	на кварцевом песке	на известняке	на кварцевом песке	на известняке
Удельная поверхность, м ² /кг	500–550			
Энергозатраты, кВт·ч/кг	5,3	0,5	5,7	1,4
Нормальная густота, %	20,5	16,7	20,8	16,8
Сроки схватывания, ч-мин: начало конец	1-25 2-30	2-00 2-35	2-00 2-40	2-10 2-55
Прочность цементного камня при сжатии через 28 сут, МПа	105	87	107	120
Водоцементное отношение	0,28	0,27	0,28	0,27
Активность при изгибе/сжатии в условиях нормального твердения через, МПа: 1 сут 28 сут	4/26 6/49	3/13 4/33	5/29 6/50	5/33 6/61

только совместным помолом без учета твердости минеральных компонентов. В качестве химического модификатора используют только суперпластификатор, главным образом на нафталинформальдегидной основе, а для наполнения – кремнеземосодержащие минеральные добавки (кварцевые пески). В связи с этим разработка новых композиционных цементов низкой водопотребности с расширенной сырьевой базой и областью применения является актуальной задачей в материаловедческом, экологическом и экономическом аспектах.

Рассмотрим ряд композиционных ЦНВ и строительных материалов на их основе, приготовленных с использованием различного по природе сырья.

Карбонатные ЦНВ

Весьма привлекательными с технико-экономической точки зрения являются ЦНВ, полученные с использованием карбонатных пород [13], поскольку они (известняки, доломиты, доломитизированные известняки) – самые распространенные горные породы осадочного происхождения в европейской части РФ, где имеются сотни месторождений. Карбонатные породы являются наиболее доступным и дешевым сырьем, в частности это касается высевок (мелочи) дробильно-сортировочных узлов, которые, по сути, являются отходами. Отличительная особенность этих пород – высокая размо- лоспособность в сравнении с кремнеземосодержащим сырьем (в 2–3 раза), что, очевидно, снижает продолжительность измельчения и энергозатраты на производство ЦНВ. Более 50 лет назад было установлено [14], что карбонатные порошки уменьшают водопотребность, расслаиваемость и водоот-

деление бетонных смесей, повышают их пластичность, плотность, однородность, снижают усадку, водопоглощение и тепловыделение при твердении бетонов.

Однако традиционное изготовление этих вяжущих путем совместного помола оказывается неэффективным, поскольку карбонатные породы имеют по шкале Мооса невысокую твердость (3–3,5) в сравнении с портландцементным клинкером (6–6,5). Это приводит к опережающему измельчению замещающего наполнителя и недоизмельчению клинкера. В связи с этим карбонатные ЦНВ целесообразнее получать по раздельной технологии (табл. 1), а именно путем первоначального измельчения портландцемента с суперпластификатором (ЦНВ-100) и последующим их домолом с карбонатной породой.

Иными достоинствами, которыми обладают карбонатные ЦНВ, являются:

– высокая текучесть и связность, позволяющая получать самонивелирующиеся бетонные смеси и отказать от виброуплотняющего оборудования;

– повышенная ранняя прочность за счет образования гидрокарбоалюминатов кальция, что позволит сократить сроки распалубки монолитного бетона и снизить затраты на тепловлажностную обработку на заводах ЖБИ;

– значительная сохраняемость подвижности, что позволит увеличить радиус поставок товарного бетона бетоносмесительными установками и уменьшить зависимость от автомобильных пробок в крупных городах;

– повышенные защитные свойства по отношению к стальной арматуре в железобетоне, поскольку

Таблица 2
Table 2

Сравнительные физико-механические свойства ЦЕМ I 42,5Б и ЦНВ на золе-уноса
Comparative mechanical-and-physical properties CEM I 42,5B and LWDC on fly ash

Показатель	ЦЕМ I 42,5Б мордовский	ЦНВ-30		ЦНВ-50	
		с содержанием СП-1 (% от ЦНВ)			
		1	2	1	2
Удельная поверхность, м ² /кг	350	470	470	460	467
Нормальная густота, %	26,5	27,3	26	26,2	25,1
Сроки схватывания, ч-мин: начало конец	3-10 4-20	4-20 8-50	6-10 11-40	3-25 6-10	3-50 5-50
Водоцементное отношение	0,45	0,36	0,34	0,36	0,35
Активность при изгибе/сжатии в условиях нормального твердения через, МПа: 1 сут 28 сут	3/13 6/49	3/14 6/51	3/12 6/57	4/20 7/63	4/23 7/70
Марка вяжущего по прочности при сжатии	500	500	550	600	700

Таблица 3
Table 3

Сравнительные свойства ПЦ500Д0 и ЦНВ-50
Comparative properties of PC500D0 and LWDC-50

Показатель	ПЦ500Д0 ОАО «Вольскцемент»		ЦНВ-50 на основе	
	без С-3	с С-3	ЭТФШ	ДШ
Удельная поверхность вяжущего, м ² /кг	320	320	480	465
Содержание СП С-3 (% от вяжущего)	–	1	1	1
Нормальная густота (НГ), %	25	20	22	22
Снижение НГ, %	–	20	12	12
Сроки схватывания, ч-мин: начало конец	2-35 3-50	1-30 5-35	3-50 7-50	4-10 5-30
Водоцементное отношение	0,44	0,35	0,33	0,31
Активность при изгибе/сжатии в условиях нормального твердения через, МПа: 1 сут 28 сут	3/14 6/54	4/16 7/62	2/10 7/66	5/28 7/86
Марка вяжущего по прочности при сжатии	500	600	600	800

карбонатные наполнители не взаимодействуют с гидратной известью и не снижают рН.

ЦНВ на золах-уноса и золошлаковых отходах

Около 80% электроэнергии, вырабатываемой в России, приходится на долю тепловых электростанций, сжигающих твердое топливо [15, 16]. Из минеральной части последнего образуются миллионы тонн зол-уноса и золошлаковых отходов, которые удаляются соответственно через электрофильтры и по системам гидроудаления. Эти отходы нашли широкое применение в производстве строительных материалов. В основном были получены искусственные

пористые заполнители для легких бетонов (аглопоритовый и зольный гравий, безобжиговый гравий и т. д.), глинозольный кирпич, вяжущие (золоторландцемент, известково-зольный цемент, ПЦ с минеральными добавками, ПЦ – клинкер с золой и т. д.) и др.

Однако особенно эффективно золы-уноса проявляют себя в составе ЦНВ. Несмотря на повышенную дисперсность этих отходов, что негативно отражается на водопотребности бетонных смесей, могут быть получены ЦНВ с высокими физико-механическими показателями. В табл. 2 представлены результаты испытаний золы-уноса Гусино-

Таблица 4
Table 4Составы тяжелых бетонов
Compositions of heavy concrete

Состав	Вид цемента	Расход материалов, кг/м ³				
		Цемент	Щебень из гравия фр. 5-20 мм	Песок M _{кр} =2,5	СП-1 (% от массы цемента)	Вода
1	ЦЕМ I 42,5Б	420	1180	680	2,1 (0,5)	160
2	Карбонатный ЦНВ-50				–	115

Таблица 5
Table 5Сравнительные свойства тяжелых бетонов
Comparative properties of heavy concrete

Состав	ОК, см	Плотность бетонной смеси, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа		Удельный расход на ед. прочности, кг/МПа	
			после пропаривания	в возрасте 28 сут	цемента	клинкера
1	17	2365	32	38	11,1	10,4
2	21	2400	60	75	5,6	2,7

озерской ГРЭС филиала ОАО «ОГК-3» (Республика Бурятия, г. Улан-Удэ), образующейся при сжигании угля Тугнуйского разреза.

Как видно из табл. 2, даже при содержании золы-уноса в количестве 70%, обеспечивается возможность получения ЦНВ-30 марок по прочности при сжатии на уровне 500–550. При 50%-м содержании этого отхода получен ЦНВ-50 с марочной прочностью при сжатии до 700.

ЦНВ с использованием доменных и электротермофосфорных шлаков

Доменные шлаки (ДШ) и электротермофосфорные (ЭТФШ), по сути, являются вторыми по объему крупнотоннажными кремнеземсодержащими отходами, проблема утилизации которых остро стоит во всем мире [17, 18]. В строительстве, как наиболее емкой отрасли переработки отходов, эти шлаки нашли применение в качестве крупного и мелкого заполнителя в цементных бетонах, в дорожных одеждах и насыпях, в качестве самостоятельных тонкомолотых активных компонентов цементных бетонов и др.

Оказалось, что шлаки не менее эффективно проявляют себя и в ЦНВ. Как и в случае с золами-уноса, оба шлака обеспечивают высокие физико-механические показатели ЦНВ и лишь незначительно замедляют сроки схватывания цементного теста (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что на основе указанных отходов обеспечивается получение ЦНВ-50 с марочной прочностью при сжатии 600 при использовании ЭТФШ и 800 – на основе ДШ.

Композиционные ЦНВ в строительных материалах

Возможность использования в составе композиционных ЦНВ новых химических модификаторов (кроме суперпластификатора) и наполнителей, как техногенного, так и природного происхождения, а также выбора наиболее эффективных схем помола позволяет выпускать строительные материалы различного назначения. На основе ЦНВ без ограничений, например, может осуществляться производство рядовых бетонов для сборного и монолитного строительства, сухих строительных смесей общестроительного и специального назначения, ячеистых, высокопрочных, самоуплотняющихся, мелкозернистых и других видов бетонов.

Представим некоторые виды строительных материалов, в которых композиционные ЦНВ проявляют себя наиболее эффективно.

Малоклинкерные цементные бетоны

Как было отмечено ранее, клинкероёмкость цемента стала основным показателем в экологической результативности строительства. Был введен Евростандарт EN197-1-2000 на цемент, который регламентирует и стимулирует выпуск и применение малоклинкерных композиционных цементов, по сути, многокомпонентных (всего 27 видов). В России эта тенденция сегодня отражена в обновленном ГОСТ 31108–2020, который вступил в силу с января 2022 г. Он допускает содержание электротермофосфорных и доменных шлаков до 95%, следовательно, клинкерная часть в составе цемента не превышает

Таблица 6
Table 6

Составы и свойства песчаного бетона на ПЦ500Д0 и ЦНВ-50
Compositions and properties of sand concrete for PC500D0 and LWDC-50

Состав	Расход материалов, кг/м ³				Подвижность (распływ конуса), мм	Прочность при изгибе/сжатии, МПа		
	ПЦ500 Д0	ЦНВ-50	Песок	Вода		ТВО	1 сут	28 сут
1	418	–	1380	200	122	5/37	3/11	6/52
2	–	418	1380	130	124	4,5/36	4/14	7/57

Таблица 7
Table 7

Составы и свойства бетонов на ЦНВ-100
Compositions and properties of concrete on LWDC-100

Состав	Расход материалов, кг/м ³			В/Ц	Марка по подвижности	Прочность при сжатии, МПа		
	ЦНВ-100	Песок кварц.	Щебень фр. 5–20 мм			через 1 сут	после ТВО	через 28 сут
1	550	590	1010	0,2	ПЗ	48	85	120
2		1600	–	0,23		57	92	130

5% (цементы группы ЦЕМ III), что соотносится с дозировкой химических добавок.

Несмотря на это, текущая структура спроса основывается на общем снижении культуры использования цемента по назначению. Нередко вместо малоклинкерных цементов используют бездобавочные, например ПЦ500Д0, ЦЕМ 0 и ЦЕМ I, для производства кладочных и штукатурных растворов, хотя при выпуске многих строительных материалов экономически и технически целесообразно применять низкомарочные и добавочные цементы. Практику уменьшения доли шлакопортландцемента и увеличения доли высокомарочных цементов без добавок следует признать экономически и экологически ошибочной. Она приводит к увеличению себестоимости цемента, бетона и строительства в целом.

С другой стороны, цены на цемент, связанные с инфляционным давлением и ростом тарифов на транспортные перевозки, электроэнергию, газ и воду, ежегодно возрастают на 5–7%. Это неизбежно подтолкнет производителей цементных материалов искать способы повышения конкурентоспособности продукции, одним из которых может стать широко-масштабное применение малоклинкерных цементов.

Очевидно, что ЦНВ в наибольшей степени отвечают критерию клинкероёмкости, поскольку в них полнее и эффективнее реализуются возможности клинкера и вторых замещающих компонентов. По этому критерию ЦНВ существенно превосходят общестроительные цементы, в том числе и европейских производителей [19]. При этом ЦНВ и бетоны на их основе отвечают самым жестким экологическим требованиям по удельным объемам выброса углекислого газа в атмосферу.

В табл. 4 представлены сравнительные составы и свойства (табл. 5) тяжелого бетона на рядовом ЦЕМ I 42,5Б и карбонатном ЦНВ-50.

Как видно из табл. 5, удельный расход цемента и клинкера тяжелого бетона на ЦНВ-50 существенно ниже в сравнении с рядовым бетоном, приготовленным с использованием общестроительного цемента ЦЕМ I 42,5Б.

Песчаные мелкозернистые бетоны

Во многих регионах страны либо вообще не имеется месторождений крупного заполнителя, либо они представлены слабыми осадочными породами, как, например, известняки и доломиты в Татарстане, практически непригодные для производства конструкций из железобетона. Поэтому получение качественного бетона с использованием местного сырья, в частности кварцевого песка, имеет для этих регионов большое значение. Свойства песчаного бетона определяются теми же факторами, что и обычного. Однако цементно-песчаный бетон имеет некоторые особенности, обусловленные структурой, для которой характерны большая однородность и мелкозернистость, высокое содержание цементного камня, отсутствие жесткого каменного скелета, повышенные пористость и удельная межфазная поверхность.

В ряде случаев песчаный бетон имеет более высокие физико-механические характеристики и долговечность, чем бетон на крупных заполнителях, что позволяет снизить материалоемкость и повысить эксплуатационную надежность конструкций. Повышенная прочность при изгибе и водонепроницаемость позволяют использовать песчаный бетон для

Таблица 8
Table 8Классификация сухих инъекционных смесей, полученных на основе различных ЦНВ
Classification of dry injection mixtures obtained on the basis of various LWDC

Классификация по признакам		Виды композиционных ЦНВ			
		На основе карбонатных ЦНВ-50	На основе ЦНВ-100 (высокопроч.)	На основе известково-карбонатного ЦНВ-50	На основе сульфоалюминатного ЦНВ-100
По крупности частиц смеси		Тонкодисперсные			
По виду вяжущего		Цементные		Известково-цементные	Цементные, сульфоалюминатные
По функциональному назначению	инъекционные	+	+	+	+
	ремонтные	+	+	+	+
	объемно-восстановительные	+	+	+	+
	конструкционные	–	+	–	+
	гидроизоляционные	–	+	–	+
По способу нанесения		Механизированное			
По условиям применения		Для наружных и внутренних работ			
По скорости твердения		Нормальнотвердеющие			Быстротвердеющие

дорожных покрытий в районах, где нет хорошего щебня и, по мнению [20], применение высокопрочных дорожных бетонов с мелкозернистой структурой наиболее целесообразно для повышения долговечности покрытий.

Для сравнительной оценки были подобраны и испытаны два состава песчаного бетона марки 500 на бездобавочном портландцементе ПЦ500 Д0 ОАО «Вольскцемент» и на карбонатном ЦНВ-50 (долomit Васильевского карьера Республики Татарстан и сухой поликарбоксилатный суперпластификатор 1701, 0,5% от массы ЦНВ). В качестве заполнителя использован кварцевый песок с $M_k=2,65$. Подбирали составы равноподвижных бетонных смесей. Результаты представлены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, водопотребность бетонной смеси на ЦНВ-50 ниже на 70 л при почти равной подвижности (что ожидаемо), но прочность при изгибе песчаного бетона на ЦНВ-50 после тепловлажностной обработки несколько меньше, чем у бетона на ПЦ500 Д0, однако она выше после 1 и 28 сут твердения в нормально-влажностных условиях. Прочность при сжатии бетона на ЦНВ-50 выше, чем у контрольного, на 10% в возрасте 28 сут нормального твердения. Ранняя (суточная) прочность превышает контрольную на 27%.

Таким образом, в песчаных бетонах также целесообразна замена цемента марки ПЦ500 Д0 на ЦНВ-50. При этом водопотребность смесей при равной подвижности уменьшается, а прочность бетона не снижается. Кроме того, эффективность ЦНВ-50 не зависит от модуля крупности и фракционного состава применяемого песка.

Высокопрочные цементные бетоны

Современный тренд в мировом строительстве – высокопрочные цементные бетоны, которые применяют для производства несущих конструкций. Несмотря на большой расход цемента, высокопрочные бетоны позволяют снизить рабочие сечения несущих элементов и соответственно их объем, расход арматурной стали и в целом массу конструкций. Это позволяет достигнуть существенного технико-экономического эффекта за счет сокращения объема материалов и стоимости строительно-монтажных работ [21].

Механохимическая активация цемента в ЦНВ и низкие значения водоцементного отношения позволяют максимально использовать их прочностные ресурсы. Их применение, в свою очередь, дает возможность получения высокопрочных бетонов с классами более В60.

Подбор и испытание состава этих бетонов осуществлен автором по обычным для тяжелых цементных бетонов методикам, но с учетом повышенной активности ЦНВ и их низкой водопотребности. Изготавливали образцы-кубы $10 \times 10 \times 10$ см, твердение которых происходило в нормальных условиях (1 и 28 сут), а также с применением ТВО (3+6+3 ч при температуре изотермии $+80^\circ\text{C}$) с предварительной выдержкой при 20°C в нормальных условиях в течение 4 ч.

Изготовлены два состава бетонов на основе ЦНВ-100 (с поликарбоксилатной добавкой Stachement 2280) из фракционированного песка оптимального состава и из смеси этого песка со щебнем (табл. 7). Фракционированный песок состоял из 60% фр. 5–1,25 мм; 20% фр. 1,25–0,315 мм; 20% фр. <0,315 мм.

Таблица 9
Table 9

Физико-механические характеристики инъекционной смеси на основе ЦНВ-100 (высокопроч.) при разном водотвердом отношении
Physical and mechanical characteristics of the injection mixture based on LWDC-100 (high strength) at different water-solid ratios

Показатель	Ед. изм.	Значение показателя		
Средний размер частиц	мкм	5–10		
Содержание частиц наибольшей крупности	%	0,5		
Влажность по массе, не более	%	0,05		
Насыпная плотность	кг/м ³	950±50		
Истинная плотность	кг/м ³	3050±50		
Удельная поверхность, не менее	м ² /кг	800		
Водотвердое отношение	–	0,3	0,4	0,5
Условная вязкость по воронке Марша (выходное отверстие $\varnothing 4,75$ мм), не менее	с	–	65±2	29±2
Седиментация через 120 мин	%	нет	2±1	5±1
Сохраняемость первоначальной подвижности, не менее	мин	40	60	80
Прочность раствора при сжатии (нормально-влажностное твердение (t=20–22°C, W≥98%) в возрасте 1/2/7/28 сут, не менее	МПа	20/30/60/80	10/15/40/50	5/10/15/25

Из табл. 7 видно, что оба состава бетона имеют высокие значения как ранней (1 сут), так и марочной прочности, а также при ТВО. При этом мелкозернистый (песчаный) бетон оптимального фракционного состава при большем В/Ц и равной подвижности по сравнению с крупнозернистым превосходит его по прочности на всех этапах твердения, достигнув марочной прочности 130 МПа.

Сухие инъекционные смеси (микроцементы)

Метод инъектирования – один из самых эффективных способов восстановления несущей способности и целостности бетонных и каменных строительных конструкций путем нагнетания в них жидкой отверждаемой смеси. Он может применяться на любом этапе строительства и эксплуатации зданий и сооружений для омоноличивания микро- и макротрещин и пустот в теле железобетонных конструкций и кирпичных кладок, укрепления и обеспечения водонепроницаемости фундаментов, оснований и грунтов [22, 23].

Для этих целей наибольшее распространение получили разбавленные водой инъекционные составы на основе тонкодисперсных минеральных вяжущих с функциональными добавками. Реже (в силу дороговизны материалов или особых требований) инъектирование осуществляется синтетическими эпоксидными или полиуретановыми композициями, эмульсиями на основе ПВА или дивинилстирольного латекса, а также силикатизацией.

Традиционно инъекционные составы изготавливают в виде сухих цементных смесей путем механического смешения различных тонкодисперсных компонентов. И вполне очевидно, что чем меньше размер твердых частиц минерального вяжущего и

его наполнителей, тем больше проникающая способность водно-минеральной суспензии при нагнетании в пористое тело (грунт, камень, бетон, кирпич и др.).

Из накопленного опыта производства инъекционных работ можно заключить, что композиционные цементы низкой водопотребности оказались весьма эффективными для этих технологий. Полученные путем тонкого измельчения, они обладают повышенной проникающей способностью при нагнетании в тело конструкции или в грунт.

В табл. 8 представлены разработанные виды сухих инъекционных смесей, получаемых по технологии ЦНВ и вспомогательных химических добавок (стабилизатор, антивспениватель, ускоритель твердения и пр.). В соответствии с областью применения смеси разделены по классификационным признакам.

На примере инъекционной смеси на основе ЦНВ-100 (высокопроч.) в табл. 9 представлены физико-механические характеристики при разном водотвердом отношении. Согласно ГОСТ 33762–2016 «Материалы и системы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Требования к инъекционно-уплотняющим составам и уплотнениям трещин, полостей и расщелин», показатели свойств этой смеси позволяют отнести ее к инъекционно-уплотняющим составам с адгезионно-силовым замыканием трещин (группа АС).

Промышленное производство разработанных инъекционных смесей было освоено на заводе ООО «НПО «Паколь» (г. Казань) в 2018–2019 гг. За этот период на технологической линии, имеющей в качестве основного механического оборудования вибрационно-шаровую мельницу, было произведено свыше 400 т сухих инъекционных смесей.

Таблица 10

Table 10

Классификация смесей сухих напольных самовыравнивающихся, полученных на основе композиционных ЦНВ
Classification of dry floor self-leveling mixtures obtained on the basis of composite LWDC

Классификация по признакам	Смеси сухие напольные, применяемые при температуре окружающей среды														
	Свыше +5°C			Ниже +5°C			Свыше +5°C			Ниже +5°C					
	С маркой по прочности при сжатии														
	500	400М	600М	400М Зима	600М Зима	400К	600К	800К	1000К	400К Зима	600К Зима	800К Зима			
По наибольшей крупности зерен заполнителя	Тонко-дисперсные		Растворные мелкозернистые (М)				Растворные крупнозернистые (К)								
По виду вяжущего	Цементные			Цементные, сульфоалюминатные			Цементные			Цементные, сульфоалюминатные					
По функциональному назначению	Ремонтные поверхностно-восстановительные, конструкционные, напольные, самовыравнивающиеся														
По способу нанесения	Ручное														
По условиям применения	Для наружных и внутренних работ														
По скорости твердения*	Н			СБ			Н			Б			М		
По виду применяемой фибры	Полимерная/стальная														
Примечание. * Н – нормальнотвердеющие, Б – быстротвердеющие, СБ – сверхбыстротвердеющие.															

Самовыравнивающиеся сухие смеси для ремонта бетонных полов

Полы производственных, жилых и общественных объектов, как правило, изготавливают из цементного бетона [24]. Они испытывают множество различных эксплуатационных воздействий, связанных со значительными температурами, усадочными деформациями, увлажнением-высушиванием, а также влиянием химически агрессивных сред. При этом полы должны выдерживать различные статические и динамические нагрузки от перемещения людей и движения колесного транспорта, механического оборудования, складирования продукции и пр. Все это приводит к постепенному разрушению бетонных полов, которое проявляется в виде образования сетки микротрещин различной протяженности, отделения верхнего слоя (деламинация), поверхностного шелушения и пр. Практика показывает, что наиболее простым и эффективным способом устранения описанных дефектов является использование ремонтных самовыравнивающихся материалов, которые выпускают в виде сухих цементных смесей [25].

Поскольку к самовыравнивающимся материалам предъявляются повышенные требования по подвижности и растекаемости (марка по расплыву кольца $R_{к6}-R_{к7}$), то ЦНВ, обладая хорошими реологическими показателями, оказываются наиболее приемлемыми для них вяжущими. Кроме того, сухие напольные смеси на основе ЦНВ обладают и иными полезными свойствами при устройстве бетонных полов, например могут выпускаться как быстротвердеющими (с нормируемой прочностью 30–40 МПа в пределах 1–4 ч), так и высокопрочными (с классом по

прочности при сжатии до В100); как крупнозернистыми (толщина заливки до 300 мм), так и тонкодисперсными (толщина заливки до 3 мм) и др. В табл. 10 представлена классификация смесей сухих напольных самовыравнивающихся, которые были разработаны нами на основе композиционных ЦНВ.

Следует отметить, что для укладки самовыравнивающихся растворных смесей на основе ЦНВ не требуется сложного оборудования и приспособлений, технология заливки проста и нетрудоёмка. Использование в смесях различных ЦНВ сокращает межремонтные сроки, что в целом приводит к экономии финансовых затрат при эксплуатации бетонных полов.

Заключение

Очевидно, что в ближайшие десятилетия ожидается постепенное вытеснение традиционных цементов классов 32,5–52,5 композиционными цементами низкой водопотребности, которые в большей степени отвечают требованиям функциональности, экологичности, доступности, эксплуатационно-технической и экономической целесообразности. Производителям бетона, железобетона и сухих смесей следует обратить особое внимание на эту тенденцию, а также учитывать ежегодный рост стоимости тарифов и связанное с этим инфляционное давление, которые неизбежно повышают стоимость рядовых цементов. Сегодня производство композиционных ЦНВ, по сути, являющееся неприхотливой технологией, – залог конкурентоспособности заводов по производству различных цементных материалов и выживания их в жестких рыночных условиях.

Список литературы

1. Ткаченко А.А. Возможен ли переход к новой климатической экономике? // *Экономика. Налоги. Право*. 2021. Т. 14. № 4. С. 15–29. Doi: 10.26794/1999-849x-2021-14-4-15-29.
2. Ковалев Ю.Ю. Пять лет Парижскому соглашению: прошлое, настоящее и будущее глобального климатического договора // *История и современное мировоззрение*. 2021. Т. 3. № 1. С. 20–29. Doi: 10.33693/2658-4654-2021-3-1-20-29.
3. Медведева О.Е., Соловьева С.В., Стеценко А.В. Мировая климатическая повестка: экономические вызовы для России от введения Евросоюзом углеродного налога // *Экономика и управление народным хозяйством*. 2021. № 2 (233). С. 39–52. Doi: 10.24411/2072-4098-2021-10202
4. Александрова В.Д. Современная концепция циркулярной экономики // *International Journal of Humanities and Natural Sciences*. 2019. Vol. 5–1, pp. 87–93.
5. Gureva M.A. The theoretical basis of the concept of circular economy // *Journal of international economic affairs*. 2019. No. 3, pp. 2311–2336. Doi: 10.18334/eo.9.3.40990.
6. Schneider M. The cement industry on the way to a low carbon future innovation and technical trends in cement production. Proc. 8th Intern VDZ Congr. 2018 (Duesseldorf, 26–28 September 2018). Düsseldorf. 2018, pp. 55–72.
7. Клайн Дж. Глобальные изменения в производстве цемента в мировом масштабе // *ALITinform*. 2017. № 1. С. 12–20.
8. Чаттерджи А.К. Переход к строительству на основе цемента с низким «углеродным следом»: требования и препятствия // *Цемент и его применение*. 2018. № 2. С. 54–59.
9. Шнайдер М., Бецнер З. Экономические и технические преимущества композиционных цементов // *Цемент и его применение*. 2016. № 3. С. 36–39.
10. Агеева М.С., Шаповалов С.М., Боцман А.Н., Ищенко А.В. К вопросу использования промышленных отходов в производстве вяжущих веществ // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. № 9. С. 58–62.
11. Юдович Б.Э., Дмитриев А.М., Зубехин С.А., Башлыков Н.Ф., Фаликман В.Р., Сердюк В.Н., Бабаев Ш.Т. Цементы низкой водопотребности – вяжущие нового поколения // *Цемент и его применение*. 1997. № 4 (июль–август). С. 15–18.
12. Хохряков О.В., Хозин В.Г., Харченко И.Я., Газданов Д.В. Цементы низкой водопотребности – путь эффективного использования клинкера и минеральных наполнителей в бетонах // *Вестник МГСУ*. 2017. Т. 12. Вып. 10 (109). С. 1145–1152.
13. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Сибгатуллин И.Р., Харченко И.Я., Гиззатуллин А.Р. Карбонатные

References

1. Tkachenko A.A. Is the transition to a new climate economy possible? *Ekonomika. Nalogi. Pravo*. 2021. Vol. 14. No. 4, pp. 15–29. (In Russian). Doi: 10.26794/1999-849x-2021-14-4-15-29.
2. Kovalev Yu.Yu. Five years of the Paris Agreement: past, present and future of the global climate treaty. *Istoriya i sovremennoye mirovozzreniye*. 2021. Vol. 3. No. 1, pp. 20–29. (In Russian). Doi: 10.33693/2658-4654-2021-3-1-20-29.
3. Medvedeva O.E., Solovieva S.V., Stetsenko A.V. World climate agenda: economic challenges for Russia from the introduction of the EU carbon tax. *Ekonomika i upravleniye narodnym khozyaystvom*. 2021. No. 2 (233), pp. 39–52. (In Russian). Doi: 10.24411/2072-4098-2021-10202
4. Aleksandrova V.D. The modern concept of the circular economy. *International Journal of Humanities and Natural Sciences*. 2019. Vol. 5–1, pp. 87–93. (In Russian).
5. Gureva M.A. The theoretical basis of the concept of circular economy. *Journal of international economic affairs*. 2019. No. 3, pp. 2311–2336. Doi: 10.18334/eo.9.3.40990.
6. Schneider M. The cement industry on the way to a low carbon future innovation and technical trends in cement production. Proc. 8th Intern VDZ Congr. 2018 (Duesseldorf, 26–28 September 2018). Düsseldorf. 2018, pp. 55–72.
7. Cline J. Global changes in cement production on a global scale. *ALITinform*. 2017. No. 1, pp. 12–20. (In Russian).
8. Chatterjee A.K. Transition to construction based on cement with a low carbon footprint: requirements and obstacles. *Tsement i ego primeneniye*. 2018. No. 2, pp. 54–59. (In Russian).
9. Schneider M., Betzner Z. Economic and technical advantages of composite cements. *Tsement i ego primeneniye*. 2016. No. 3, pp. 36–39. (In Russian).
10. Ageeva M.S., Shapovalov S.M., Botsman A.N., Ishchenko A.V. To the question of the use of industrial waste in the production of binders. *Vestnik of Belgorod State Technical University named after V.G. Shukhov*. 2016. No. 9, pp. 58–62. (In Russian).
11. Yudovich B.E., Dmitriev A.M., Zubekhin S.A., Bashlykov N.F., Falikman V.R., Serdyuk V.N., Babaev Sh.T. Cements of low water demand – binders of a new generation. *Tsement i ego primeneniye*. 1997. No. 4 (July–August). pp. 15–18. (In Russian).
12. Khokhryakov O.V., Khozin V.G., Kharchenko I.Ya., Gazdanov D.V. Cements of low water demand – a way of efficient use of clinker and mineral fillers in concretes. *Vestnik of Moscow State University of Civil Engineering*. 2017. Vol. 12. Iss. 10 (109), pp. 1145–1152. (In Russian).
13. Khozin V.G., Khokhryakov O.V., Sibgatullin I.R., Kharchenko I.Ya., Gizzatullin A.R. Carbonate cements of low water demand - a green alternative to the

- цементы низкой водопотребности – зеленая альтернатива цементной индустрии России // *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 76–82.
14. Тимашев В.В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. М.: Наука, 1986. 424 с.
 15. Щербakov Е. Золошлаковая революция // *Сибирский энергетик*. 2015. № 33 (444). URL: <http://www.vsp.ru/2015/09/04/zoloshlakovaya-revolyuetsiya-2/> (дата обращения: 29.12.2021).
 16. Марков А.Ю., Строкова В.В., Маркова И.Ю. Оценка свойств топливных зол как компонентов композиционных материалов // *Строительные материалы*. 2019. № 4. С. 77–83. Doi: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-769-4-77-83>
 17. Волюнкина Е.П. Анализ состояния и проблем переработки техногенных отходов в России // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2017. № 2 (20). С. 43–49.
 18. Lieven Machiels, Peter Tom Jones. Green slag valorisation is now an industrial success story. *Sixth International Slag Valorisation Symposium* (Mechelen, Belgium). 2019. URL: <https://new-mine.eu/green-slag-valorisation-industrial-success-story> (дата обращения: 29.12.2021).
 19. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Козлов Р.В. Экологический рейтинг «карбонатных» цементах низкой водопотребности и бетонов на их основе // *Известия КГАСУ*. 2021. № 2 (56). С. 60–66. Doi: 10.52409/20731523_2021_2_60
 20. Львович К.И. Песчаный бетон – строительный материал России // *ЖБИ и конструкции*. 2017. № 3. С. 58–61.
 21. Мирсаяпов И.Т., Ахметзянов Д.Р. Применение шага колонн 18 м в железобетонных каркасах и оценка эффективности применения высокопрочного бетона в каркасах одноэтажных промышленных зданий с различной сеткой колонн // *Известия КГАСУ*. 2019. № 3 (49). С. 112–120.
 22. Харченко И.Я., Панченко А.И., Алексеев В.А., Харченко А.И. Ликвидация водопроводов при строительстве и эксплуатации тоннельных и притоннельных сооружений // *Жилищное строительство*. 2018. № 9. С. 24–29.
 23. Калач Ф.Н. Оценка эффективности использования технологии инъекционного укрепления слабых грунтов в основании фундаментов мелкого заложения саморасширяющимися растворами // *Construction and Geotechnics*. 2020. Т. 11. № 2. С. 62–77.
 24. Федюлов А.А. Полы для жилых и общественных зданий // *Строительные материалы*. 2015. № 7. С. 60–62.
 25. Гусев Н.И., Скачков Ю.П., Кочеткова М.В. Наливные полы в помещениях различного назначения // *Сухие строительные смеси*. 2015. № 2. С. 13–16.
 26. cement industry in Russia. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 76–82. (In Russian).
 27. Timashev V.V. Izbrannyye trudy. Sintez i gidratatsiya vyazhushchikh materialov [Selected works. Synthesis and hydration of binders]. Moscow: Nauka. 1986. 424 p.
 28. Shcherbakov E. Ash and slag revolution. *Sibirskiy energetik*. 2015. No. 33 (444). URL: <http://www.vsp.ru/2015/09/04/zoloshlakovaya-revolyuetsiya-2/> (date of access: 10/12/2021). (In Russian).
 29. Markov A.Yu., Strokova V.V., Markova I.Yu. Evaluation of properties of fuel ashes as components of composite materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 4, pp. 77–83. Doi: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-769-4-77-83> (In Russian).
 30. Volynkina E.P. Analysis of the state and problems of industrial waste processing in Russia. *Vestnik of the Siberian State Industrial University*. 2017. No. 2 (20), pp. 43–49. (In Russian).
 31. Lieven Machiels, Peter Tom Jones. Green slag valorisation is now an industrial success story. *Sixth International Slag Valorisation Symposium* (Mechelen, Belgium). 2019. URL: <https://new-mine.eu/green-slag-valorisation-industrial-success-story> (date of access: 10.12.2021)
 32. Khozin V.G., Khokhryakov O.V., Kozlov R.V. The environmental rating of “carbonate” cements is low water demand and concrete based on them. *Izvestiya of the Kazan State University of Architecture and Construction*. 2021. No. 2 (56), pp. 60–66. (In Russian). Doi: 10.52409/20731523_2021_2_60
 33. Lvovich K.I. Sandy concrete - a building material in Russia. *HBI i konstruktzii*. 2017. No. 3, pp. 58–61. (In Russian).
 34. Mirsayapov I.T., Akhmetzyanov D.R. The use of a column spacing of 18 m in reinforced concrete frames and an assessment of the effectiveness of the use of high-strength concrete in the frames of one-story industrial buildings with a different grid of columns. *Izvestiya of the Kazan State University of Architecture and Construction*. 2019. No. 3 (49), pp. 112–120. (In Russian).
 35. Harchenko I.Ya., Panchenko A.I., Alekseev V.A., Harchenko A.I. Elimination of water manifestations when constructing and operating tunnel and near the tunnel structures. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 2018. No. 9, pp. 24–29. (In Russian).
 36. Kalach F.N. Evaluation of the efficiency of using the technology of injection strengthening of weak soils at the base of shallow foundations with self-expanding mortars. *Construction and Geotechnics*. 2020. Vol. 11. No. 2, pp. 62–77. (In Russian).
 37. Fedulov A.A. Floors for residential and public buildings. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 7, pp. 60–62. (In Russian).
 38. Gusev N.I., Skachkov Yu.P., Kochetkova M.V. Self-leveling floors in premises for various purposes. *Sukhiye stroitel'nyye smesi*. 2015. No. 2, pp. 13–16. (In Russian).

С.В. ФЕДОСОВ^{1,2}, д-р техн. наук, академик РААСН (FedosovSV@mgsu.ru);
В.Е. РУМЯНЦЕВА^{2,3}, д-р техн. наук, член-корр. РААСН (varrym@gmail.com);
И.В. КРАСИЛЬНИКОВ^{2,3}, канд. техн. наук (korasb@mail.ru);
И.А. КРАСИЛЬНИКОВА⁴, инженер (irinanebukina@rambler.ru)

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

² Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук (127238, г. Москва, Локомотивный пр., 21)

³ Ивановский государственный политехнический университет (153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 21)

⁴ Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87)

Математическое моделирование нестационарного массопереноса в системе «цементный бетон — жидкая среда», лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей

Обоснована актуальность новых научных исследований, направленных на моделирование физико-химических процессов, протекающих в цементных бетонах при их эксплуатации и оказывающих прямое влияние на их долговечность. Описаны основные виды коррозии бетонов. Математически сформулирована задача массообменных процессов, протекающих в плоской железобетонной стенке при жидкостной коррозии бетона, лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей. Представлена математическая задача массопереноса в безразмерном виде и в области изображений по Лапласу. Приведены полученные решения задачи, описывающие безразмерные концентрации переносимого компонента по толщине бетона, позволяющие рассчитывать динамику процесса.

Ключевые слова: цементный бетон, концентрация гидроксида кальция, коррозия, массоперенос, жидкая среда, массопроводность, диффузия, конвекция, критерии подобия.

Для цитирования: Федосов С.В., Румянцова В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. Математическое моделирование нестационарного массопереноса в системе «цементный бетон – жидкая среда», лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 134–140. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-134-140>

S.V. FEDOSOV^{1,2}, Doctor of Sciences (Engineering), Academician of the RAACS (FedosovSV@mgsu.ru);

V.E. RUMYANTSEVA^{2,3}, Doctor of Sciences (Engineering), Corresponding Member of RAACS (varrym@gmail.com);

I.V. KRASILNIKOV^{2,3}, Candidate of Sciences (Engineering) (korasb@mail.ru); I.A. KRASILNIKOVA⁴, Engineer (irinanebukina@rambler.ru)

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

² Research Institute of Building Physics of the Russian Academy of Architecture and Construction Sciences (21, Lokomotivnyy Driveway, Moscow, 127238, Russian Federation)

³ Ivanovo State Polytechnic University (21, Sheremetevskiy Avenue, 153000, Ivanovo, Russian Federation)

⁴ Vladimir State University named after Alexander and Nikolai Stoletovs (87, Gorky Street, Vladimir, 600000, Russian Federation)

Mathematical Modeling of Unsteady Mass Transfer in the Cement Concrete — Liquid Medium System, Limited by Internal Diffusion and External Mass Transfer

The relevance of new scientific research aimed at modeling the physico-chemical processes occurring in cement concretes during their operation, which have a direct impact on their durability, is substantiated. The main types of concrete corrosion are described. The problem of mass transfer processes occurring in a flat reinforced concrete wall with liquid corrosion of concrete limited by internal diffusion and external mass transfer is mathematically formulated. The mathematical problem of mass transfer in dimensionless form and in the field of Laplace images is presented. The obtained solutions of the problem describing the dimensionless concentrations of the transferred component over the thickness of concrete, allowing to calculate the dynamics of the process, are presented.

Keywords: cement concrete, calcium hydroxide concentration, corrosion, mass transfer, liquid medium, mass conductivity, diffusion, convection, similarity criteria.

For citation: Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Krasilnikova I.A. Mathematical modeling of unsteady mass transfer in the cement concrete-liquid medium system, limited by internal diffusion and external mass transfer. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 134–140. (In Russian).

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-134-140>

В процессе эксплуатации любая конструкция подвержена воздействию окружающей среды, которая порождает различные коррозионные процессы в бетоне. Коррозию и разрушение бетона могут вызывать [1]: вода (речная, морская, промышленные и

бытовые стоки); периодически и многократно повторяющиеся колебания температуры (годовые и суточные), попеременное замерзание и оттаивание, нагрев и охлаждение; процессы увлажнения и высыхания (колебания атмосферной влажности, специ-

фические условия службы); механические воздействия (удары волн, выветривание, истирание); биологически вредные воздействия бактерий. Однако коррозию бетона инициирует не только окружающая среда, могут быть и внутренние причины повреждения бетона, например высокая водопроницаемость, взаимодействие щелочей цемента с кремнеземом заполнителя, изменение объема из-за различия температурного расширения цемента и заполнителя и др. Между тем внутренние причины, вызывающие коррозию бетона, можно не допустить в процессе проектирования и изготовления конструкции, а воздействие внешней среды можно лишь ограничить различными методами антикоррозионной защиты. Для того чтобы смоделировать процессы коррозии, вызванные внешней средой, необходимо ввести классификацию степени влияния среды. Существует несколько классификаций процессов коррозии, приведем самые распространенные.

Согласно нормативному документу СП 28.13330.2017 (Актуализированная редакция СНиП 2.03.11–85) «Защита строительных конструкций от коррозии», регламентирующему защиту бетонных и железобетонных конструкций, бетон и цементный камень как его матричная часть эксплуатируются в различных агрессивных средах: газообразной (в виде воздуха с загрязняющими веществами); твердой (в виде пыли и осажденных на поверхности конструкций загрязняющих взвешенных веществ); жидкой (в виде природных или загрязненных техническими продуктами и отходами поверхностных и грунтовых вод); биологически активной (в виде микроорганизмов). В большинстве случаев на конструкции действует многофазная среда. Так, воздух промышленных предприятий часто содержит взвешенную жидкую (в виде тумана) и твердую (в виде пыли, дыма) фазы. Каждой среде дается оценка степени агрессивности в зависимости от концентрации в ней агрессивных веществ и характеристик бетона по водонепроницаемости и виду цемента. Однако в оценке степени агрессивности среды не регламентированы продолжительность ее воздействия, характер и степень повреждений, глубина коррозионного поражения и другие факторы. Среды, в зависимости от содержания и концентрации компонентов, по степени агрессивности подразделяются на неагрессивные, слабо-, средне- и сильноагрессивные. При этом они различны для бетона и железобетона [2].

Известно, что за стабильность существования высокоосновных соединений бетона (алит, белит, трехкальциевый алюминат, четырехкальциевой алюмоферрит) отвечает свободный гидроксид кальция, содержащийся в порах бетона. Именно свободный гидроксид кальция определяет массоперенос в системе «цементный бетон – жидкая среда», изменения содержания которого в теле бетона приводят к коррозии первого вида [3], а в конечном итоге к не-

гативным необратимым последствиям для долговечности конструкций. Ранее научной школой авторов были опубликованы работы по теоретическому исследованию процессов массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов, описывающих процесс на начальной стадии [4], учитывающих наличие внутреннего источника массы свободного гидроксида кальция [5] и нелинейность кривой равновесия [6]. В многолетних исследованиях создан научный задел, касающийся центрального вопроса долговечности железобетонных конструкций – коррозионного повреждения в них структуры бетонов и деструктивной эволюции функциональных свойств [7]. Приведенные в работах [4–7] математические модели основаны на теории массопереноса академика А.В. Лыкова [8].

На рис. 1 показана иллюстрация физической модели процесса массопереноса свободного гидроксида кальция из стенки резервуара в жидкость, обусловленная диффузией переносимого компонента из твердой фазы в жидкую. После завершения монтажа резервуара, пуска в эксплуатацию и заполнения жидкостью начинается взаимодействие фаз, характеризующееся началом диффузии гидроксида кальция по толщине конструкции в направлении координаты x к границе раздела фаз δ , переходом через эту границу и распределением в объеме жидкости. При этом поток переносимого компонента будет определяться вектором $\vec{J}_m(\tau)$.

Процесс твердения бетона на цементном вяжущем сопровождается химическими реакциями гидратации алита (C_3S) и белита (C_2S), приводящими к тому, что в бетоне образуется свободный гидроксид кальция. Именно его наличие и является первопричиной коррозии первого вида, поскольку именно он вымывается из бетона жидкой средой. Этот процесс обусловлен диффузией свободного гидроксида кальция из толщи бетона к его поверхности, граничащей

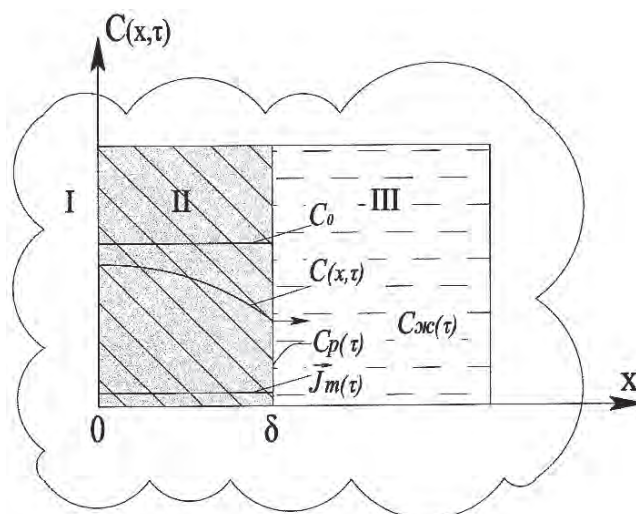


Рис. 1. Общая схема моделируемого процесса: I – внешняя среда; II – бетон; III – жидкость

Fig. 1. General scheme of the simulated process: I – external environment; II – concrete; III – liquid

со средой, переходом вещества через границу раздела фаз твердое тело – жидкость и растворением в жидкой среде.

Согласно теории массопереноса А.В. Лыкова [8] в общем случае для коррозии первого и второго вида диффузия свободного гидроксида кальция в пористой структуре бетона описывается нелинейным дифференциальным уравнением массопроводности параболического типа с источниковым членом:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k(x, \tau) \text{grad} C(x, \tau)] + q_v(x, \tau) / \rho_{\text{бет}}, \quad (1)$$

где $k(x, \tau)$ – коэффициент массопроводности (диффузии), $\text{м}^2/\text{с}$; $C(x, \tau)$ – концентрация свободного гидроксида кальция в бетоне в момент времени τ в произвольной точке с координатой x , $\text{кг СаО}/\text{кг бетона}$; $q_v(x, \tau)$ – мощность объемного источника массы вследствие химических или фазовых превращений, $\text{кг СаО}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; $\rho_{\text{бет}}$ – плотность бетона, $\text{кг}/\text{м}^3$.

При отсутствии источника массы ($q_v(x, \tau)=0$) уравнение (1) переходит в уравнение массопроводности, которое описывает массоперенос при жидкостной коррозии бетона первого вида.

Уравнение массопроводности в виде (1) позволяет производить расчеты при изменяющихся по времени и координате параметров процесса: коэффициентов массопроводности и массоотдачи, мощности объемного источника массы вследствие фазовых и химических превращений, что очень важно для большинства практических расчетов физической картины процессов массопереноса и конечных результатов расчетов. Получить аналитическое решение нелинейного дифференциального уравнения крайне затруднительно. Для решения задач массопереноса подобного рода в течение многих лет применяется численно-аналитический метод микропроцессов [5, 9]. Особенность метода заключается в том, что время всего процесса представляется непрерывной цепью микропроцессов:

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i. \quad (2)$$

Начальным условием для каждого микропроцесса начиная со второго является конечное распределение концентраций, полученное по результатам расчета предыдущего этапа.

Такой подход позволяет проводить расчеты, полагая коэффициенты переноса и физико-химические характеристики системы постоянными для рассматриваемого микропроцесса, но скачкообразно изменяющимися при переходе от одного этапа к последующему.

Для i -го микропроцесса краевая задача массопереноса с начальными и граничными условиями может быть представлена в виде:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta; \quad (3)$$

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C(x, \tau) = C_0(x); \quad (4)$$

$$\frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0; \quad (5)$$

$$\beta[C(\delta, \tau) - C_p(\tau)] = -k \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x}, \quad (6)$$

где $C_0(x)$ – распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона в начале i -го микропроцесса в момент времени, $\text{кг СаО}/\text{кг бетона}$; $C_p(\tau)$ – равновесная концентрация переносимого компонента на поверхности твердого тела, $\text{кг СаО}/\text{кг бетона}$; β – коэффициент массоотдачи в жидкой среде, $\text{м}/\text{с}$; δ – толщина стенки конструкции, м ; x – координата, м ; τ – время, с .

Начальное условие (4) показывает, что в момент времени, принимаемый за начало расчета i -го микропроцесса, концентрация переносимого компонента (гидроксида кальция) распределена по толщине конструкции неравномерно. При этом начальное распределение концентрации переносимого компо-

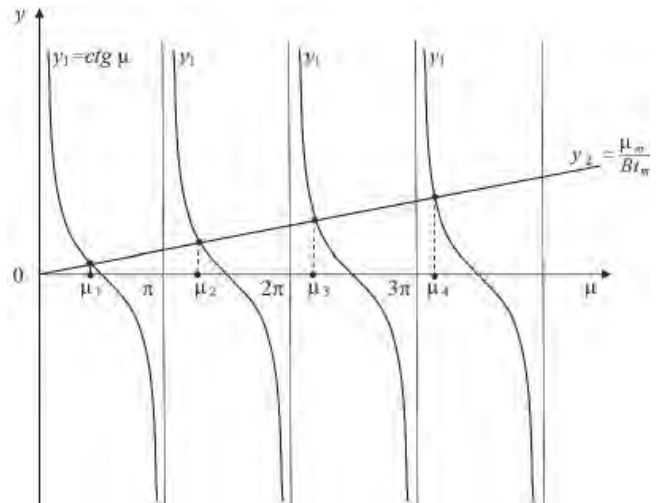


Рис. 2. Графическая схема определения корней характеристического уравнения (17)

Fig. 2. Graphic scheme for determining the roots of the characteristic equation (17)

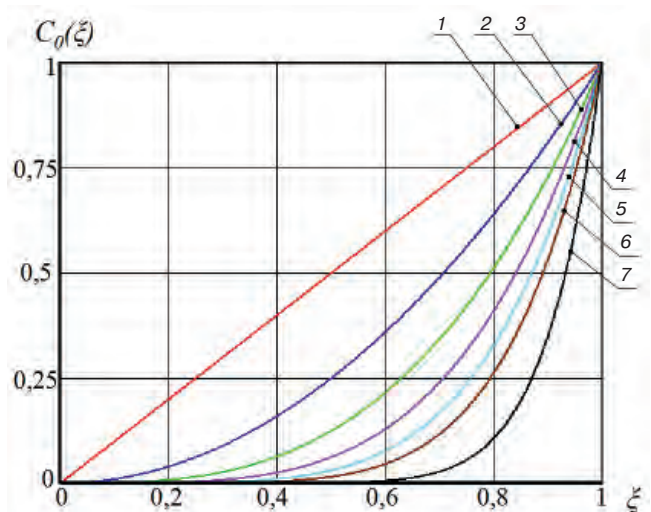


Рис. 3. Иллюстрация степенной зависимости вида ζ^n при различных показателях степени n : 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; 6 – 6; 7 – 10

Fig. 3. Illustration of a power dependence of the form ζ^n for various exponents n : 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; 6 – 6; 7 – 10

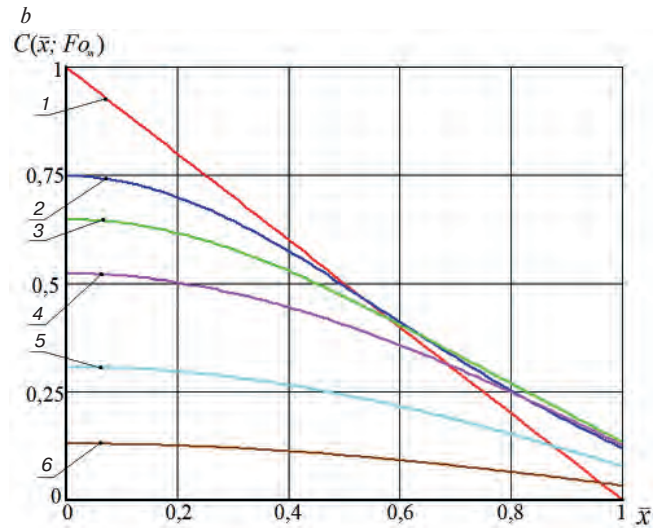
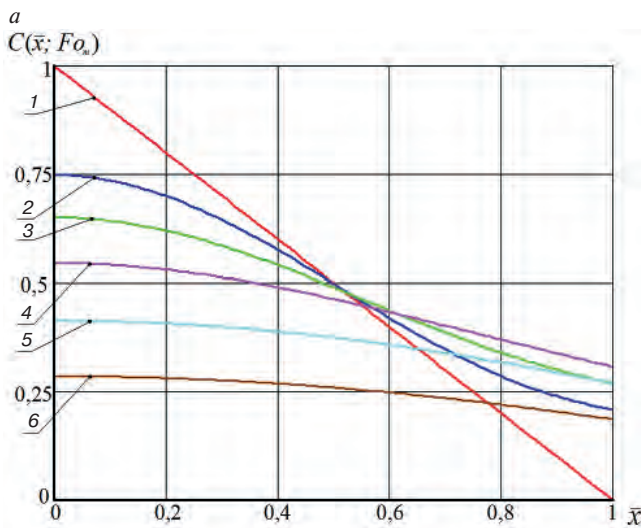


Fig. 4. Profiles of dimensionless concentrations over the thickness of the structure at the initial distribution of the concentration of the target component in the form of dependence $C_0(\xi)=1-\xi$ (curve 1) and at Fo_m equal to: 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 0.2; 5 – 0.5; 6 – 1; a – $Bi_m=1$; b – $Bi_m=5$

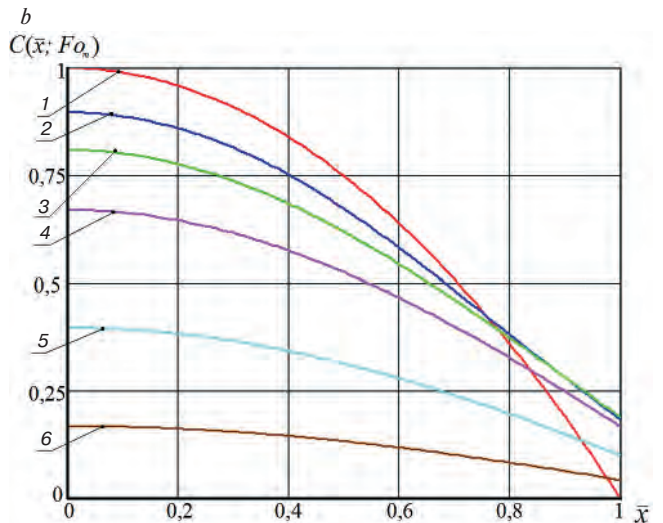
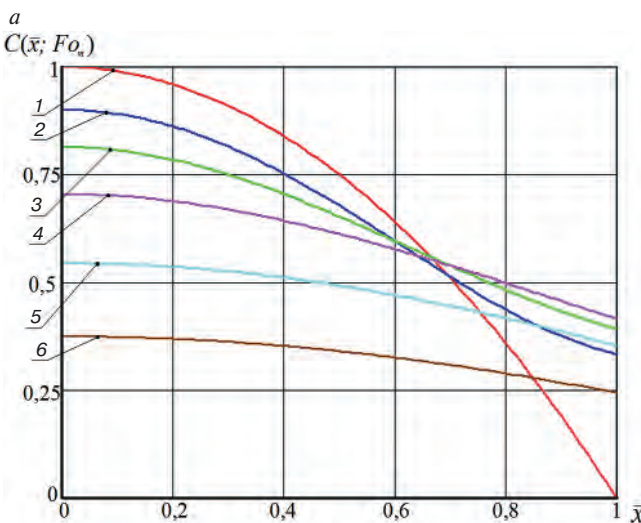


Fig. 5. Profiles of dimensionless concentrations over the thickness of the structure at the initial distribution of the concentration of the target component in the form of dependence $C_0(\xi)=1-\xi^2$ (curve 1) and at Fo_m equal to: 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 0.2; 5 – 0.5; 6 – 1; a – $Bi_m=1$; b – $Bi_m=5$

нента в твердой фазе должно быть описано какой-либо математической функцией [10].

Условие (5), называемое условием непроницаемости, показывает отсутствие массопотока через границу конструкции, контактирующей с окружающей средой с левой стороны неограниченной пластины.

Поскольку на левой границе происходит взаимодействие по схеме твердое тело – жидкость, необходимо учитывать конвективный перенос вещества, т. е. применить граничные условия третьего рода, описанные уравнением (6).

Для упрощения решений введем безразмерные переменные и критерии подобия, удобные для качественного анализа процессов коррозии:

$$C(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_0 - C(x, \tau)}{C_0 - C_p}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta}, \quad Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}, \quad Bi_m = \frac{\beta\delta}{k}, \quad (7)$$

где $C(\bar{x}, Fo_m)$ – безразмерная концентрация гидроксида кальция в поровой структуре бетона; \bar{x} – безразмерная координата; Fo_m – массообменный критерий подобия Фурье; Bi_m – массообменный критерий подобия Био.

Краевая задача массопроводности в безразмерном виде запишется так:

$$\frac{\partial C(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 C(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (8)$$

$$\text{Начальное условие: } C(\bar{x}, 0) = C_0(\bar{x}). \quad (9)$$

$$\text{Граничные условия: } \frac{\partial C(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0; \quad (10)$$

$$\frac{\partial C(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = -Bi_m C(1, Fo_m). \quad (11)$$

Решение системы уравнений (8)–(11) проведено методом интегрального преобразования Лапласа.

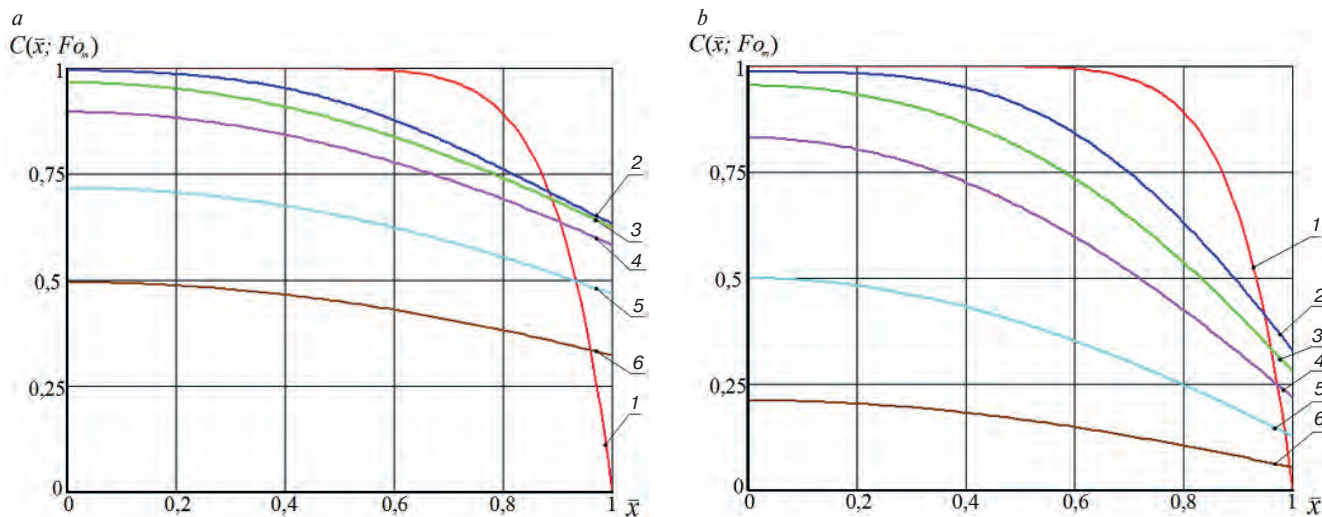


Рис. 6. Профили безразмерных концентраций по толщине конструкции при начальном распределении концентрации целевого компонента в виде зависимости $C_0(\xi)=1-\xi^{10}$ (кривая 1) и при Fo_m , равной: 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; 6 – 1; а – $Bi_m=1$; б – $Bi_m=5$
Fig. 6. Profiles of dimensionless concentrations over the thickness of the structure at the initial distribution of the concentration of the target component in the form of dependence $C_0(\xi)=1-\xi^{10}$ (curve 1) and at Fo_m equal to: 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 0.2; 5 – 0.5; 6 – 1; а – $Bi_m=1$; б – $Bi_m=5$

Суть метода решения краевых задач с помощью интегрального преобразования Лапласа заключается в отображении исходного дифференциального уравнения и краевых условий в комплексную область, в выполнении математических операций для получения решения в области изображений и последующего перевода изображения в область оригиналов. Переводя уравнение (8) в область изображений по Лапласу с учетом начального условия (9), получаем:

$$\frac{d^2 C(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2} - s \cdot C(\bar{x}, s) + C_0(\bar{x}) = 0. \quad (12)$$

Для граничных условий будем иметь:

$$\frac{dC(0, s)}{d\bar{x}} = 0; \quad (13)$$

$$\frac{dC(1, s)}{d\bar{x}} = -Bi_m C(1, s). \quad (14)$$

Аналогичное решение задачи для случая теплопроводности получено в [11]. Запишем преобразование:

$$C(\bar{x}, s) = \frac{[Bi_m \cdot sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot ch(\sqrt{s})] ch(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s} [Bi_m \cdot ch(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s})]} \int_0^{\bar{x}} C_0(\xi) ch(\sqrt{s}\xi) d\xi - \frac{1}{\sqrt{s}} \left[sh(\sqrt{s}\bar{x}) \int_0^{\bar{x}} C_0(\xi) ch(\sqrt{s}\xi) d\xi + ch(\sqrt{s}\bar{x}) \int_0^{\bar{x}} C_0(\xi) sh(\sqrt{s}\xi) d\xi \right]. \quad (15)$$

Очевидно, что второе слагаемое правой части уравнения (15) обращается в ноль, поскольку для выполнения условий второй теоремы разложения его необходимо умножить и разделить на фигурную скобку знаменателя первого слагаемого. Это не что иное, как характеристическое уравнение вида:

$$[\sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}) + Bi_m \cdot ch(\sqrt{s})] = 0. \quad (16)$$

Переведем уравнение (16) в область тригонометрических функций:

$$tg(\mu_m) = \frac{Bi_m}{\mu_m} \text{ или } ctg(\mu_m) = \frac{\mu_m}{Bi_m}. \quad (17)$$

Проведя ряд сложных тригонометрических преобразований, получим окончательное решение искомой краевой задачи массопроводности (8)–(11) в безразмерных переменных:

$$C(\bar{x}, Fo_m) = 2 \frac{Bi_m + 1}{Bi_m + 2} \int_0^{\bar{x}} C_0(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m^2 + \mu_m^2}{Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2} \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \cdot \int_0^{\bar{x}} C_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi. \quad (18)$$

Расчет полей концентраций переносимого компонента по формуле (18) сопровождается поиском корней характеристического уравнения (17). Графическая иллюстрация к процедуре определения корней характеристического уравнения приведена на рис. 2.

В качестве примера возможностей расчета продемонстрируем результаты проведенного численного эксперимента, при котором начальное распределение принималось по степенной зависимости: $C_0(\xi) = \xi^n$. Изменение графика степенной функции при различных показателях степени показано на рис. 3. Результаты расчетов при показателях степени 1, 2 и 10 представлены на рис. 4–6.

Полученные в ходе численного эксперимента графические зависимости хорошо согласуются с физическими представлениями о процессе коррозионного массопереноса по механизму первого вида [5, 6, 12, 13]. Заметим также, что указанные расчеты не только качественных, но и количественных характеристик процессов возможны только при имеющейся информации о динамике и кинетике изучаемых явлений, полученной на базе обширных экспериментальных исследований, что и будет предметом дальнейшего изучения.

Полученное решение (18) является математической моделью реального процесса массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов, лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей. Данное решение позволяет получить полную картину распределения вещества с течением времени и проанализировать кинетику и динамику

процесса. Это, в свою очередь, позволяет организовать мониторинг изменения прочности материала железобетонной конструкции в течение ее жизненного цикла эксплуатации.

Список литературы

1. Розенталь Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости. М.: ФГУП ЦПП, 2006. 520 с.
2. Николаев С.В., Травуш В.И., Табунщиков Ю.А., Колубков А.Н., Соломанидин Г.Г., Магай А.А., Дубынин Н.В. Нормативная база высотного строительства в России // *Жилищное строительство*. 2016. № 1–2. С. 3–7.
3. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. 303 с.
4. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Касьяненко Н.С. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов. Малые значения чисел Фурье, с внутренним источником массы // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58. № 1. С. 97–99.
5. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Касьяненко Н.С. Теоретические и экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов при наличии внутреннего источника массы // *Строительные материалы*. 2013. № 6. С. 44–47.
6. Федосов, С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Касьяненко Н.С. Моделирование массопереноса в процессах коррозии первого вида цементных бетонов в системе «жидкость–резервуар» при наличии внутреннего источника массы в твердой фазе // *Вестник гражданских инженеров*. 2013. № 2 (37). С. 65–70. DOI: 10.1088/1757-899X/456/1/012039
7. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Методы математической физики в приложениях к проблемам коррозии бетона в жидких агрессивных средах. М.: АСВ, 2021. 246 с.
8. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гостехиздат, 1954. 296 с.
9. Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. Monitoring of the penetration of chloride ions to the reinforcement surface through a concrete coating during liquid corrosion. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2018. 463(4):042048. DOI:10.1088/1757-899X/463/4/042048
1. Rozental' N.K. Korroziionnaja stojkost' cementnyh betonov nizkoj i osobo nizkoj pronicaemosti [Corrosion resistance of cement concretes of low and very low permeability]. Moscow: FGUP CPP. 2006. 520 p.
2. Nikolaev S.V., Nikolaev S.V., Travush V.I., Tabunshnikov Ju.A., Kolubkov A.N., Solomanidin G.G., Magaj A.A., Dubynin N.V. Regulatory framework of high-rise construction in Russia. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 2016. No. 1–2, pp. 3–7. (In Russian).
3. Mchedlov-Petrosjan O.P. Himiya neorganicheskikh stroitel'nyh materialov [Chemistry of inorganic building materials]. Moscow: Stroyizdat. 1988. 303 p.
4. Fedosov S.V., Rumjanceva V.E., Krasil'nikov I.V., Kas'janenko N.S. Non-stationary mass transfer in the processes of corrosion of the second type of cement concrete. Small Fourier numbers, with internal mass source. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedeniy. Serija: Himiya i himicheskaya tehnologiya*. 2015. Vol. 58. No. 1, pp. 97–99. (In Russian).
5. Fedosov S.V., Rumjanceva V.E., Krasil'nikov I.V., Kas'janenko N.S. Theoretical and experimental studies of processes of corrosion of the first kind of cement concretes in the presence of inner source of mass. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 6, pp. 44–47. (In Russian).
6. Fedosov S.V., Romyanceva V.E., Krasil'nikov I.V., Kasyanenko N.S. Modeling of mass transfer in the processes of corrosion of the first type of cement concrete in the “liquid–reservoir” system in the presence of an internal source of mass in the solid phase. *Vestnik grazhdanskih inzhenerov*. 2013. No. 2 (37), pp. 65–70. (In Russian).
7. Fedosov S.V., Romyanceva V.E., Krasil'nikov I.V. Metody matematicheskoy fiziki v prilozhenijah k problemam korrozii betona v zhidkih agressivnyh sredah [Methods of mathematical physics in applications to the problems of concrete corrosion in liquid aggressive media]. Moscow: ASV. 2021. 246 p.
8. Lykov A.V. Yavleniya perenosa v kapillyarno-poristyh telah [Transport phenomena in capillary-porous bodies]. Moscow: Gostehizdat. 1954. 296 p. (In Russian).
9. Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. Monitoring of the penetration of chloride ions to the reinforcement surface through a concrete coating during liquid corrosion. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2018. 463(4):042048. DOI:10.1088/1757-899X/463/4/042048

References

10. Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S. Physical and mathematical modelling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. 012039. DOI: 10.1088/1757-899X/456/1/012039
11. Федосов С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии. Иваново: ИПК ПресСто, 2010. 364 с.
12. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Логинова С.А. Исследование влияния процессов массопереноса на надежность и долговечность железобетонных конструкций, эксплуатируемых в жидких агрессивных средах // *Строительные материалы*. 2017. № 12. С. 52–57. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-755-12-52-57>
13. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Федосова Н.Л. Исследование диффузионных процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов. *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58. № 1. С. 100–104.
10. Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S. Physical and mathematical modelling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. 012039. DOI: 10.1088/1757-899X/456/1/012039
11. Fedosov S.V. Teplomassoperenos v tehnologicheskikh processah stroitel'noy industrii [Heat and mass transfer in technological processes in the construction industry]. Ivanovo: IPK PresSto. 2010. 364 p.
12. Fedosov S.V., Romyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Loginova S.A. Study of effect of mass transfer processes on reliability and durability of reinforced concrete structures operating in liquid aggressive media. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 12, pp. 52–57. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-755-12-52-57>. (In Russian).
13. Fedosov S.V., Rumjanceva V.E., Krasil'nikov I.V., Fedosova N.L. Study of diffusion processes of mass transfer during liquid corrosion of the first type of cement concrete. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Serija: Himija i himicheskaja tehnologija*. 2015. Vol. 58. No. 1, pp. 99–104. (In Russian).

Требования к статьям, направляемым для публикации в журнал «Строительные материалы»[®]

Уважаемые авторы!

Приступая к оформлению статьи для журнала внимательно ознакомьтесь с правилами и рекомендациями, размещенными на сайте издательства. Как подготовить к публикации научно-техническую статью см. раздел <https://journal-cm.ru/index.php/ru/avtoram>

Статьи, направляемые для опубликования, должны оформляться в соответствии с техническими требованиями издания:

- текст статьи должен быть набран в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате *.doc или *.rtf;
- графический материал (графики, схемы, чертежи, диаграммы, логотипы и т. п.) должен быть выполнен в графических редакторах: CorelDraw, Adobe Illustrator и сохранен в форматах *.cdr, *.ai, *.eps соответственно. Сканирование графического материала и импорт его в перечисленные выше редакторы недопустимо;
- иллюстративный материал (фотографии, коллажи и т. п.) необходимо сохранять в формате *.tif, *.psd, *.jpg (качество «8 – максимальное») или *.eps с разрешением не менее 300 dpi, размером не менее 115 мм по ширине, цветовая модель CMYK или Grayscale.

Материал, передаваемый в редакцию в электронном виде, должен сопровождаться:

- рекомендательным письмом руководителя предприятия (института);
- лицензионным договором о передаче права на публикацию;
- распечаткой, лично подписанной ВСЕМИ авторами;
- рефератом объемом не менее 150 слов на русском и английском языках;
- подтверждением, что статья предназначена для публикации в журнале «Строительные материалы»[®], ранее нигде не публиковалась и в настоящее время не передана в другие издания;
- сведениями об авторах с указанием полностью фамилии, имени, отчества, ученой степени, должности, контактных телефонов, почтового и электронного адресов (заполненная информационная карта).

Особое внимание библиографическим спискам!

НЕ РЕКОМЕНДУЕТСЯ:

1. Включать ссылки на федеральные законы, подзаконные акты, ГОСТы, СНиПы и др. нормативную литературу. Упоминание нормативных документов, на которые опирается автор в испытаниях, расчетах или аргументации, лучше делать непосредственно по тексту статьи.
2. Ссылаться на учебные и учебно-методические пособия; статьи в материалах конференций и сборниках трудов, которым не присвоен ISBN и которые не попадают в ведущие библиотеки страны и не индексируются в соответствующих базах.
3. Ссылаться на диссертации и авторефераты диссертаций.
4. Самоцитирование, т. е. ссылки только на собственные публикации автора. Такая практика не только нарушает этические нормы, но и приводит к снижению количественных публикационных показателей автора.

ОБЯЗАТЕЛЬНО следует:

1. Ссылаться на статьи, опубликованные за последние 2–5 лет в ведущих научно-технических и научных изданиях, на которые опирается автор в построении аргументации или постановке задачи исследования.
2. Ссылаться на монографии, опубликованные за последние 5 лет. Более давние источники также негативно влияют на показатели публикационной активности автора.

Несомненно, что возможны ссылки и на классические работы, однако не следует забывать, что наука всегда развивается поступательно вперед и незнание авторами последних достижений в области исследований может привести к дублированию результатов, ошибкам в постановке задачи исследования и интерпретации данных.

Следуйте рекомендациям, и публикация не заставит себя долго ждать!