

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 2021 г. (788)



Тема номера:

Нанотехнологии для экологически чистого
и устойчивого строительства



Комитет Торгово-промышленной палаты РФ
по предпринимательству в сфере строительства

АО «ЦНИИЭП жилища – институт комплексного проектирования
жилых и общественных зданий» (АО «ЦНИИЭП жилища»)

Объединенная редакция научно-технических журналов
«Жилищное строительство» и «Строительные материалы»®



XI Международная научно-практическая конференция «InterConPan-2021: индустриальное домостроение для комплексного развития территорий»

InterConPan-2021

International Conference of Large-panel Construction

28–30 Июня 2021 г. / June 28–30, 2021

Москва / Moscow



ТЕМАТИКА:

- Оборудование и технологии для модернизации предприятий индустриального домостроения
- Инновационные строительные системы
- BIM технологии в сборном домостроении
- Современные бетоны, добавки и пигменты
- Архитектурно-планировочные решения
- Решения фасадов и внутренней отделки
- Качественное и энергоэффективное индустриальное строительство
- Комплексное развитие территорий застройки
- Малоэтажное индустриальное строительство

ПРОГРАММА:

- 1-й день** Пленарное заседание
Секции: «Архитектура крупнопанельных зданий»;
«Инновационная технология предприятий индустриального домостроения»;
«Комплексное развитие территорий»
- 2-й день** Выездная сессия на предприятия индустриального домостроения Москвы и Московской области
- 3-й день** Выездная сессия на объекты строительства Москвы и Московской области

Постоянный спонсор

PROGRESS GROUP

Постоянный партнер

ALLBAU
software

К проведению конференции готовятся тематические номера журналов
«Жилищное строительство» № 5-2021 г. и «Строительные материалы» № 5-2021 г.,
в которых будут опубликованы основные пленарные и секционные доклады. Представление докладов в виде статей до 20.04.2021 г.

www.interconpan.ru

Организационный комитет:

Телефон: +7 (499) 976-20-36, 976-22-08

kpd-conf@mail.ru; mail@rifsm.ru www.rifsm.ru

Адрес для корреспонденции: 127434, Москва, Дмитровское ш., д. 9, стр. 3, оф. 408, редакция журнала «Жилищное строительство»

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.

(788) Январь-февраль 2021 г.

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

Памяти Леонида Абрамовича Вайсберга 4

К проведению XII Международной конференции «Нанотехнологии для экологически чистого и устойчивого строительства». Март 2021, Шарм-Эль-Шейх, Египет

В.Г. ХОЗИН, В.Ф. ХРИТАНКОВ, А.П. ПИЧУГИН

Роль стройиндустрии в становлении циркулярной экономики промышленных регионов России 6

М.Д. БАТОВА, Ю.А. СЕМЕНОВА, А.Ф. ГОРДИНА, Г.И. ЯКОВЛЕВ,
А.Э.М.М. ЭЛЬРЕФАИ, З.С. САИДОВА, Д.Р. ХАЗЕЕВ

Модификация материалов на основе сульфата кальция комплексными минеральными добавками 13

Л.А. УРХАНОВА, П.В. БЕРЕЗОВСКИЙ, Н.В. АРХИНЧЕЕВА

Модифицирование цементного камня микродобавками неорганических солей 22

С.А. ЛХАСАРАНОВ, Л.А. УРХАНОВА, Н.Н. СМИРНЯГИНА, К.Х. НАЗАРОВА

Применение композиционных вяжущих и углеродного наноматериала для получения газобетона 30

В.В. СТРОКОВА, С.К. ЛАКЕТИЧ, В.В. НЕЛЮБОВА, ЙЕ ЖЕНМАО

Оксид графена как модификатор цементных систем: анализ состояния и перспективы развития (Обзор) 37

А.П. СКРЯБИН, Г.Д. ФЕДОРОВА

Прогнозирование прочности цементных композитов с оксидом графена методом конечных элементов 91

И.А. СТАРОВОЙТОВА, А.Р. ШАКИРОВ, Е.С. ЗЫКОВА, А.Н. СЕМЁНОВ, А.М. СУЛЕЙМАНОВ

Исследование физико-механических характеристик модифицированных клеевых связующих для систем внешнего армирования строительных конструкций 98

Н.Н. ФОМИНА, В.Г. ХОЗИН

Термопластичное связующее из полимерных отходов 105

Результаты научных исследований

В.В. НЕЛЮБОВА, В.В. СТРОКОВА, А.Л. ПОПОВ

Силикатный кирпич с использованием минеральных модификаторов различного состава 115

Авторы опубликованных материалов несут ответственность за достоверность приведенных сведений, точность данных по цитируемой литературе и за использование в статьях данных, не подлежащих открытой публикации. Редакция может опубликовать статьи в порядке обсуждения, не разделяя точку зрения автора. Перепечатка и воспроизведение статей, рекламных и иллюстративных материалов возможны лишь с письменного разрешения главного редактора. Редакция не несет ответственности за содержание рекламы и объявлений.

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 (788) January- February 2021

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

In memory of Leonid Abramovich Weisberg 4

**To realization of the XII International Conference on Nano-technology for green
and sustainable construction (NTC 2021) March, 2021, Sharm El Sheikh, Egypt**

V.G. KHOZIN, V.F. KHRITANKOV, A.P. PICHUGIN

**A Role of the Building Industry in the Development of a Circular Economy
of Industrial Regions of Russia 6**

M.D. BATOVA, Yu.A. SEMENOVA, A.F. GORDINA, G.I. YAKOVLEV,
A.E.M.M. ELRAFAI, Z.S. SAIDOVA, D.R. KHAZEEV

Complex Mineral Additives for the Modification of Calcium Sulphate Based Materials 13

L.A. URKHANOVA, P.V. BEREZOVSKY, N.V. ARKHINCHEEVA

Modification of Cement Stone with Microadditives of Inorganic Salts 22

S.A. LKHASARANOV, L.A. URKHANOVA, N.N. SMIRNYAGINA, K.Kh. NAZAROVA

Application of Composite Binders and Carbon Nanomaterial for Aerated Concrete 30

V.V. STROKOVA, S.K. LAKETICH, V.V. NELUBOVA, ZHENGMAO YE

**Graphene Oxide as a Modifier for Cement Systems: Analysis of the State
and Development Prospects (Review) 37**

A.P. SCRYABIN, G.D. FEDOROVA

Forecasting Strength Cement Composites with Graphene Oxide by Finite Element Method 91

I.A. STAROVOITOVA, A.R. SHAKIROV, E.S. ZYKOVA, A.N. SEMENOV, A.M. SULEIMANOV

**Research of Physical and Mechanical Characteristics of Modified Adhesive Binders
for Structural Reinforcement Systems of Building Structures 98**

N.N. FOMINA, V.G. KHOZIN

Thermoplastic Binder from Plastic Waste 105

Results of scientific research

V.V. NELUBOVA, V.V. STROKOVA, A.L. POPOV

Silicate Brick Using Mineral Modifiers of Various Composition 115

Редакционный совет

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)

ВАЙСБЕРГ Л.А.,

д-р техн. наук, профессор, академик РАН (Санкт-Петербург)

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)

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)

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)

ЧЕРНЫШОВ Е.М.,

д-р техн. наук, профессор, академик РААСН (Воронеж)

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)

Editorial Board

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)

VAYSBERG L.,

Doctor of Science (Engineering), Academician of RAS (St. Petersburg)

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 (Saransk)

KOROLEV E.,

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

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)

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)

CHERNYSHOV E.,

Doctor of Science (Engineering), Professor, Academician of RAACS (Voronezh)

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)



Памяти Леонида Абрамовича Вайсберга

29 декабря 2020 г. ушел из жизни академик РАН, профессор, научный руководитель Научно-производственной корпорации «Механобр-техника», член редакционного совета журнала «Строительные материалы»® Леонид Абрамович Вайсберг.

Леонид Абрамович родился в 1944 г. в г. Первоуральске Свердловской области в семье горного инженера и будущего врача, а затем семья переехала в Днепропетровск.

После окончания Горного института Л.А. Вайсберг, получив блестящую рекомендацию, переехал в Ленинград и был принят на работу во Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт «Механобр» – в СССР головную организацию, создающую технологии, оборудование и проектные решения для большинства советских и многих зарубежных горно-обогатительных предприятий. Был зачислен в расчетно-теоретическую лабораторию отдела рудоподготовки, занимающегося разработкой технологий и расчетом дробильно-сортировочных машин. С этого момента у него началась насыщенная производственная жизнь молодого перспективного ученого-механобровца с многочисленными командировками на горные предприятия и высокой личной ответственностью за исследования и их внедрение. Через несколько лет Л.А. Вайсберг уже кандидат технических наук, в активе которого и внедренные разработки, и публикации в престижных журналах, и уважение коллег. Для этого нужно было на-

читься по-инженерному правильно формулировать задачи, аналитически их осмысливать и доводить разработки до успешного внедрения. Последнее очень важно, ведь традиционно в Механобре ценили и ценят сотрудников не по наличию ученых степеней, званий и Хиршу, а по тому, что ты можешь предъявить из реализованного тобой.

Защита докторской диссертации пришлось на сложные 1990-е гг. Леонид Абрамович блестяще защитился сразу по двум специальностям – обогащению полезных ископаемых и динамике и прочности машин. Тогда же создавалась Научно-производственная корпорация «Механобр-техника».

«Механобр-техника», являясь преемником научной и конструкторской частей Института «Механобр», стала под руководством Леонида Абрамовича поистине инновационной компанией, в которой отстроена единая технологическая платформа, от зарождения научных идей до их производственного воплощения. НПК «Механобр-техника» постоянно расширял область научных и инженерных притязаний, распространяя их на такие новые и передовые области знаний, как технологическая минералогия, аддитивные технологии, сфера Big Data и приложение теории гранулярного газа к процессам сепарации.

Леонид Абрамович Вайсберг – ученый с огромным диапазоном научных интересов, его вклад в развитие горных наук, в решение проблем обогащения минерального и техногенного сырья трудно переоценить. Он был признанным лидером в области вибрационных технологий в горном деле, лауреатом трех премий Правительства РФ в области науки и техники, удостоен академических наград, в частности премий имени великих соотечественников – геологов В.И. Вернадского и А.П. Карпинского и выдающегося механика А.П. Крылова. Перу Л.А. Вайсберга принадлежат десятки монографий и учебных пособий, множество научных статей и патентов.





За создание при корпорации «Механобр-техника» некоммерческого научно-образовательного центра и его развитие Леонид Абрамович был удостоен двух премий правительства Санкт-Петербурга в номинации «За интеграцию науки, производства и профессионального образования». Высокий научный авторитет Леонида Абрамовича в Научно-техническом совете при губернаторе Санкт-Петербурга способствовал решению ряда экологических проблем региона.

Много времени и сил отдавал академик Л.А. Вайсберг научно-организационной и экспертной деятельности в Российской академии наук, входил в состав Бюро Отделения наук о Земле РАН, в Научный совет РАН по проблемам горных наук и Научный совет РАН по проблемам обогащения полезных ископаемых. Важным направлением его многогранной деятельности являлась работа в Бюро Российского научного фонда, где он был координатором секции инженерных наук и членом секции наук о Земле.

Он удостоен званий почетного профессора и почетного доктора Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, почетного профессора Петрозаводского государственного университета, НИТУ МИСиС, а также Национального горного университета Украины.



Л.А. Вайсберг многие годы был председателем правления «Горного журнала», соредктором «Russian Journal of Earth Sciences», активно участвовал в работе редакционных советов престижных профессиональных журналов – «Обогащение руд», «Строительные материалы»®, «Труды Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого». «Машиностроение и инженерное образование», «Экология и промышленность России» и др.

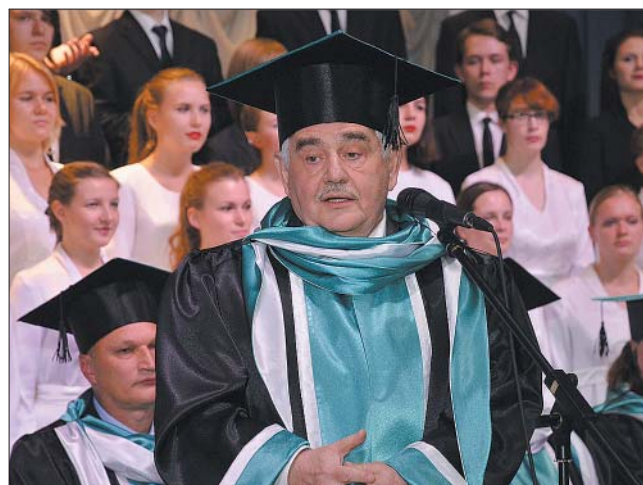
Человек громадной эрудиции, широко образованный, Леонид Абрамович успевал и на премьеры, выставки, концерты, следил за журнальными публикациями, путешествовал, вел свою страничку в Facebook, которая пользовалась огромной популярностью!

Большой ученый, талантливый педагог, интеллектуал, мудрый собеседник, семьянин с большой буквы, он обладал редким талантом притягивать к себе людей и вовлекать их в свою орбиту жизни на полную мощь.

С ним всегда было интересно: все, к чему бы он ни прикасался, получалось ярко и талантливо.

Уход из жизни Леонида Абрамовича Вайсберга – тяжелейшая утрата.

Друзья и коллеги скорбят о безвременной кончине Леонида Абрамовича Вайсберга и навсегда сохраняют о нем светлую память.



В.Г. ХОЗИН¹, д-р техн. наук (Khozin.Vadim@yandex.ru);
В.Ф. ХРИТАНКОВ², д-р техн. наук (vl_hritankov@minwater.net),
А.П. ПИЧУГИН², д-р техн. наук (gmunsau@mail.ru)

¹ Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

² Новосибирский государственный аграрный университет (630039, г. Новосибирск, ул. Добролюбова, 160)

Роль стройиндустрии в становлении циркулярной экономики промышленных регионов России

Экологическая ущербность мировой линейной экономики, основанной на неуправляемом потреблении природных ресурсов, растущие проблемы отходов производства и потребления и наступившая «четвертая промышленная революция» вызывают переход человечества на новый путь развития и даже мироустройства, основанный на принципах циркулярной экономики, базирующейся на безотходном производстве и потреблении, повторном использовании производственной продукции, ее замкнутом жизненном цикле. Поскольку в рамках одного предприятия, даже крупного и многофункционального, создать собственный замкнутый цикл с полным возвратом и утилизацией отходов не является возможным, целесообразно решать эту задачу в масштабе экономически развитого региона, создав в нем отходоперерабатывающую отрасль и превратив его в территориально-производственный безотходный промышленный комплекс, реализующий принципы циркулярной экономики. Такой отходоперерабатывающей отраслью может стать стройиндустрия, отличающаяся от других широчайшим разнообразием строительных материалов и изделий, огромными объемами потребления сырьевых компонентов и, главное, длительным жизненным циклом строительной продукции. Для реализации этого направления предлагается создание региональных научно-производственных фирм «Вторстройресурс», включающих научные проектно-технологические центры и комплексы малых предприятий, производящих строительные материалы и их компоненты из отходов промышленных предприятий региона.

Ключевые слова: линейная и циркулярная экономика, вторичные ресурсы, безотходный комплекс, стройиндустрия.

Для цитирования: Хозин В.Г., Хританков В.Ф., Пичугин А.П. Роль стройиндустрии в становлении циркулярной экономики промышленных регионов России // *Строительные материалы*. 2021. № 1–2. С. 6–12.
DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-6-12>

V.G. KHOZIN¹, Doctor of Sciences (Engineering) (Khozin.Vadim@yandex.ru);

V.F. KHRITANKOV², Doctor of Sciences (Engineering) (vl_hritankov@minwater.net),

A.P. PICHUGIN², Doctor of Sciences (Engineering) (gmunsau@mail.ru)

¹ Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

² Novosibirsk State Agrarian University (160, Dobrolyubova Street, Novosibirsk, 630039, Russian Federation)

A Role of the Building Industry in the Development of a Circular Economy of Industrial Regions of Russia

The ecological inferiority of the global linear economy based on uncontrolled consumption of natural resources, growing volumes of production and consumption waste, and the onset of the "Fourth Industrial Revolution" causes the transition to a new path of development. This path suggests a new world order based on the principles of a circular economy with a closed life-cycle, which is based on the waste-free production and consumption, and reuse of products. It is impossible to set up a closed production-use-recycling-production cycle within a single enterprise, even if it is large and multifunctional. Therefore, this problem should be solved within an economically developed region by creating a waste processing industry. Therefore, this region is turned into a waste-free industrial complex, where the principles of the circular economy are implemented. Only the building industry, which uses the widest variety of building materials and products, high levels of consumption of raw materials, and, most importantly, a long life-cycle of construction products, can become such a waste-processing industry. It is proposed to create the regional research and production associations called "Vtorstroyresurs", which include scientific and technological centers and complexes of plants, producing construction materials and their components from waste products of the regional industry.

Keywords: linear economy, circular economy, recoverable resources, wasteless complex, building industry.

For citation: Khozin V.G., Khritanov V.F., Pichugin A.P. A role of the building industry in the development of a circular economy of industrial regions of Russia. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 1–2, pp. 6–12. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-6-12>

Алчная потребительская сущность человека является движущей силой линейной экономики, цель которой состоит в постоянном наращивании производства материальных продуктов из первичных природных ресурсов, в том числе невозобновляемых. Ее всеобъемлемость привела к глобальным экологическим проблемам: масштабным выбросам загрязняющих веществ, включая парниковые газы; истощению природных ресурсов; образованию огромных объемов отходов производства и потребления; неэффективному управле-

The greedy consumer essence of man is the driving force behind the linear economy aimed at the continuously increasing production of tangible products from natural resources, including non-renewable raw materials. Its inclusivity led to severe environmental problems: large-scale emissions of pollutants including greenhouse gases, depletion of natural resources, generation of vast volumes of production and consumption waste, and ineffective waste management. Economic losses from environmental pollution reach 4–6% of

нию ими. Экономические потери от загрязнения окружающей среды достигают 4–6% ВВП, а с учетом последствий для здоровья людей – 10–15% [1–5].

Суть линейной экономики выражается следующими словами: «добывай, производи, потребляй, выбрасывай» (англ.: take, make, waste) (рис. 1). Ожидается [6], что к 2030 г. население нашей планеты возрастет до 8,3 млрд чел., к среднему классу прибавится не менее 2,5 млрд новых потребителей; с учетом потребления первичных ресурсов уже к 2050 г. им потребуется, по оценкам экспертов [7], четыре таких планеты, как Земля.

Ограниченность глобальных ресурсов и безграничность их потребления ведут человечество в эколого-экономический тупик, предотвращение которого возможно переходом мировой экономики от линейной к циркулярной [6, 8–10], на основе достижений «четвертой промышленной революции» [11]. Одной из ее главных целей является: формирование производственно-технологических систем, базирующихся на принципах циркулярной экономики, а именно на безотходном производстве и потреблении продукции, ее экологическом дизайне для создания замкнутого жизненного цикла, повторном использовании и восстановлении, переработке отходов, где каждый продукт в конце использования представляет собой потенциально возобновляемый ресурс. Новая модель экономики имеет восстановительный и замкнутый характер (рис. 2).

Сущность циркулярной экономики заключается в ее стремлении повторить закрытую природную систему, где все, что произведено или использовано, полностью перерабатывается внутри системы так, что не возникает экологических проблем [12, 13]. Приоритетом выступает меньшее потребление ресурсов из окружающей среды, равно как и меньшее их возвращение в окружающую среду в виде отходов.

Когда речь идет о производственных отходах – теплоэнергетики, промышленности, строительства, сельского хозяйства, – имеются в виду побочные технологические продукты с нулевой ценой, не имеющие целевых потребительских свойств, а также некондиционные (бракованные) изделия. К промышленным отходам *потребления* относится отслужившая гарантийный срок продукция. При этом рециклинг отходов в базовом производстве редко возможен. Поэтому их используют для производства иной, непрофильной продукции за пределами основного или отправляют на свалки и полигоны.

Сложность проблемы обращения с отходами заключается в их межотраслевом характере и объективных противоречиях в сфере их переработки как вторичных материальных ресурсов, а именно:

- производители отходов не заинтересованы перерабатывать их в «другую», непрофильную для них продукцию, если нет возможности прямого рециклинга (возврата в исходный технологический процесс), так как нужны иные технологии, новые кадры, материальные и финансовые ресурсы;

GDP, and considering the consequence for human health, these losses amount to 10–15% [1–5].

The essence of the linear economy is expressed as follows: “take, make, use, dispose” [6] (fig. 1). By 2030, the population of our planet is expected to rise to 8.3 billion people, and at least 2.5 billion new consumers are expected to join the middle class [7]. Taking into account the consumption of primary resources by 2050, the experts estimate that people will need four planets, such as Earth.

The finiteness of global resources and the immensity of their consumption lead humanity to an environmental-economic deadlock. This thread can be avoided via the transformation of the world economy from the linear model to the circular one [6, 8–10], based on the achievements of the Fourth Industrial Revolution [11].

One of its main goals is: to create the technology and production systems based on waste-free production and consumption, ecological design for generating a closed life-cycle, reuse, and recovery, waste recycling, where each product at the end of its primary use is a potentially renewable resource. This new economic model is restorative and closed (fig. 2).

The circular economy attempts to simulate a closed natural system, where everything that is produced or used is completely recyclable within the system so that there are no ecological problems [12, 13]. The priority is to minimize the use of resources from the environment and their return to the environment in the form of waste.

When it comes to production waste of heat power engineering, industry, construction, and agriculture, we refer them to zero-cost by-products, which have no targeted consumer properties, as well as substandard (defective) products. Industrial consumption waste includes expired products. At the same time, recycling of the waste in the base production is rarely possible. Therefore, the waste is used to fabricate other, non-core products outside the base production or sent to disposal sites and landfills.

The problem of waste management is its inter-industrial character and objective contradictions in the field of their processing as secondary material resources, namely:

- producers, who generate waste, are not interested in processing it into “non-core” products if there is no possibility of direct recycling (return to the original technological process) since they need other technologies, new personnel, material, and financial resources;

- the manufactures of “other” products are not interested in replacing standard conditioned raw materials with waste, secondary raw materials, unstable in composition since additional pre-treatment is required, which leads to the complication of the already developed technology.

Thus, it is neither possible nor feasible for most industries to establish a closed-circuit operation with full return or recycling.

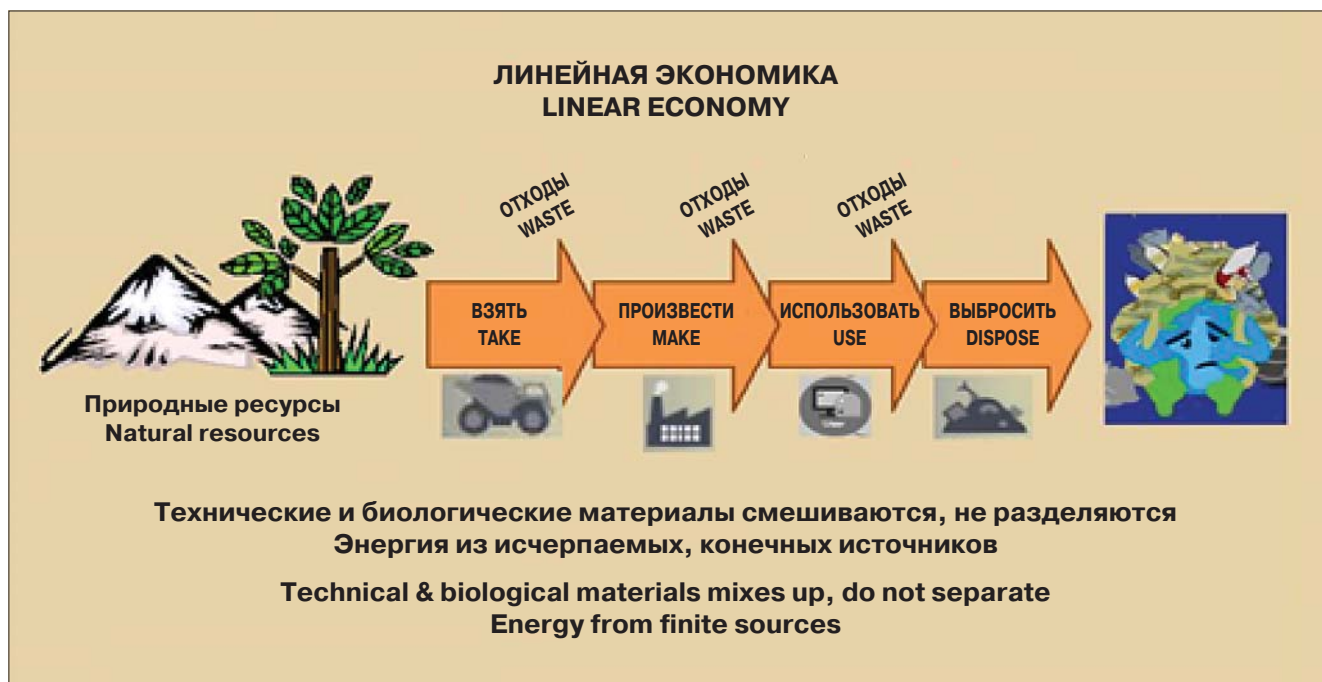


Рис. 1. Суть линейной экономики (https://present5.com/presentation/3/608719_224950915.pdf-img/608719_224950915.pdf-48.jpg)

Fig. 1. Scheme of linear economy (https://present5.com/presentation/3/608719_224950915.pdf-img/608719_224950915.pdf-48.jpg)

• производители другой продукции не заинтересованы в замене стандартного кондиционного сырья на отходы, вторичное нестабильное по составу сырье, поскольку это связано с усложнением уже отработанной технологии, вызванным дополнительной его подготовкой.

Таким образом, создать собственный замкнутый цикл производства с полным возвратом или утилизацией отходов для большинства промышленных предприятий не является возможным и целесообразным.

Разрешить это противоречие можно создав новую отрасль – отходоперерабатывающую, что и было предложено в январе 2008 г. Президентом России на заседании Совета безопасности РФ по вопросам экологии. Именно она замкнет на себя переработку всех промышленных отходов какого-либо региона, превратив его в территориально-производственный безотходный комплекс, реализующий принцип циркулярной экономики, а именно возврат отходов в виде вторичного сырья в общий производственный материальный оборот.

Такой отраслью может стать строительство и конкретно, промышленность строительных материалов, изделий и конструкций – стройиндустрия. По объему и разнообразию производимой продукции и потребляемого сырья она превосходит все другие промышленные отрасли и по-

This contradiction can be resolved by creating a new waste processing industry according to the proposal of the President of Russia at a meeting of the Security Council of the Russian Federation on environmental issues in January 2008. This industry would lock the recycling of all industrial waste from a region into a territorial production waste-free complex, implementing the principle of the circular economy, namely, the re-

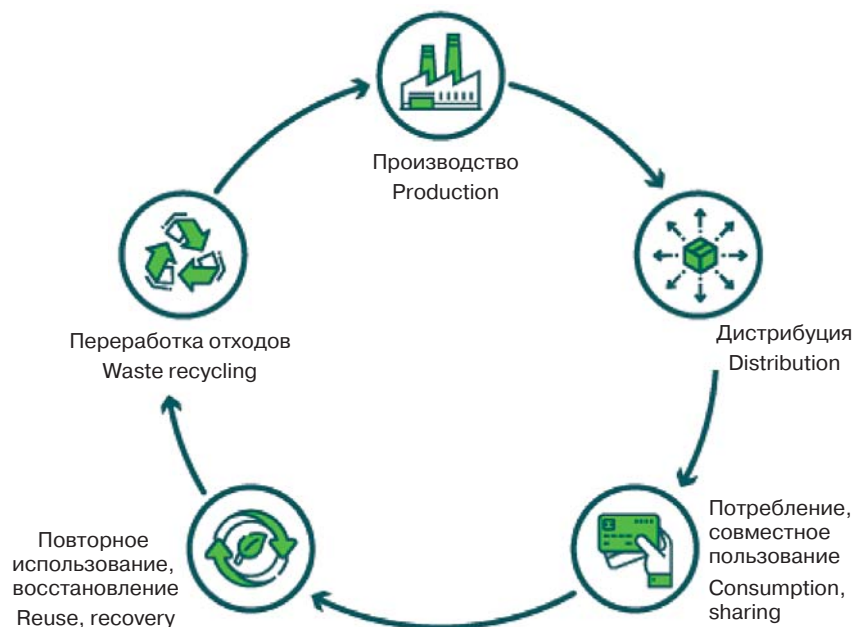


Рис. 2. Модель циркулярной экономики (<https://viafuture.ru/sozдание-startapa/tsirkulyarnaya-ekonomika>)

Fig. 2. Model of a circular economy (<https://viafuture.ru/sozдание-startapa/tsirkulyarnaya-ekonomika>)

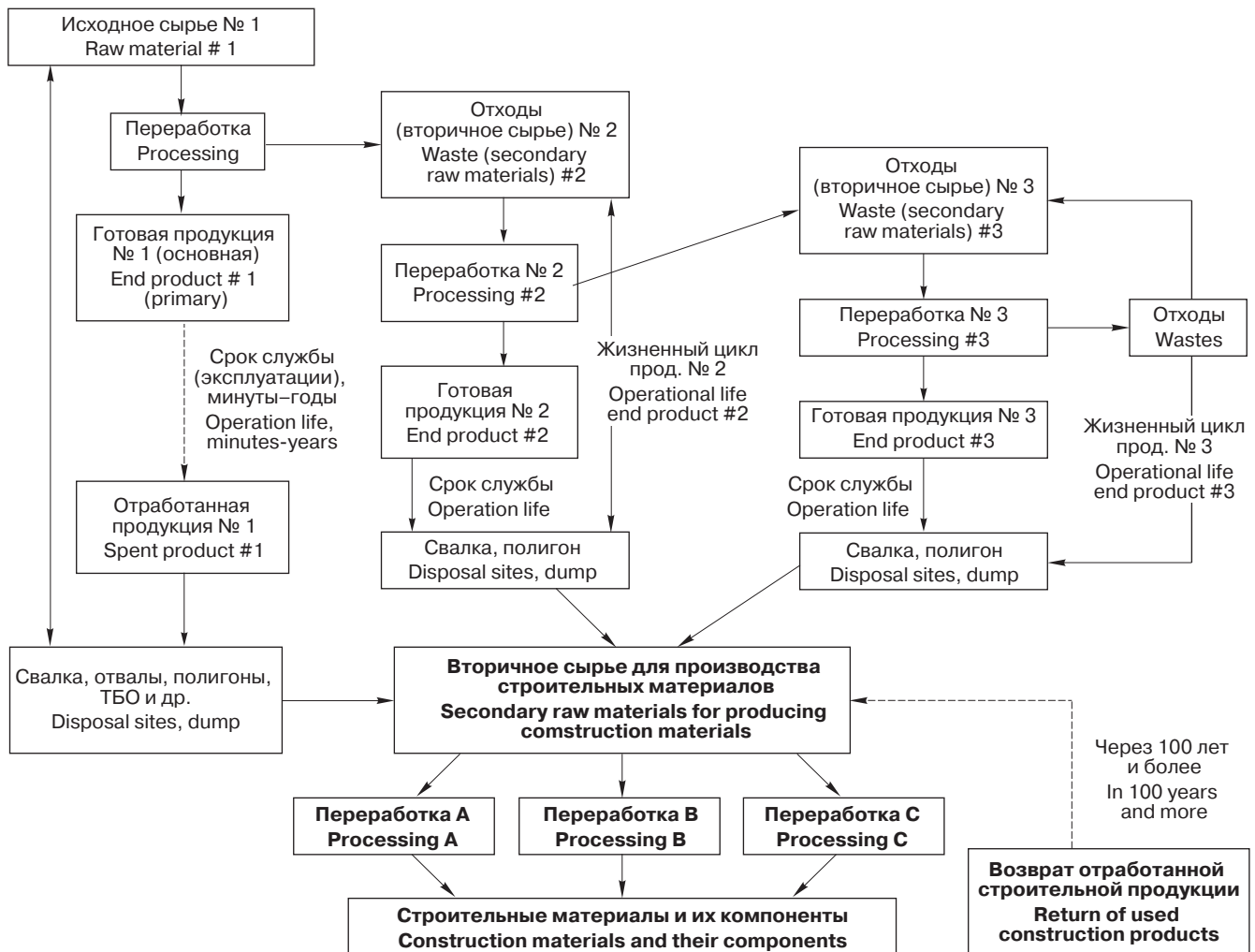


Рис. 3. Схема жизненного цикла промышленной продукции и его завершения в строительстве
Fig. 3. The scheme of the life cycle of an industrial product and its end in the construction industry

тому является уникальной, способной утилизировать основную долю отходов практически всех других отраслей: горной, металлургической, нефтедобычи и нефтепереработки, органической и неорганической химии, машиностроения, легкой промышленности, деревообработки, а также отходы строительного комплекса, в том числе предприятий стройиндустрии (рис. 3).

Доля отраслей народного хозяйства в строительстве:

- стройиндустрия – 52%;
- черная и цветная металлургия – 18%;
- деревообработка – 11%;
- машиностроение – 10%;
- химическая промышленность – 9%.

Стройиндустрия – это 65–70% себестоимости объектов строительства, тысячи видов материалов из неорганического и органического сырья и синтетических полимеров – миллионы тонн и кубометров изделий и конструкций.

Второй важнейшей особенностью стройиндустрии является длительный жизненный цикл ее продукции, составляющий сто и более лет, – это норма-

turn of waste in the form of secondary raw materials to the total production material turnover.

The construction industry, specifically the production of building materials and components, can perform these vital functions. This industrial sector leaves behind all other industries in terms of the volume and variety of products and consumed raw materials. It is capable of utilizing the bulk of waste from almost all other industries: mining, metallurgy, oil production and oil refining, organic and inorganic chemistry, mechanical engineering, consumer goods manufacturing, wood processing, as well as waste from the building complex, i. e., from the construction industry (fig. 3).

The percent of the sectors of the national economy in the construction industry:

- construction industry – 52%;
- iron and nonferrous-metals industry – 18%;
- wood processing industry – 11%;
- mechanic engineering – 10%;
- chemical industry – 9%.

The construction industry amounts to 65–70% of the working expenditures of the building project, which includes the production of thousands of types of mate-

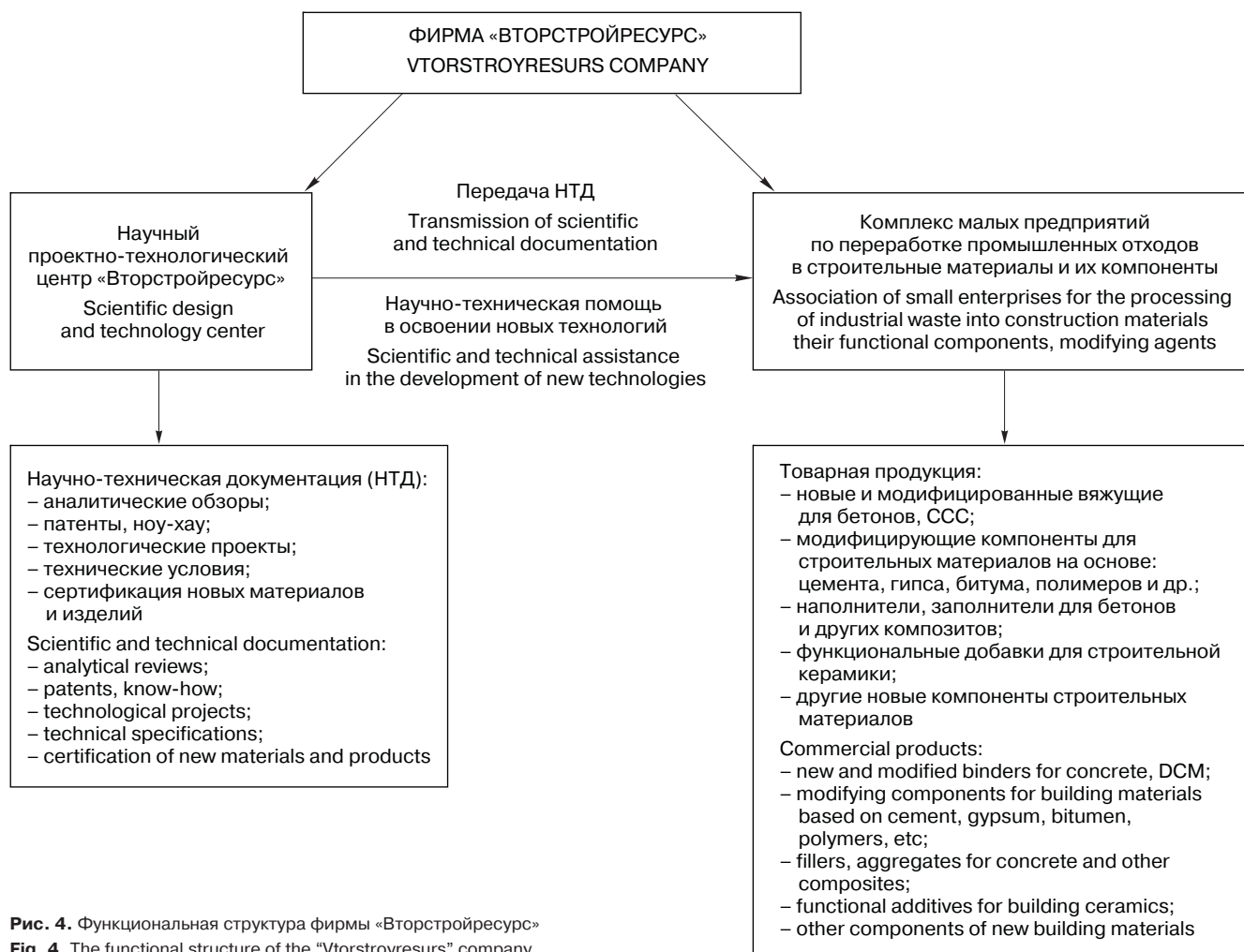


Рис. 4. Функциональная структура фирмы «Вторстройресурс»
Fig. 4. The functional structure of the “Vtorstroyresurs” company

тивный срок службы зданий и сооружений из бетона и железобетона, керамического и силикатного кирпича, гипсовых, полимерных и других строительных материалов и изделий.

Отходоперерабатывающей подотраслью стройиндустрии какого-либо промышленного региона РФ может стать научно-производственная фирма (ОА или ООО) «Вторстройресурс», включающая научный проектно-технологический центр и комплекс малых предприятий по переработке промышленных отходов в строительные материалы, их функциональные компоненты и модифицирующие добавки (рис. 4).

Научный проектно-технологический центр «Вторстройресурс» должен выполнять следующие задачи:

1. Проводить мониторинг отходов всех промышленных предприятий региона, составить и пополнять каталог отходов с полной характеристикой морфологического и химического состава, агрегатного состояния (твердое, жидкое, пастообразное), категории опасности, накопленного объема в отвалах и хранилищах, текущего выхода при производстве основной продукции предприятия.

2. Проводить мониторинг существующих отечественных и зарубежных технологий переработки

materials from inorganic and organic raw materials, synthetic polymers: million tons and cubic meters of products and construction components.

The second most important feature of the construction industry is the long life cycle of the construction products. The standard service life of buildings and structures made of concrete and reinforced concrete, ceramic and silicate bricks, gypsum, polymer, and other construction materials is 100 years and more.

The “Vtorstroyresurs” is a research and production company, which includes a scientific design and technology center and association of small enterprises for the processing of industrial waste into construction materials, their functional components, and modifying agents (fig. 4). This company can become a waste processing subsector of the construction industry of any industrial region of Russia. The scientific design and technology center should solve the following tasks:

1. To monitor the waste of all industrial enterprises in the region, compile and replenish a catalog of waste with a complete description of the morphological and chemical composition, aggregate state (solid, liquid, paste-like), hazard categories, accumulated volume in dumps and storages, current output in the production of the main products of the enterprise;

аналогичных отходов в строительные материалы и их компоненты; осуществлять их технико-экономическую и экологическую оценку применительно к условиям региона.

3. Разрабатывать новые технологии и проекты производств по переработке промышленных отходов и обеспечивать научное сопровождение как на существующих предприятиях стройиндустрии, так и на специализированных малых предприятиях фирмы «Вторстройресурс».

Работа фирмы «Вторстройресурс» должна осуществляться в тесном взаимодействии и координации с министерствами экологии и природных ресурсов регионов, министерствами строительства и ЖКХ, а также с крупными промышленными предприятиями, производящими большие объемы отходов, не находящими эффективных способов утилизации.

В заключение следует отметить, что ставшее традиционным экологическое отставание России от Запада, развитых и развивающихся стран, несмотря на подписанные международные директивы и соглашения по устойчивому развитию, внедрению наилучших доступных технологий, целому ряду федеральных законов и постановлений, действующему до 2024 г. национальному проекту «Экология» (самому масштабному среди других нацпроектов), может привести к крупным негативным экологическим последствиям и экономическим потерям. Объективные причины этого — необъятность территории и огромные природные ресурсы нашей страны, пренебрежение законом ввиду «ненаказания за его неисполнение», погоня за прибылью «любой ценой» олигархического класса.

Однако высокая территориальная концентрация промышленных предприятий в ряде регионов России с большими объемами производственных отходов увеличивает экологическую напряженность до уровня ряда стран Западной Европы. И это требует незамедлительных решений, основанных в том числе на принципах безотходного замкнутого производственного цикла, реализуемого на территориях конкретных промышленных регионов России.

Итак, строительство, а именно его базовая отрасль — стройиндустрия, как самая материалоемкая по объему и разнообразию материалов и исходного сырья объективно является самым мощным потребителем отходов. Эта фондообразующая отрасль способна поглотить на многие десятилетия огромные объемы техногенного сырья, превратив их в строительные материалы, изделия и конструкции зданий и сооружений.

В реализации концепции «устойчивого развития», а именно в переходе на принципы циркулярной экономики этой промышленной отрасли принадлежит ведущая роль. Только она может стать общим замыкающим звеном жизненного цикла большинства других промышленных производств и даже сельского хозяйства, обеспечивающим желанный рецикл, но за пределами тех производств, в которых образуются эти отходы.

2. To monitor existing domestic and foreign technologies for processing similar waste into building materials and their components; to carry out a technical, economic, and environmental assessment of their applicability to the regional context;

3. To develop new technologies and projects for industrial waste processing and provide scientific support both at existing construction enterprises and small specialized enterprises of the “Vtorstroyresurs” company.

The work of the “Vtorstroyresurs” company must be carried out in close cooperation and coordination with the Ministries of Ecology and Natural Resources of the regions, the Ministries of Construction and Housing, and large industrial enterprises producing large volumes of waste and not finding effective disposal methods.

In conclusion, it should be noted that despite signed international directives and agreements on sustainable development, introduction of the best available technologies, a number of federal laws and regulations, and the National Project «Ecology» in force until 2024 (the largest among other national projects), there is the traditional “ecological lag” of Russia from the Western developed countries, which can lead to considerable negative environmental impacts and economic losses.

There certainly are a number of objective reasons, among which are the immensity of the territory and the enormous natural resources of our country, a ruthless disregard for the law caused by “noncompliance for its failure” and the pursuit of profit at any price of the oligarchic class.

Moreover, the high territorial concentration of industrial enterprises in several Russian regions with large volumes of industrial waste increases environmental stress to the level of Western European countries. All these factors require immediate solutions, such as those based on the principles of a zero-waste closed production cycle implemented in the industrial regions of the Russian Federation.

Thus, being the most material-intensive and diversified material and feedstock, the construction industry is objectively the most powerful consumer of waste. This fund-forming industry is able to «absorb» huge volumes of technogenic raw materials for many decades, transforming them into building materials and construction products.

This industrial sector has a leading role in realizing the concept of “sustainable development”, namely, in the transition to the principles of the circular economy. Only it can become the common end of the life cycle of most other industrial and even agricultural activities, providing «desirable» recycling, but beyond the production in which these wastes are generated.

References

1. Pakhomova N.V., Richter K.K., Vetrova M.A. Transition to a cyclical economy and closed supply cycles as a factor of sustainable development. *Vestnik*

Список литературы

1. Пахомова Н.В., Рихтер К.К., Ветрова М.А. Переход к циклической экономике и замкнутым циклам поставок, как фактор устойчивого развития // *Вестник СПбГУ. Экономика*. 2017. Т. 33. Вып. 2. С. 244–265.
2. Шалыгина И.Ю., Нахаев М.И., Кузнецова И.Н., Коновалов И.Б., Захарова П.В. Региональная адаптация базы данных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу // *Гидрометеорологические исследования и прогнозы*. 2018. № 3 (369). С. 33–45.
3. Чигина Т.С., Иолин М.М., Борзова А.С., Чурсина Е.А., Шарова И.С. Анализ выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и организация их контроля // *Геология, география и глобальная энергия*. 2017. № 2 (65). С. 120–130.
4. Алексеева Д.В., Фомиченко Т.А., Горбанева Е.П., Абраменко А.А. Экологические проблемы городов и экологическая безопасность строительства // *Строительство и недвижимость*. 2020. № 1 (5). С. 7–12.
5. Потравный И.М., Новоселов А.Л., Новоселова И.Ю. Оптимизация использования ресурсов техногенных месторождений с учетом факторов неопределенности // *Экономика региона*. 2017. Т. 13. № 4. С. 1280–1290.
6. Валько Д.В. Циркулярная экономика: теоретическая модель и эффекты реализации // *Национальные интересы: приоритеты и безопасность*. 2018. Т. 14. № 8. С. 1415–1429.
7. United National, Departament of Economic and Social Attavrs, Population Divisin (2015) World Population Prospects Working Paper No.ESA/P/WP.241. URL:https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/files/key_findings_wpp_2015.pdf
8. Тимошенко И.П., Дронова Е.Л. Циркулярная экономика для условий Украины // *Формирование рыночных отношений в Украине*. 2018. № 9 (208). С. 120–127.
9. Ратнер С.В. Циркулярная экономика: теоретические основы и практические приложения в области региональной экономики и управления // *Инновации*. 2018. № 9 (239). С. 29–37.
10. Гурьева М.А., Бутко В.В. Практика реализации модели циркулярной экономики // *Экономические отношения*. 2019. Т. 9. № 4. С. 2367–2384.
11. Клаус Шваб. Четвертая промышленная революция. М.: Эксмо, 2016. 138 с.
12. Александрова В.Д. Современная концепция циркулярной экономики // *Международный журнал гуманитарных и естественных наук*. 2019. Т. 5. № 1. С. 87–93.
13. Фильченкова О.А. Переход Российской Федерации к циркулярной экономике с учетом международного опыта. *VII Международная научная конференция «Актуальные вопросы экономики и управления*. г. Санкт-Петербург. 2019 г. С. 11–16.
14. *SPbGU. Economy*. 2017. Vol. 33. Iss. 2, pp. 244–265. (In Russian).
15. Shalygina I.Yu., Nakhaev M.I., Kuznetsova I.N., Konovalov I.B., Zakharova P.V. Regional adaptation of the database of emissions of pollutants into the atmosphere. *Gidrometeorologicheskiye issledovaniya i prognozy*. 2018. No. 3 (369), pp. 33–45. (In Russian).
16. Chigina T.S., Iolin M.M., Borzova A.S., Chursina E.A., Sharova I.S. Analysis of emissions of pollutants into the atmosphere and the organization of their control. *Geologiya, geografiya i global'naya energiya*. 2017. No. 2 (65), pp. 120–130. (In Russian).
17. Alekseeva D.V., Fomichenko T.A., Gorbaneva E.P., Abramenko A.A. Environmental problems of cities and environmental safety of construction. *Stroitel'stvo i nedvizhimost'*. 2020. No. 1 (5), pp. 7–12. (In Russian).
18. Potravny I.M., Novoselov A.L., Novoselova I.Yu. Optimization of the use of resources of technogenic deposits taking into account uncertainty factors. *Ekonomika regiona*. 2017. Vol. 13. No. 4, pp. 1280–1290. (In Russian).
19. Valko D.V. Circular economy: theoretical model and implementation effects *Natsional'nyye interesy: priority i bezopasnost'*. 2018. Vol. 14. No. 8, pp. 1415–1429. (In Russian).
20. United National, Departament of Economic and Social Attavrs, Population Divisin (2015) World Population Prospects Working Paper No. ESA/P/WP.241. URL:https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/files/key_findings_wpp_2015.pdf
21. Timoshenko I.P., Dronova E.L. Circular economy for the conditions of Ukraine. *Formirovaniye rynochnykh otnosheniy v Ukraine*. 2018. No. 9 (208), pp. 120–127. (In Russian).
22. Ratner S.V. Circular economy: theoretical foundations and practical applications in the field of regional economics and management. *Innovatsii*. 2018. No. 9 (239), pp. 29–37. (In Russian).
23. Guryeva M.A., Butko V.V. The practice of implementing a circular economy model. *Ekonomicheskkiye otnosheniya*. 2019. Vol. 9. No. 4, pp. 2367–2384. (In Russian).
24. Klaus Shwab. *Chetvertaya promyshlennaya revolyutsiya [The fourth industrial revolution]*. Moscow: Eksmo. 2016. 138 p.
25. Alexandrova V.D. The modern concept of circular economy. *Mezhdunarodnyy zhurnal gumanitarnykh i yestestvennykh nauk*. 2019. Vol. 5. No. 1, pp. 87–93. (In Russian).
26. Filchenkova O.A. Transition of the Russian Federation to a circular economy taking into account international experience. *VII International Scientific Conference "Topical Issues of Economics and Management*. St. Petersburg. 2019, pp. 11–16. (In Russian).

М.Д. БАТОВА¹, магистрант (marina.batova@mail.ru),
Ю.А. СЕМЕНОВА¹, магистрант (JullySum@yandex.ru),
А.Ф. ГОРДИНА¹, канд. техн. наук (gism56@mail.ru),
Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук, профессор (gyakov@istu.ru);
А.Э.М.М. ЭЛЬРЕФАИ², канд. техн. наук (alielrfaie2@yahoo.com),
З.С. САИДОВА¹, магистр (аспирант) (zarinasaidova@mail.ru),
Д.Р. ХАЗЕЕВ¹, канд. техн. наук (hazeev.damir@mail.ru)

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426000, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

² Египетско-российский университет (11829, Cairo-Suez road, Badr City, Cairo, Egypt)

Модификация материалов на основе сульфата кальция комплексными минеральными добавками

Представлено исследование влияния активных минеральных добавок на процессы структурообразования гипсовых вяжущих. В качестве компонентов комплексных минеральных добавок были использованы портландцемент и наносилика. Средний размер частиц наносилики составляет 0,025 мкм, в составе добавки преобладает диоксид кремния. Установлено, что введение в состав гипсового вяжущего модификатора, включающего портландцемент и наносилику, обработанную ультразвуком в водной среде в сочетании с пластификатором в течение 3 мин, способствует повышению прочности гипсовых композиций до 40%. Активированная комплексная добавка улучшает физико-механические свойства материала как на этапе гидратации, так и в процессе твердения композиции. При этом повышение плотности гипсового камня может быть обусловлено увеличением дисперсности силикатной добавки, выступающей в роли центров кристаллизации, а также за счет большей активности химического взаимодействия с щелочным компонентом в сравнении с необработанной добавкой. Введение портландцемента и активированной наносилики приводит к изменению состава матрицы, характеризующейся повышенной плотностью и прочностью, за счет формирования новообразований на основе гидросиликатов кальция, связывающих кристаллогидраты гипса в блоки и заполняющих поровое пространство материала. Формирование новых продуктов гидратации в составе гипсовой композиции подтверждено методами физико-химического анализа, включая ИК-спектральный и дифференциально-термический анализ, сканирующую электронную микроскопию и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию.

Ключевые слова: вяжущие на основе сульфата кальция, наносилика, ультразвук, портландцемент, прочность при сжатии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ИжГТУ им. М.Т. Калашникова в рамках научного проекта № ГАФ/20-67-22.

Для цитирования: Батова М.Д., Семенова Ю.А., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Эльрефаи А.Э.М.М., Саидова З.С., Хазеев Д.Р. Модификация материалов на основе сульфата кальция комплексными минеральными добавками // *Строительные материалы*. 2021. № 1–2. С. 13–21. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-13-21>

M.D. BATOVA¹, Master student (marina.batova@mail.ru), Yu.A. SEMENOVA¹, Master student (JullySum@yandex.ru), A.F. GORDINA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (gism56@mail.ru), G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru); A.E.M.M. ELRAFAY², Candidate of Sciences (Engineering), Associate professor (alielrfaie2@yahoo.com); Z.S. SAIDOVA¹, Master (Graduate student) (zarinasaidova@mail.ru), D.R. KHAZEEV¹, Candidate of Sciences (Engineering)
¹ Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426000, IRussian Federation)
² Egyptian-Russian University (11829, Cairo-Suez road, Badr City, Cairo, Egypt)

Complex Mineral Additives for the Modification of Calcium Sulphate Based Materials

The article presents the results of the investigation on the influence of active mineral additives on the processes of structure formation of gypsum binders. Portland cement and nanosilica, previously treated with ultrasound for 3 minutes in an aqueous medium with plasticizer, were used as components of the complex mineral additive. The average particle size of nanosilica was 0.025 µm. The main component of the additive was silicon dioxide. It was found out that the introduction of the gypsum binder modifier, consisting of Portland cement and nanosilica, increased the strength of gypsum compositions up to 40%. The activated complex additive improved the physical and mechanical properties of the material, both at the stage of hydration and during the hardening of the composition. In this case, an increase in the density of gypsum stone can be caused by an increase in the dispersion level of the silicate additive, particles of which act as crystallization centers, and also have greater activity of chemical interaction with the alkaline component, compared to the untreated additive. The introduction of Portland cement and activated nanosilica lead to the change in the composition of the matrix, which was characterized by increased density and strength. This happened due to the development of new formations in the structure of the stone, that were based on calcium silicate hydrates and bonded gypsum crystalline hydrates into blocks, filling the pore space of the material. The formation of new hydration products in the composition of the gypsum matrix was confirmed by physical and chemical analysis methods, including IR spectral and differential thermal analysis, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy.

Keywords: binders based on calcium sulfate, nanosilica, ultrasound, Portland cement, compressive strength.

The work was carried out at the financial support by Kalashnikov Izhevsk State Technical University within the framework of the grant No. GAF/20-67-22.

For citation: Batova M.D., Semenova Yu.A., Gordina A.F., Yakovlev G.I., Elrafai A.E.M.M., Saidova Z.S., Khazeev D.R. Complex mineral additives for the modification of calcium sulphate based materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 1–2, pp. 13–21. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-13-21>

Активно развивающаяся сфера строительства постоянно сопровождается разработкой новых технологий производства работ, использованием современного оборудования, а также созданием инновационных строительных материалов.

Одним из наиболее энергоэффективных и экологических строительных материалов в настоящее время считается гипсовое вяжущее. Однако этот материал отличается сравнительно невысокими физико-механическими свойствами, такими как низкая водостойкость и ползучесть под нагрузкой [1], что ограничивает его широкое применение в сфере строительных материалов.

Получение из строительного гипса композиционного гипсового вяжущего – один из способов влияния на свойства и структуру материала, который может быть осуществлен путем введения в состав вяжущего различных модифицирующих добавок. Наиболее эффективными в данном случае являются комплексные добавки, а также добавки с высокой удельной поверхностью.

Анализ ранее проведенных работ [2–11] показал, что наиболее эффективным способом повышения прочностных и эксплуатационных характеристик гипсового вяжущего за счет комплексных модификаторов является введение в его состав активных минеральных добавок и портландцемента в роли активатора. Результатом такой рецептурной модификации является комбинированное гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, совмещающее в себе положительные свойства как воздушного вяжущего, так и вяжущего гидравлического твердения. Улучшение свойств модифицированного вяжущего достигается за счет образования новых продуктов гидратации, заполняющих поровое пространство, и определяется подбором количества компонентов материала [6].

Как известно, гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, помимо щелочного компонента, содержит активную пуццолановую добавку различного генезиса. В качестве таких компонентов могут быть использованы как пуццоланы природного происхождения [7], так и отходы промышленного производства [5, 8].

Активация пуццолановой добавки посредством механической или ультразвуковой обработки позволяет обеспечить улучшение степени влияния добавки на структуру и свойства материала и при этом уменьшить его концентрацию [12–14].

Из результатов исследований, проведенных А.И. Пименовым [12], следует, что ультразвуковое воздействие на цементное тесто влияет на сроки схватывания, повышает прочность цементно-песчаного раствора при изгибе до 19%, при сжатии – до 21%. При совместном воздействии добавки гиперпластификатора «Гиперлит» и ультразвука прочность увеличивается до 15% при изгибе и до 38% при сжатии.

Целью настоящего исследования является изучение влияния комплекса минеральных добавок,

Currently, the construction industry is actively developing, which is accompanied by the development of new production technologies, the use of modern equipment, as well as the creation of innovative building materials.

Gypsum binder is currently considered one of the most energy efficient and environmentally friendly building materials. However, this material is characterized by relatively low physical and mechanical properties, such as low water resistance and creep under load [1], which limits its use in the construction field.

One of the ways to influence the properties and structure of the gypsum-based materials is to obtain a composite gypsum binder from building gypsum by introducing various modifying additives into the composition. In this case, the most effective additives are the complex ones, consisting of multiple modifying agents, as well as the additives with a high specific surface area.

The analysis of previously carried out researches on the influence of complex modifiers on the gypsum-based materials properties [2–11] showed that the most effective way to increase the strength and operational characteristics of a gypsum binder is to introduce active mineral additives and Portland cement into its composition as an activator. Such prescription modifications allow the creation of a complex gypsum-cement-pozzolanic binder, which combines the positive properties of both air and hydraulic hardening binders. Improving the properties of the modified binder is achieved through the formation of new hydration products that fill the pore space, and is determined by the selection of the material components quantities [6].

It is well known that the gypsum-cement-pozzolanic binder, along with the alkaline component contains an active pozzolanic additive of various genesis. Pozzolans of natural origin [7] and industrial waste [5, 8] can be used as such additives.

Activation of a pozzolanic additive by means of mechanical or ultrasonic treatment makes it possible to increase the influence of the additive on the structure and properties of the material, while reducing its concentration [12–14].

The research conducted by Pimenov A.I. [12] shows that the ultrasonic treatment of the cement paste affects its setting time and increases the bending and compression strength of the cement-sand mortar up to 19% and 21%, respectively. The combined effect of the ultrasound treatment and the hyper plasticizer “Hyperlite” addition increases the bending and compression strength up to 15% and 38%, respectively.

The aim of this research is to study the influence of a complex mineral additive, including ultrasound-treated nanosilica and Portland cement, on the processes of structure formation of the gypsum binder, as well as its physical and mechanical properties.

Gypsum of G4 grade, produced by Gipsopolimer Ltd. (Perm), was used as the main component of the developed composite binder.

Portland cement of M400-D0 grade, produced by Krasnoyarsk Cement Ltd. (Krasnoyarsk), meeting the

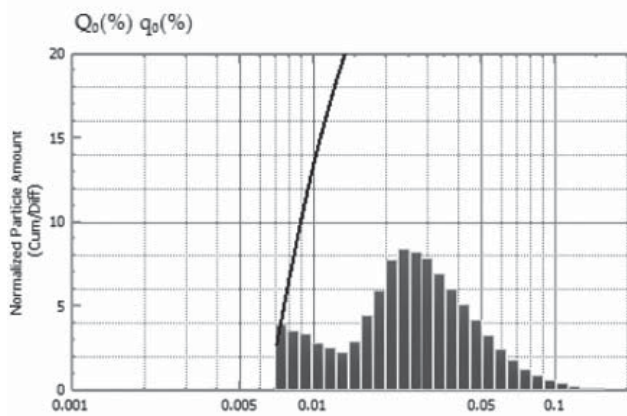


Рис. 1. Дисперсионный анализ наносилики
Fig. 1. Dispersion analysis of nanosilica

включающих наносилику, обработанную ультразвуком, и портландцемент, на процессы структурообразования и физико-механические свойства гипсового вяжущего.

Как основной компонент разрабатываемого композиционного вяжущего в данном исследовании использовался гипс марки Г4 производства ООО «Гипсополимер» (г. Пермь).

В качестве щелочного компонента комплексных модифицирующих добавок применялся портландцемент марки М400 Д0 производства ООО «Красноярский цемент» (г. Красноярск), соответствующий требованиям ГОСТ 10178–85. В качестве активной минеральной добавки в исследовании была использована наносилика, предоставленная сотрудниками Египетско-Российского университета (г. Каир, Египет). Пуццолановая добавка получена методом химической обработки жидкого стекла соляной кислотой.

На основе результатов дисперсионного анализа наносилики (рис. 1) можно сделать вывод, что средний размер частиц добавки составляет 0,025 нм. Проведенный химический анализ добавки (табл. 1) позволил установить, что в составе модификатора преобладает диоксид кремния (96%).

Для оценки влияния ультразвуковой обработки на активность минеральной добавки наносилика перед введением в состав композиции дополнительно активировалась на приборе Hielscher UP 200 ht в водной среде при введении пластификатора С-3 в соотношении 1:4 при мощности, равной 150 Вт, и амплитуде 19,5 кГц в течение 3 мин.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной

requirements of GOST 10178–85, was used as an alkaline component of complex modifying additives. An active mineral additive, nanosilica, was provided by the staff of the Egyptian-Russian University (Cairo, Egypt). Pozzolanic additive was obtained by the chemical treatment of a sodium silicate solution (liquid glass) with hydrochloric acid.

According to the results of the dispersion analysis of nanosilica (Fig. 1), the average particle size of the additive is 0.025 nm. The chemical analysis of the additive (Table 1) showed that silicon dioxide (96%) is the main component of the modifier.

To evaluate the effect of ultrasonic treatment on the activity of a mineral additive, nanosilica was activated for 3 minutes using Hielscher UP 200 ht ultrasonic homogenizer in an aqueous medium before adding into the composition. Additionally, C-3 plasticizer was introduced in a ratio of 1:4 at a power of 150 W and an amplitude of 19.5 kHz.

The scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy of the modified compositions were carried out on the Thermo Fisher Scientific Quattro S scanning electron microscope at the “Surface and New Materials” laboratory of the Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. RFMEFI62119X0035).

In earlier studies [16], the composition of mixtures based on calcium sulfate, including nanosilica of different dispersion levels, was optimized based on the strength characteristics. By analyzing the data obtained, the concentration (%) of the pozzolanic additive in the composition was determined to be equal to: 0.05; 0.1; 0.5%. Based

Таблица 1
Table 1

Химический анализ наносилики
Chemical analysis

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO
Содержание, % Content, %	96,12	0,86	0,34	0,39	0,53	0,21	1,05	0,36	0,04

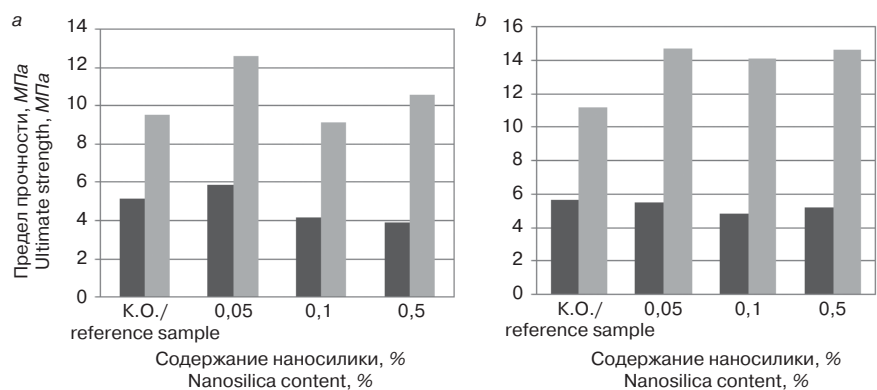


Рис. 2. Прочностные свойства гипсового вяжущего при введении наносилики и цемента на 7-е (а) и 28-е (б) сут твердения: ■ – изгиб; □ – сжатие

Fig. 2. Strength characteristics of gypsum binder with the addition of nanosilica and cement on the 7th (a) and 28th (b) days of hardening: ■ – bending; □ – compression

рентгеновской спектроскопии модифицируемых составов выполнялись на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro S в центре коллективного пользования «Поверхность и новые материалы» при УдмФИЦ УрО РАН, поддержанном Министерством науки и высшего образования РФ (проект № RFMEFI62119X0035).

В ранее проведенных исследованиях [16] был оптимизирован состав композиций на основе сульфата кальция, включающий наносилику различной дисперсности исходя из прочностных характеристик. Концентрация (%) пуццолановой добавки в составе, равная 0,05; 0,1; 0,5, была определена в результате анализа полученных данных. Проведенный анализ литературы [2, 8, 15] позволил установить оптимальное содержание портландцемента, равное 5%.

Для определения влияния комплексной добавки на физико-механические свойства гипсового вяжущего была изготовлена партия образцов-балочек по три образца каждого состава, которые выдерживались в нормальных условиях твердения в течение 7 и 28 сут до момента проведения испытаний. Для сравнения в качестве контрольных составов изготавливались образцы из гипсового вяжущего без добавок, а также из гипса с добавлением портландцемента.

Прочностные характеристики композиций, модифицированных комплексной добавкой с наносиликой, представлены на рис. 2.

Анализ результатов испытаний образцов, модифицированных наносиликой совместно с портландцементом, проведенных на 7-е сут (рис. 3), позволил установить повышение прочностных характеристик модифицированных составов; можно отметить рост предела прочности при изгибе до 26% и при сжатии на 35% при введении 0,05% наносилики совместно с портландцементом.

Повышение прочности модифицированных образцов, вероятно, связано с тем, что наносилика как пуццолановый компонент вступает во взаимодействие с гидроксидом кальция, образуя при гидратации портландцемента, приводит к формированию малорастворимых продуктов – гидросиликатов кальция, которые покрывают поверхность гипсовых кристаллов, но при этом практически не меняют их морфологию (рис. 3, а). При этом частицы нано-

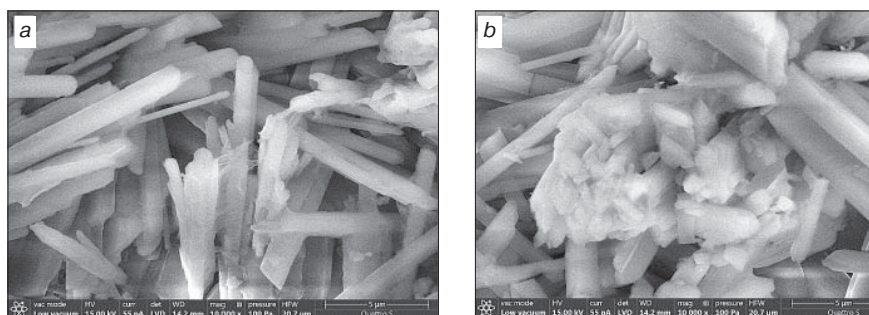


Рис. 3. Микроструктура гипсовой матрицы при 10000-кратном увеличении с наносиликой без ее обработки ультразвуком: а – кристаллы гипса, частично покрытые аморфными новообразованиями; б – агрегированные частицы наносилики в структуре гипсовой матрицы

Fig. 3. Microstructure of a gypsum matrix at 10.000-fold magnification with nanosilica without ultrasonic treatment: a – gypsum crystals partially covered with amorphous new formations; b – aggregated nanosilica particles in the structure of a gypsum matrix

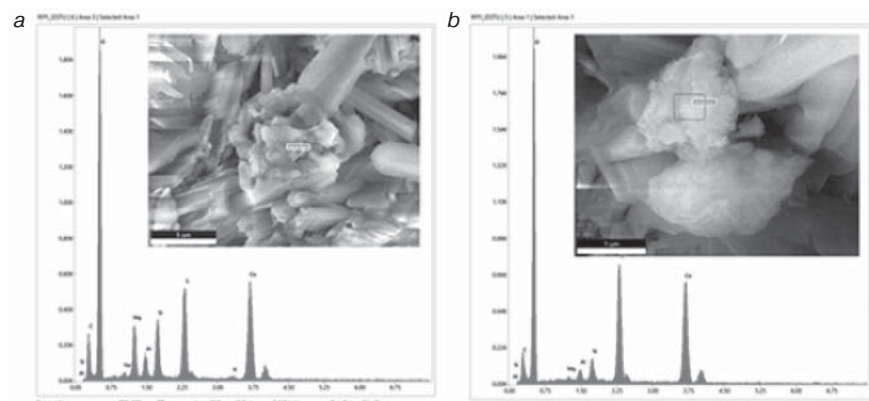


Рис. 4. Рентгеновский микроанализ поверхности гипсовой матрицы, модифицированной наносиликой: не обработанной ультразвуком (а); после обработки ультразвуком (б)

Fig. 4. X-ray microanalysis of the surface of a gypsum matrix modified with nanosilica: a – untreated; b – after ultrasonic treatment

on the literature review [2, 8, 15], the optimal content of Portland cement was chosen to be equal to 5%.

In order to determine the effect of the complex additive on the physical and mechanical properties of the gypsum binder, a series of samples was prepared, consisting of 3 beams of each composition. The specimens were kept under normal hardening conditions for 7 and 28 days prior to testing. For comparison, reference samples of a gypsum binder without additives were prepared, as well as the samples of gypsum with the addition of Portland cement.

The strength characteristics of the compositions modified with complex additives with nanosilica are presented in Fig. 2.

Test results of the samples modified with nanosilica and Portland cement, carried out on the 7th day of hardening (Fig. 3), showed an increase in the strength characteristics of the modified compositions, where the bending strength increased up to 26% and the compressive strength increased by 35% when 0.05% nanosilica was added together with Portland cement.

An increase in the strength of the modified samples can be explained by the fact that nanosilica, as a pozzolanic component, interacts with calcium hydroxide, that is formed during the hydration of Portland cement. This

силики агрегированы в скопления с размером до 1 мкм (рис. 3, *b*), что понижает их пуццолановую активность и, как следствие, эффективность взаимодействия наносилики с продуктами гидратации цемента.

При проведении микроанализа поверхности новообразований на спектре (рис. 4, *a*) в структуре модифицированной гипсовой матрицы агрегированных частиц наносилики, не подвергавшейся диспергации, зарегистрированы, помимо атомов кальция, кислорода и серы, формирующих кристаллы гипса, такие элементы, как кремний, алюминий и магний, входящие в состав наносилики.

Дополнительная обработка добавки ультразвуком позволяет увеличить удельную поверхность пуццоланового модификатора за счет диспергации частиц наносилики. Для оценки эффективности активации были проведены исследования прочностных свойств композиционных материалов, результаты которых приведены на рис. 5.

Введение активированной минеральной добавки способствует раннему повышению прочностных характеристик композиционного материала: рост предела прочности на изгиб составляет 45% при увеличении прочности на сжатие практически в два раза. Улучшение механических характеристик наблюдается и при хранении образцов в течение 28 дней.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальное содержание компонентов в комплексной добавке составляет 0,05% наносилики и 5% портландцемента. Увеличение дисперсности частиц модификатора способствует формированию большего объема малорастворимых новообразований, равномерно распределенных в структуре матрицы, что и обеспечивает улучшение физико-механических параметров композита.

Анализ микроструктуры модифицированной гипсовой матрицы (рис. 6, *a*) показал уплотнение кристаллических новообразований, изменение морфологии кристаллогидратов с образованием блоков разноориентированных кристаллов (рис. 6, *b*), связанных между собой продуктами взаимодействия наносилики и цементных минералов. Для подтверждения этих выводов одновременно со съемкой микроструктуры проводился рентгеновский микроанализ поверхности гипсовых кристаллов, покрытых аморфизированными новообразованиями (рис. 4, *b*)

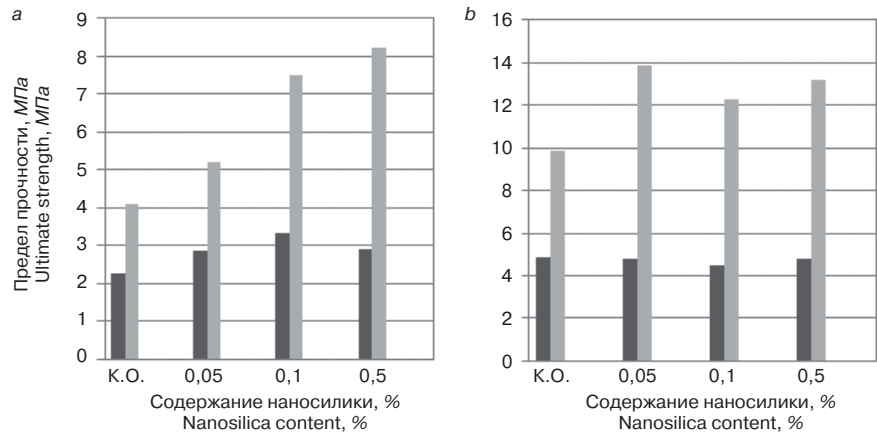


Рис. 5. Прочностные свойства гипсового вяжущего при введении наносилики, обработанной ультразвуком, и цемента на 7-е (а) и 28-е (б) сут твердения: ■ – изгиб; ■ – сжатие

Fig. 5. Strength properties of gypsum binder with addition of ultrasonically treated nanosilica and cement on the 7th (a) and 28th (b) days of hardening: ■ – bending; ■ – compression

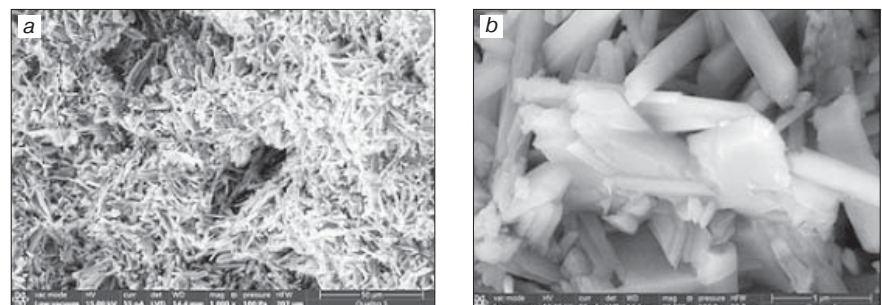


Рис. 6. Микроструктура поверхности гипсовой матрицы, модифицированной наносиликой после ее обработки ультразвуком: а – общий вид при 1000-кратном увеличении; б – фрагмент при 5000-кратном увеличении

Fig. 6. Microstructure of the surface of a gypsum matrix modified with nanosilica after its ultrasonic treatment: a – general view at 1000-fold magnification; b – fragment at 5000-fold magnification

process leads to the formation of poorly soluble products – calcium silicate hydrates, which cover the surface of gypsum crystals. Fig. 3, *a* shows that the associated change in the morphology of crystals is quite insignificant. At the same time, nanosilica particles can be aggregated into clusters with a size of up to 1 μm (Fig. 3, *b*), which reduces their pozzolanic activity and, consequently, the efficiency of interaction of nanosilica with cement hydration products.

Microanalysis of the surface of new formations in the structure of the modified gypsum matrix (Fig. 4, *a*), along with the atoms of calcium, oxygen and sulfur that normally form gypsum crystals, showed the presence of silicon, aluminum and magnesium elements, which are characteristic of nanosilica.

Additional treatment of the additive with ultrasound makes it possible to increase the specific surface area of the pozzolanic modifier due to the dispersion of nanosilica particles. To evaluate the efficiency of activation, studies of the strength properties of composite materials were carried out. The results are presented in Fig. 5.

The introduction of an activated mineral additive promotes an early increase in the strength characteristics of the composite material: a 45% increase in bending

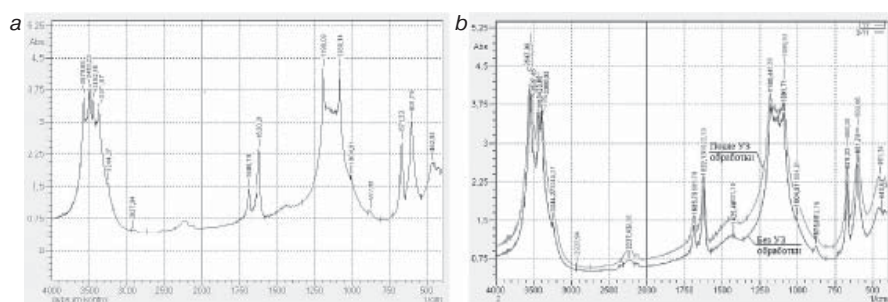


Рис. 7. ИК-спектры гипсовой матрицы: а – контрольный состав; б – составы с введением 5% цемента и 0,05% наносилики до и после ультразвуковой обработки

Fig. 7. IR spectra of a gypsum matrix: a – reference sample; b – sample modified by 5% cement and 0.05% nanosilicon before and after ultrasonic treatment

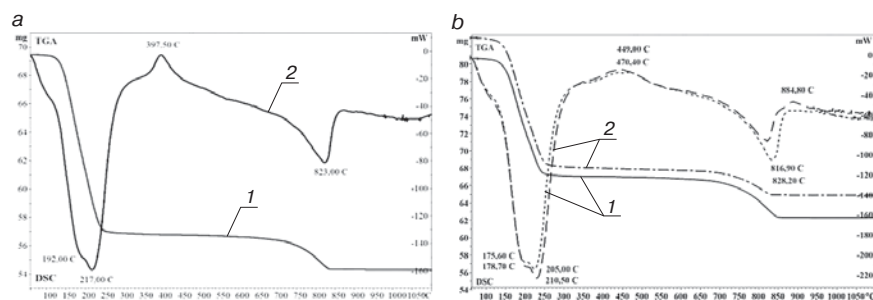


Рис. 8. ДТА анализ гипсовой матрицы: а – контрольный состав; б – составы с введением 5% цемента и 0,05% наносилики: 1 – без ультразвуковой активации; 2 – после активации ультразвуком

Fig. 8. DTA analysis of the gypsum matrix: a – reference composition; b – compositions with the introduction of 5% cement and 0.05% nanosilica: 1 – without ultrasonic activation; 2 – after activation with ultrasound

Как видно из данных рентгеновского микроанализа, в спектре зарегистрированы кремний и алюминий, которые входят в новообразования, покрывающие поверхность гипсовых кристаллов, уплотняя структуру, увеличивая площадь сцепления кристаллов гипса друг с другом и способствуя повышению прочности гипсовой матрицы.

Для установления состава продуктов гидратации композиционного вяжущего были проведены физико-химические исследования образцов оптимальных составов.

Исследования образцов проводились на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 производства Shimadzu (Япония) в диапазоне частот от 400 до 4000 cm^{-1} .

На спектрах модифицированных образцов (рис. 7, б) наблюдается изменение характера пиков, соответствующих ОН-группе и сульфатам (SO_4). При введении комплексной добавки происходит раздвоение и выравнивание пика ОН-группы, а также увеличение интенсивности и расширение основания этого пика, что говорит об увеличении образующихся в составе гидрооксидов.

При анализе пика, соответствующего сульфатной группе, можно отметить появление дополнительных пиков между двумя основными в диапазоне 1000–1200 cm^{-1} на спектре, соответствующем образцу, модифицированному комплексной добавкой, что говорит об образовании в составе также силикатной группы (O–Si–O).

strength and almost twofold increase in compressive strength. Associated improvement in mechanical characteristics is observed when the samples were tested at the 28th day of hardening.

The carried-out research shows that the optimal content of the components in the complex additive is 0.05% of nanosilica and 5% of Portland cement. An increase in the dispersion of the modifier particles contributes to the formation of a larger volume of poorly soluble new formations, that are uniformly distributed in the matrix structure. This provides an improvement in the physical and mechanical characteristics of the composite.

Analysis of the microstructure of the modified gypsum matrix (Fig. 6, a) showed the compaction of crystalline formations and a change in the morphology of crystalline hydrates. Blocks of differently oriented crystals (Fig. 6, b) were formed, which were bonded by the products of nanosilica and cement minerals interaction. To confirm

these conclusions, the microstructure of gypsum crystals covered with amorphous new formations was recorded (Fig. 4, b). Simultaneously, an X-ray microanalysis of their surface was carried out.

The X-ray microanalysis spectrum showed the presence of silicon and aluminum elements in the structure of new formations, covering the surface of gypsum crystals, which densifies the structure, increases the adhesion area of the gypsum crystals to each other and contributes to an increase in the strength of the gypsum matrix.

To assess the composition of the hydration products of the composite binder, physical and chemical studies of samples of optimal compositions were carried out.

The samples were studied on an IRAffinity-1 IR-Fourier spectrometer manufactured by Shimadzu (Japan) in the frequency range from 400 to 4000 cm^{-1} .

The spectra of the modified samples (Fig. 7, б) show a change in the peaks corresponding to the OH group and sulfates (SO_4). With the introduction of a complex additive, the OH-group peak splits and flattens, while the base of this peak expands and becomes more intense, which indicates an increase in the content of hydroxides formed in the composition.

The analysis of the spectrum, corresponding to the sample modified by the complex additive, shows the appearance of additional peaks between two main peaks, corresponding to the sulfate group in the range 1000–1200 cm^{-1} . This indicates the formation of a silicate group (O–Si–O) in the composition.

Таблица 2
Table 2

Анализ дериватогрaмм гипсовой матрицы
Analysis of the gypsum matrix derivatograms

Реакция Reaction	Эффект Effect	Изменение массы, % Weight change, %		
		Контрольный состав Reference composition	Модифицированные составы Modified compositions	
			Без обработки ультразвуком Without ultrasound processing	При обработке ультразвуком With ultrasound processing
Дегидратация гипса Dehydration of gypsum	Эндотермический Endothermic	18,2	16,7	17,8
Инверсия CaSO ₄ Inversion of CaSO ₄	Экзотермический Exothermic	–	–	–
Частичное разрушение CaSO ₄ Partial decomposition of CaSO ₄ Разрушение CaCO ₃ Decomposition of CaCO ₃ Дегидратация гидросиликатов Dehydration of silicate hydrates	Эндотермический Endothermic	3,7	6,6	4,2
Перекристаллизация силикатов кальция Recrystallization of calcium silicates	Экзотермический Exothermic	–	–	–

На дериватогрaммах образцов, модифицированных цементом и наносиликой, можно отметить изменения характера пиков температурных эффектов:

- в диапазоне температуры 350–400°C происходит перекристаллизация ангидрита, однако введение добавок приводит к смещению эффекта и уменьшению интенсивности, что свидетельствует об изменении состава продуктов гидратации материала;

- в диапазоне температур 800–900°C наблюдается диссоциация карбонатов и сульфатов кальция, а при введении минеральных добавок потеря массы увеличивается, что свидетельствует о протекании реакции дегидратации гидросиликатов кальция.

Указанные тепловые процессы подтверждаются увеличением потери массы относительно контрольного образца (табл. 2).

Анализ данных показал, что потеря массы в температурном диапазоне 650–900°C при добавлении неактивированной наносилики в составе комплексной добавки составляет 6,56%, а при активации наносилики ультразвуком – 4,15%. Снижение потери массы свидетельствует об образовании более низкоосновных гидросиликатов кальция в составе модифицированной гипсовой матрицы.

При этом стоит отметить, что на дериватогрaммах модифицированных образцов в температурном диапазоне от 850 до 950°C наблюдается неярко выраженный эндоэффект, который, вероятно, вызван перекристаллизацией силикатов кальция.

Введение комплексной добавки, включающей портландцемент и активированную наносилику, приводит к изменению состава матрицы, отличающейся повышенной плотностью и прочностью, за счет формирования новообразований на основе

Changes in the nature of the peaks of temperature effects can be noted on the derivatograms of the samples modified with cement and nanosilica:

- in the temperature range 350–400°C, anhydrite recrystallization occurs. The introduction of additives leads to a shift in the effect and a decrease in intensity, which indicates a change in the composition of the hydration products of the material;

- in the temperature range 800–900°C, the dissociation of calcium carbonates and calcium sulfates is observed. The introduction of mineral additives leads to the intensification of the weight loss, which indicates the dehydration of calcium silicate hydrates.

These thermal processes are confirmed by an increase in the intensity of the weight loss, compared to the reference sample (Table 2).

The data analysis showed that the weight loss of the sample in the temperature range 650–900°C was 4.15% when the nanosilica activated by ultrasound was added into the composition of the complex additive, while with the unactivated nanosilica it reached 6.56%. A decrease in weight loss indicated the formation of lower-basic calcium silicate hydrates in the modified gypsum matrix.

It should be noted that a mild endothermic effect was observed in the derivatograms of modified samples in the temperature range from 850°C to 950°C, which was probably caused by recrystallization of calcium silicates.

The introduction of a complex additive, including Portland cement and activated nanosilica, leads to a change in the composition of the matrix, which is characterized by increased density and strength. This can be due to the development of new formations based on calcium silicate hydrates, which bind calcium sulfate crys-

гидросиликатов кальция, связывающих кристаллогидраты сульфата кальция в блоки и заполняющих поровое пространство материала.

Выводы

В результате проведенного исследования было установлено влияние ультразвуковой обработки наносилики, используемой в качестве модификатора свойств гипсового вяжущего, а также продемонстрирована эффективность введения комплексных модифицирующих добавок, содержащих активированную наносилику на разных сроках твердения. В структуре модифицированного гипсового вяжущего выявлены нерастворимые новообразования на основе силикатов кальция, которые приводят к уплотнению структуры материала и повышению прочностных характеристик гипсового камня. Формирование более плотной структуры обусловлено увеличением дисперсности минеральной добавки, выступающей в роли центров кристаллизации, а также за счет большей активности химического взаимодействия с щелочным компонентом. Наибольший прирост прочности при сжатии на 28-е сутки, равный 42%, наблюдается при введении 0,05% активированной наносилики в комплексе с портландцементом.

Список литературы

1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник / Под общ. ред. А.Ф. Ферронской. М.: АСВ, 2004. 485 с.
2. Патент RU 2550630. *Способ приготовления гипсоцементно-пуццоланового вяжущего* / Изотов В.С., Мухаметрахимов Р.Х., Галаутдинов А.Р. Заявл. 14.04.2014. Оpubл. 10.05.2015. Бюл. № 13.
3. Петропавловская В.Б., Бардов Н.П., Матвейчук В.В. Модификация свойств строительного гипса. *Наукоемкие технологии и инновации: Сборник докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова*. Белгород. 2019. С. 325–329. DOI: 10.12737/conferencearticle_5cecedc3ad41d4.31814792
4. Kondratiena N., Sanytsky M., Soltysik R. Microstructure and properties of modified gypsum systems. *Weimarer Gipstagung*. Weimar. 2017, pp. 162–174.
5. Чернышева Н.В. Использование техногенного сырья для повышения водостойкости композиционного гипсового вяжущего // *Строительные материалы*. 2014. № 7. С. 53–56.
6. Riechert C., Acshern W., Fischer H.-B. Puzzolanhaltige calciumsuifat – kompositbindemittel für den einsatz in plattenförmigen produkten. *Weimarer Gipstagung*. Weimar. 2017, pp. 44–53.

talline hydrates into blocks and fill the pore space of the material.

Conclusion

Based on the carried-out research on the modification of the gypsum binder properties, the importance of ultrasonic treatment of nanosilica was demonstrated. The effectiveness of introducing complex modifying additives, containing activated nanosilica, was proven at different times of hardening. Insoluble new formations, based on calcium silicates were found in the structure of the modified gypsum binder, which lead to the compaction of the material structure and an increase in strength of the gypsum stone. An increase in the density of gypsum stone was caused by an increase in the dispersion level of the silicate additive, particles of which acted as crystallization centers, and had greater activity of chemical interaction with the alkaline component, compared to the untreated additive. The greatest increase in compressive strength (42%) was observed on day 28 in the composition with 0.05% of activated nanosilica in combination with Portland cement.

References

1. Gipsovye materialy i izdelija (proizvodstvo i primeneniye): Spravochnik / pod obshh. red. A.F. Ferronskoy [Gypsum materials and products (production and application: Handbook / under the Ed. by A.F. Ferronskaya]. Moscow: ASV. 2004. 485 p.
2. Patent RU 2550630. *Sposob prigotovleniya gipsotsementno-puttsolanovogo vyazhushchego* [Method for preparing gypsum-cement-pozzolan binder]. Izotov V.S., Mukhametrakhimov R.Kh., Galautdinov A.R. Declared 14.04.2014. Published 10.05.2015. Bulletin No. 13. (In Russian).
3. Petropavlovskaya V.B., Bardov N.P., Matveychuk V.V. Modification of the building gypsum properties. *Science-intensive technologies and innovations: Collection of reports of the International scientific-practical conference dedicated to the 65th anniversary of BSTU named after V.G. Shukhov*. Belgorod. 2019, pp. 325–329. (In Russian). DOI: 10.12737/conferencearticle_5cecedc3ad41d4.31814792
4. Kondratiena N., Sanytsky M., Soltysik R. Microstructure and properties of modified gypsum systems. *Weimarer Gipstagung*. Weimar. 2017, pp. 162–174.
5. Chernysheva N.V. The use of technogenic raw materials for increasing the water resistance of a composite gypsum binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 7, pp. 53–56. (In Russian).
6. Riechert C., Acshern W., Fischer H.-B. Puzzolanhaltige calciumsuifat – kompositbindemittel für den einsatz in plattenförmigen produkten. *Weimarer Gipstagung*. Weimar. 2017, pp. 44–53.

7. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activating of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41. No. 1, pp. 113–122. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.013
8. Изотов В.С., Мухаметрахимов Р.Х., Галаутдинов А.Р. Исследование влияния активных минеральных добавок на реологические и физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // *Строительные материалы*. 2015. № 5. С. 20–23.
9. Yakovlev G.I. Polyanskikh I.S., Gordina A.F. Properties of a gypsum binder modified with mechanically activated microsilica. *Weimarer Gipstagung*. Weimar. 2017, pp. 108–114.
10. Panchenko A.I., Kozlov N.V. Application of industrial waste to improve the water resistance of gypsum products. *Weimarer Gipstagung*. Weimar. 2017, pp. 345–352.
11. Khaliullin M.I., Faizrakhmanov I.I., Rakhimov R.Z. The influence of additives thermally activated clay on the properties of composite gypsum binder. *Weimarer Gipstagung*. Weimar. 2017, pp. 328–332.
12. Пименов А.И., Ибрагимов Р.А., Изотов В.С. Влияние ультразвуковой обработки цементного теста на физико-механические свойства цементных композиций // *Строительные материалы*. 2015. № 10. С. 82–85.
13. Салахов А.М., Морозов В.П., Салахова Р.А. Ультразвуковая обработка как способ механической активации керамического сырья // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 21. С. 88–91.
14. Смолко В.А., Антошкина Е.Г. Электрофизические методы активации водных суспензий глинистых минералов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: металлургия*. 2014. Т. 14. № 1. С. 24–27.
15. Потапов В.В., Горев Д.С. Сравнительные результаты повышения прочности бетона вводом нанокремнезема и микрокремнезема // *Современные наукоемкие технологии*. 2018. № 9. С. 98–102.
16. Батова М.Д., Семенова Ю.А., Гордина А.Ф. Модификация вяжущих на основе сульфатов кальция тонкодисперсными минеральными добавками. *Сборник материалов XXIX Республиканской выставки-сессии студенческих инновационных проектов и Форума научно-технического творчества молодежи АО «ИЭМЗ «Купол»*. Ижевск. 2020. С. 58–61.
7. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activating of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41, № 1, pp. 113–122. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.013
8. Izotov V.S., Mukhametrakhimov R.Kh., Galautdinov A.R. Investigation of the influence of active mineral additives on rheological, physical and mechanical properties of gypsum-cement-pozzolanic binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 5. pp. 20–23. (In Russian).
9. Yakovlev G.I. Polyanskikh I.S., Gordina A.F. Properties of a gypsum binder modified with mechanically activated microsilica. *Weimarer Gipstagung*. Weimar. 2017, pp. 108–114.
10. Panchenko A.I., Kozlov N.V. Application of industrial waste to improve the water resistance of gypsum products. *Weimarer Gipstagung*. Weimar. 2017, pp. 345–352.
11. Khaliullin M.I., Faizrakhmanov I.I., Rakhimov R.Z. The influence of additives thermally activated clay on the properties of composite gypsum binder. *Weimarer Gipstagung*. Weimar 2017, pp. 328–332.
12. Pimenov A.I., Ibragimov R.A., Izotov V.S. Influence of ultrasonic treatment of the cement paste on the physical and mechanical properties of cement compositions. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 10, pp. 82–85. (In Russian).
13. Salakhov A.M., Morozov V.P., Salakhova R.A. Ultrasonic treatment as a method of mechanical activation of ceramic raw materials. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*. 2013. Vol. 16. No. 21, pp. 88–91. (In Russian).
14. Smolko V.A., Antoshkina E.G. Electrophysical methods of activation of water suspensions of clay minerals. *Vestnik Juzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: metallurgiya*. 2014. Vol. 14. No. 1, pp. 24–27. (In Russian).
15. Potapov V.V., Gorev D.S. Comparative results of increasing concrete strength by introducing nanosilica and microsilica. *Sovremennye naukoemkie tehnologii*. 2018. No. 9, pp. 98–102. (In Russian).
16. Batova M.D., Semenova Yu.A., Gordina A.F. Modification of binders based on calcium sulfates with finely dispersed mineral additives. *Collection of materials of the XXIX Regional exhibition-session of student innovative projects and the Forum of scientific and technical creativity of youth of JSC "IEMZ" Kupol*". Izhevsk. 2020, pp. 58–61. (In Russian).

Л.А. УРХАНОВА, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru), П.В. БЕРЕЗОВСКИЙ, инженер (baykal.teh@mail.ru), Н.В. АРХИНЧЕЕВА, канд. хим. наук

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

Модифицирование цементного камня микродобавками неорганических солей

Представлены результаты исследований по модифицированию цементного камня микродобавками неорганических солей, таких как CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 и CuSO_4 . Дозировка 2%-го раствора солей варьировалась от 0,2 до 1%, при этом расход сухой соли составлял от 0,004 до 0,02% от массы цемента. Было установлено, что все исследованные добавки в интервале дозировки 0,2–1% от массы цемента, считая на 2%-й раствор соли, являются ускорителями твердения цемента и модификаторами, повышающими его прочность. Предел прочности при сжатии цементного камня с добавками во все сроки твердения оказался выше, чем у контрольных образцов. Максимальное значение прочности показали образцы цементного камня в возрасте 28 сут твердения с добавлением солей CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 85 МПа. Для солей CaCl_2 и CuSO_4 прочность при сжатии составила соответственно 82,5 и 68,8 МПа. Доказано, что прирост прочности цементного камня с микродобавками неорганических солей происходит в ранние сроки твердения – 3, 7 сут. Скорость набора прочности цементного камня доходила до 92–94% к 7-м сут твердения по отношению к прочности цементного камня на 28-е сут твердения. Предложен механизм гидратации цемента с микродобавками неорганических солей.

Ключевые слова: портландцемент, микродобавки, неорганические соли, модифицирование, гидратация цемента.

Для цитирования: Урханова Л.А., Березовский П.В., Архинчеева Н.В. Модифицирование цементного камня микродобавками неорганических солей // *Строительные материалы*. 2021. № 1–2. С. 22–29. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-22-29>

L.A. URKHANOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru), P.V. BEREZOVSKY, Engineer (baykal.teh@mail.ru),

N.V. ARKHINCHEEVA, Candidate of Sciences (Chemistry)

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

Modification of Cement Stone with Microadditives of Inorganic Salts

The article presents the results of research on the modification of cement stone with microadditives of inorganic salts, such as CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 and CuSO_4 . The dosage of the 2% salt solution varied from 0.2 to 1%, while the dry salt consumption was from 0.004 to 0.02% of the cement weight. It was found that all investigated additives in the dosage range of 0.2–1 wt. %, counting on 2% salt solution, are accelerators of cement hardening and modifiers that increase its strength. Compressive strength of cement stone with additives at all times of hardening is higher than that of control samples. The maximum strength values were shown by samples of cement stone at the age of 28 days of hardening with the addition of CaSO_4 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 85 MPa. For the salts CaCl_2 and CuSO_4 , the compressive strength was 82.5 MPa and 68.8 MPa, respectively. It has been proven that an increase in the strength of a cement stone with microadditives of inorganic salts occurs in the early stages of hardening – 3, 7 days. The rate of strength gain of the cement stone reached 92–94% by 7 days of hardening in relation to the strength of the cement stone at 28 days of hardening. The mechanism of cement hydration with microadditives of inorganic salts is proposed.

Keywords: portland cement, microadditives, inorganic salts, modification, compressive strength, cement hydration.

For citation: Urkhanova L.A., Berezovsky P.V., Arkhincheeva N.V. Modification of cement stone with microadditives of inorganic salts. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 1–2, pp. 22–29. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-22-29>

Известно, что для регулирования свойств бетона, бетонной смеси и экономии цемента применяют добавки различного функционального назначения. Применение химических добавок является одним из наиболее универсальных, доступных и гибких способов управления технологией бетона и регулирования его свойств [1]. Планы развития строительной индустрии предусматривают значительное расширение производства бетонных смесей с использованием эффективных добавок, применение новых видов добавок.

В теории и практике цементных бетонов известно, что неорганические соли играют роль регуляторов процессов твердения цемента [2]. Так, соли NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 и др. являются ускорителями твердения цемента, при этом рекомендуемые дозировки лежат в пределах от десятых долей процентов до целых процентов. Для широко применяемой добавки CaCl_2 дозировка составляет 1–2% от массы цемента при $\text{В/Ц} = 0,35–0,55$ и 0,5–1% при $\text{В/Ц} \geq 0,55$ [3, 4].

It is known that additives for various functional purposes are used to regulate the properties of concrete, concrete mixture and save cement. The use of chemical additives is one of the most versatile, affordable and flexible ways to control concrete technology and regulate its properties [1]. The plans for the development of the construction industry provide for a significant expansion of the production of concrete mixtures using effective additives, the use of new types of additives.

In theory and practice of cement concretes, it is known that inorganic salts play the role of regulators of cement hardening processes [2]. So salts NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 and others are accelerators of cement hardening, while the recommended dosages range from tenths of a percent to whole percent. For the widely used CaCl_2 additive, the dosage is 1–2% of the cement weight at $\text{W/C} = 0.35–0.55$ and 0.5–1% at $\text{W/C} \geq 0.55$ [3, 4]. In this case, the effect of accelerating the hardening of cement stone in 1 day is 30% or more percent. Modifiers are

При этом эффект ускорения твердения цементного камня в 1 сут составляет 30% и более. Модификаторы – химические добавки – в процессе гидратации существенно влияют не только на кинетику структурообразования цементного камня, но и на ряд качественных показателей структуры на различных уровнях структурообразования: на атомно-молекулярном уровне, в процессе образования первичных структурных комплексов, в том числе коллоидного размера; формирования поровой структуры и структуры на уровне изделий [5, 6].

Однако известно, что использование в качестве ускорителей твердения хлоридов в рекомендуемых дозировках вызывает коррозию арматуры и технологического оборудования, что ограничивает их применение в железобетоне, быстрое загустевание бетонной смеси [7].

Ранее в работах сотрудников ВСГУТУ была показана эффективность микродозировок от сотых до тысячных долей процентов для ряда солей – Na_2SiF_6 , солей Zn, Al, Fe [8, 9]. Исследованные соли являлись активизаторами твердения бесцементных и цементных вяжущих композиций, так как в процессе их гидратации и твердения идут золь-гель процессы, связанные с введением в систему солей многовалентных металлов.

Поиск и изучение свойств новых неорганических добавок продолжается, развитие научных исследований в области применения обусловливается потребностью в них в технологии бетона. Представляет интерес исследовать для ускорения твердения цементного камня и другие соли, такие как CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 и CuSO_4 . Добавки хлориды и нитраты кальция использовались для ускорения твердения цемента, но в других дозировках [3, 6, 10]. В представленной работе впервые были исследованы соли CaSO_4 и CuSO_4 . Сульфат кальция CaSO_4 не исследовали в силу малой его растворимости в воде и возможного противоречия, что в составе цемента есть уже гипсовый камень. Сульфат меди CuSO_4 использовали как активизатор твердения и модификатор с целью выявить влияние замены двухвалентного катиона кальция на катион меди при одинаковом анионе. Сведения об исследованных интервалах дозировки солей приведены в табл. 1.

Дозировка 2%-го раствора соли варьировалась от 0,2 до 1%, при этом расход сухой соли составлял от 0,004 до 0,02% от массы цемента. Следует отметить, что это меньше, чем рекомендуемая дозировка 1–2%, – от 50 до 500 раз. При введении 2%-го раствора соли в воду для затворения происходило разбавление раствора от 25 до 150 раз, и концентрация раствора соли составляла от 0,013 до 0,08%.

chemical additives in the process of hydration that significantly affect not only the kinetics of structure formation of cement stone, but also a number of qualitative indicators of the structure at various levels of structure formation: at the atomic-molecular level, during the formation of primary structural complexes, including colloidal size, formation of pore structures and structures at the product level [5, 6].

However, it is known that the use of chlorides as hardening accelerators in recommended dosages causes corrosion of reinforcement and technological equipment, which limits their use in reinforced concrete, rapid thickening of the concrete mixture [7].

Earlier, the work of ESSUTM employees showed the effectiveness of microdosing from hundredths to thousandths of a percent for a number of Na_2SiF_6 salts, Zn, Al, Fe salts [8, 9]. The investigated salts were activators of hardening of cement less and cement binder compositions, since in the process of their hydration and hardening there are sol-gel processes associated with the introduction of salts of multivalent metals into the system.

The search and study of the properties of new inorganic additives continues. The development of scientific research in the field of application of new inorganic additives is determined by the need for them in concrete technology. It is of interest to investigate other salts such as CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 and CuSO_4 to accelerate the hardening of cement stone.

Additives chloride and calcium nitrates were used to accelerate the hardening of cement, but in different dosages [3, 6, 10]. In the presented work, the CaSO_4 and CuSO_4 salts were studied for the first time. Calcium sulfate CaSO_4 was not investigated due to its low solubility in water and a possible contradiction that the cement already contains gypsum stone.

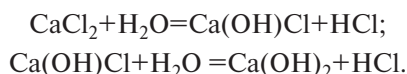
Copper sulfate CuSO_4 was used as a hardening activator and modifier in order to reveal the effect of replacing a 2-valence calcium cation with a copper cation with the same anion. Information on the studied salt dosage intervals are given in Table 1.

Таблица 1
Table 1

Характеристика и дозировка используемых солей
Characteristics and dosage of the salts used

Количество добавки, % от массы цемента Additive amount, % by weight of cement	Считая на 2%-й раствор соли Counting on 2% salt solution	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	Считая на сухую соль Counting on dry salt	0,004	0,008	0,012	0,016	0,02
Концентрация раствора соли, % Salt solution concentration, %	При В/Ц=0,25 W/C=0,25	0,016	0,032	0,048	0,064	0,08
	При В/Ц=0,3 W/C=0,3	0,013	0,027	0,04	0,054	0,067
Разбавление исходного раствора соли, разы Dilution of the original salt solution, times	При В/Ц=0,25 W/C=0,25	125	63	42	31	25
	При В/Ц=0,3 W/C=0,3	150	74	50	37	30

Изменение дозировки соли производилось с помощью 2%-х растворов, в которых согласно известным химическим законам многоступенчатый процесс гидролиза соли протекает до конца с образованием на промежуточной стадии гидроксолей соответствующих металлов. В случае применения исследуемых солей гидролиз протекает по следующим химическим реакциям, на примере хлорида кальция CaCl_2 :



Сильно разбавленные растворы солей многовалентных металлов имеют следующие отличия:

- гидролиз солей идет до конца с образованием гидроксидов и соответствующих кислот;
- гидроксиды многовалентных металлов, как правило, находятся в коллоидном состоянии с большой водной оболочкой мицелл, препятствующей агрегации частиц;
- дисперсность коллоидных частиц гидроксидов лежит в области наноразмерных частиц – 10–20 нм [11];
- высокая химическая активность добавок в силу высокой удельной поверхности образуемых наночастиц.

Хорошо известен ряд работ, описывающих золь-гель метод синтеза индивидуальных и совместных оксидов или гидроксидов металлов (системы на основе оксидов алюминия и железа (III)) и изучение их структуры и свойств [12, 13]. Процессы гидролиза солей металлов являются основой контролируемого синтеза коллоидных растворов малорастворимых оксидов и гидроксидов металлов, последние, в свою очередь, относятся к предшественникам, или прекурсорам, в процессах формирования наноструктурированных материалов.

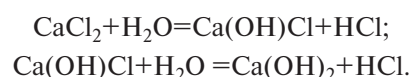
Как указывалось ранее, в работе исследовались четыре вида добавок, как хорошо известных, таких как CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, так и впервые используемых: CaSO_4 и CuSO_4 . Из цемента с добавками формовались образцы пластичного формования при $\text{В/Ц}=0,25$ и $\text{В/Ц}=0,3$ размерами $2 \times 2 \times 2$ см. Образцы хранились при стандартных условиях: $t=18 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{W}=95-100\%$, затем испытывались на прочность при сжатии в возрасте 1, 3, 7, 14, 28 сут твердения. Результаты исследований представлены в табл. 2, 3. Эффективность добавок оценивалась по отношению прочности при сжатии цементного камня с добавкой к прочности при сжатии камня без добавки.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

- все исследованные добавки в интервале дозировки 0,2–1% от массы цемента, считая на 2%-й раствор соли, являются ускорителями твердения цемента и модификаторами, повышающими его прочность;
- предел прочности при сжатии цементного камня с добавками во все сроки твердения выше, чем у контрольных образцов;

The dosage of the 2% salt solution varied from 0.2 to 1%, while the dry salt consumption was from 0.004 to 0.02% of the cement weight. It should be noted that this is less than the recommended dosage of 1–2% – 50 to 500 times. When a 2% salt solution was added to the mixing water, the solution was diluted from 25 to 150 times, and the concentration of the salt solution was from 0.013 to 0.08%.

The salt dosage was changed using 2% solutions, in which, according to the known chemical laws, the multi-stage process of salt hydrolysis proceeds to the end with the formation hydroxosalts of the corresponding metals at the intermediate stage. In the case of using the studied salts, hydrolysis proceeds according to the following chemical reactions, for example, calcium chloride CaCl_2 :



Strongly diluted solutions of salts of multivalent metals have the following differences:

- hydrolysis of salts goes to the end with the formation of hydroxides and corresponding acids;
- hydroxides of polyvalent metals, as a rule, are in a colloidal state with a large aqueous shell of micelles, which prevents particle aggregation;
- the dispersion of colloidal particles of hydroxides lies in the range of nanosized particles – 10–20 nm [11];
- high chemical activity of additives due to the high specific surface area of the formed nanoparticles.

A number of works describing the sol-gel method for the synthesis of individual and combined metal oxides or hydroxides (systems based on aluminum and iron (III) oxides) and the study of their structure and properties are well known [12, 13]. The processes of hydrolysis of metal salts are the basis for the controlled synthesis of colloidal solutions of poorly soluble metal oxides and hydroxides, the latter, in turn, are precursors or precursors in the formation of nanostructured materials.

As mentioned above, the work studied 4 types of additives, both well known, such as CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, and for the first time used: CaSO_4 and CuSO_4 . From cement with additives, samples were molded at $\text{W/C}=0.25$ and $\text{W/C}=0.3$ with dimensions of $2 \times 2 \times 2$ cm. The samples were stored under standard conditions: $t=18 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{W}=95-100\%$, then tested for compressive strength at the age of 1, 3, 7, 14, 28 days of hardening. The research results are presented in tables 2, 3. The effectiveness of the additives was evaluated in terms of the ratio of the compressive strength of the cement stone with an addition to the compressive strength of the stone without the addition.

Analysis of the results leads to the following conclusions:

- all investigated additives in the dosage range of 0.2–1% of the cement mass, counting as 2% salt solution, are accelerators of cement hardening and modifiers that increase its strength;
- the ultimate strength in compression of cement stone with additives at all times of hardening is higher than that of control samples;

Таблица 2
Table 2

Влияние вида и количества добавок на прочность цементного камня
Influence of the type and amount of additives on the strength of the cement stone

Соль Salt	В/Ц W/C	Время твердения, сут Hardening time, days	Предел прочности при сжатии для растворов с различным процентным соотношением добавки относительно массы цемента, МПа Compressive strength for mortars with different percentages of additives relative to the weight of cement, MPa					
			0%	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%	1%
CaSO ₄	0,25	3	34,5	52,5	65	77,5	72,5	50
		7	42,2	63	72,5	85	75	52,5
		28	55,8	63,2	76,3	85,1	83,8	53,1
Ca(NO ₃) ₂	0,25	3	34,5	42	50	53,8	55	55
		7	42,2	45	56,3	66,3	65	65
		28	55,8	60,4	65,2	85	85	87,5
CaCl ₂	0,3	1	7,5	10	10	10	11,3	11,3
		3	30,0	30	50	47,5	47,5	40
		7	37,5	62	61,5	61	59,5	45
		14	40	71,3	67,3	63,8	62,5	47,5
		28	47,5	80	80	82,5	62,5	57,5
CuSO ₄	0,3	1	7,5	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3
		3	30	35	42,5	37,5	40	37,5
		7	37,5	42,5	61,3	55,5	62,5	61,3
		14	40	50	58,75	55	62,5	63
		28	47,5	56,25	66,25	67	68,75	68,75

Таблица 3
Table 3

Эффективность действия используемых добавок
The effectiveness of the additives used

Соль Salt	В/Ц W/C	Время твердения, сут Hardening time, days	Отношение прочности при сжатии камня с добавкой к прочности при сжатии камня без добавки, R _{сж с доб} / R _{сж контр} , в зависимости от количества 2%-го раствора соли, % от массы цемента The ratio of the compressive strength of a stone with an additive to the compressive strength of a stone without an additive, R _{add} / R _{cont} depending on the amount of 2% salt solution, % of the weight of cement				
			0,2	0,4	0,6	0,8	1
CaSO ₄	0,25	3	1,38	1,71	2,04	1,91	1,32
		7	1,37	1,58	1,85	1,63	1,14
		28	1,13	1,37	1,53	1,5	-
Ca (NO ₃) ₂	0,25	3	1,11	1,32	1,41	1,45	1,45
		7	1,1	1,22	1,44	1,41	1,41
		28	1,08	1,16	1,52	1,53	1,57
CaCl ₂	0,3	1	1	1,33	1,33	1,5	1,5
		3	1	1,67	1,58	1,58	1,33
		7	1,65	1,64	1,6	1,59	1,2
		14	1,78	1,68	1,59	1,56	1,19
		28	1,68	1,68	1,74	1,32	1,22
CuSO ₄	0,3	1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		3	1,17	1,42	1,43	1,33	1,25
		7	1,13	1,63	1,65	1,67	1,65
		14	1,25	1,47	1,5	1,56	1,58
		28	1,18	1,39	1,4	1,45	1,45

– интервал оптимальных дозировок добавок зависит от вида соли: CaSO_4 – 0,4–0,8%; CaCl_2 – 0,2–0,4%; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,6–1%; CuSO_4 – 0,4–1%.

Добавка соли CaSO_4 в интервале оптимальных дозировок повышает прочность цементного камня в возрасте 3 сут в 1,71–2,64 раза и в возрасте 28 сут – в 1,5–1,57 раза. Для добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ эффективность составляет 1,41–1,45 и 1,52–1,57 раза на 3-и и 28-е сут соответственно (табл. 2, 3).

Эффективно введение в состав цемента соли CaCl_2 , особенно при микродозировке: происходит повышение прочности при сжатии цементного камня в возрасте 1 сут твердения – на 33%; на 3-и сут – на 58–67% и на 28-е сут – на 68–74%. Для соли CuSO_4 прирост прочности составляет: в возрасте 1 сут твердения – на 50%, на 3-и сут – на 33–43% и на 28-е сут – на 38–45%.

Следует отметить, что все исследованные добавки не только ускоряют процессы твердения цемента, но и повышают прочность цементного камня в возрасте 28 сут твердения. Максимальные значения прочности показали образцы в возрасте 28 сут твердения с добавлением солей CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при В/Ц-отношении 0,25–85 МПа, в то время как контрольные образцы имели прочность 55,8 МПа. Для солей CaCl_2 и CuSO_4 при В/Ц=0,3 прочность при сжатии составила соответственно 82,5 и 68,8 МПа.

Прирост прочности цементного камня с химическими добавками происходит в ранние сроки твердения (3, 7 сут): скорость набора прочности доходит до 92–94% к 7-м сут твердения по отношению к прочности цементного камня на 28-е сут твердения (табл. 4). В композициях с солями CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ скорость набора прочности в первые сутки твердения практически такая же, как у цемента без добавок. В случае применения CaSO_4 при оптимальных дозировках в возрасте 3 сут твердения прочность цементного камня составляет 88% от прочности на 28-е сут твердения, что выше, чем у контрольных образцов, на 23%; на 7-е сут твердения – 94%, что выше, чем у контрольных, на 14%. Вероятно, это связано с

– the interval of optimal dosage of additives depends on the type of salt: CaSO_4 – 0.4–0.8%; CaCl_2 – 0.2–0.4%; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0.6–1%; CuSO_4 – 0.4–1%.

The addition of CaSO_4 salt in the range of optimal dosages increases the strength of the cement stone at the age of 3 days by 1.71–2.64 times and at the age of 28 days – by 1.5–1.57 times. For the addition of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, the efficiency is 1.41–1.45 and 1.52–1.57 times in 3 and 28 days, respectively (Tables 2, 3).

The introduction of CaCl_2 salt into the cement composition is effective, especially with microdosing: there is an increase in the compressive strength of the cement stone at the age of 1 day of hardening – by 33%, in 3 days – by 58–67% and at 28 days – by 68–74%. For the CuSO_4 salt, the increase in strength is: at the age of 1 day of hardening – by 50%, in 3 days – by 33–43% and at 28 days – by 38–45%.

It should be noted that all investigated additives not only accelerate the processes of cement hardening, but also increase the strength of the cement stone at the age of 28 days of hardening. The maximum strength values were shown for samples aged 28 days of hardening with the addition of CaSO_4 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ salts at a W/C ratio of 0.25–85 MPa, while the control samples had a strength of 55.8 MPa. For CaCl_2 and CuSO_4 salts at W/C=0.3, the compressive strength was 82.5 MPa and 68.8 MPa, respectively.

An increase in the strength of cement stone with chemical additives occurs in the early stages of hardening (3, 7 days): the rate of strength gain reaches 92–94% by 7 days of hardening in relation to the strength of the cement stone in 28 days of hardening (Table 4). In compositions with CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ salts, the rate of strength gain in the first day of hardening is practically the same as for cement without additives.

In the case of using CaSO_4 at optimal dosages at the age of 3 days of hardening, the strength of the cement stone is 88% of the strength in 28 days of hardening, which is 23% higher than that of the control samples; on the 7th day of hardening – 94%, which is 14% higher than in the

Таблица 4
Table 4

Скорость набора прочности цементного камня
The rate of strength gain of the cement stone

Соль Salt	Количество добавки, % от массы цемента Additive amount, % by weight of cement		Отношение показателей, R_τ/R_{28} , % Ratio of indicators, R_τ/R_{28} , %	
	Считая на 2%-й раствор соли Counting on 2% salt solution	Считая на сухую соль Counting on dry salt	$\tau = 3$ сут $\tau = \text{days}$	$\tau = 7$ сут $\tau = 7 \text{ days}$
			Среднее значение Average values	Среднее значение Average values
CaSO_4	0,4–0,8	0,008–0,016	88	94
CaCl_2	0,2–0,6	0,004–0,012	61	76
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,6–1	0,012–0,02	64	76
CuSO_4	0,4–1	0,008–0,02	61	92
Цемент без добавок Cement without additives	при В/Ц=0,25 W/C=0,25	–	68	82
	при В/Ц=0,3 W/C=0,3	–	63	79

присутствием ионов SO_4^{2-} в жидкой фазе, что способствует быстрому образованию гидросульфоалюминатов кальция, в отличие от цемента без добавок, где сульфат кальция находится в твердой фазе.

Проведенные исследования показали, что вид аниона соли при одинаковом катионе влияет на эффективность действия добавок. По скорости набора прочности самой эффективной добавкой является сульфат кальция CaSO_4 . По максимальной прочности камня в возрасте 28 сут твердения при одинаковой дозировке – 0,6%, считая на 2%-й раствор соли, самой эффективной добавкой является CaCl_2 , что связано с большим количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующейся в результате гидролиза солей. При одинаковой начальной концентрации соли в случае использования хлорида кальция CaCl_2 образуется на 48% больше, чем в случае использования сульфата кальция и, на 22,5% – в случае использования нитратов. С этим же связаны и минимальные значения оптимальных дозировок добавок: CaCl_2 – 0,2%; CaSO_4 – 0,4%; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,6%.

Увеличение скорости набора прочности цемента в присутствии хлоридов, сульфатов, нитратов многовалентных металлов можно объяснить ускорением гидратации минерала C_3S [14, 15]. Ускорение реакции обуславливается уменьшением длительности индукционного периода гидратации за счет интенсификации процесса образования зародышей кристаллов новых гидратных фаз [2]. Механизм гидратации цемента при введении традиционного количества (1–4% от массы цемента) хлорида кальция заключается в следующем: введение хлорида кальция снижает щелочность жидкой фазы гидратирующегося C_3S , снижая ее pH. Это снижение pH может быть компенсировано ускорением гидратации C_3S . Принимается, что хлориды могут быть в свободном состоянии в виде поверхностных комплексов с C–S–H-фазой в индукционном периоде, в хемосорбированном состоянии на поверхности C–S–H, в межплоскостных пространствах и в решетке C–S–H [3]. В период ускорения адсорбция хлорид-ионов может оказывать автокаталитическое действие, в том числе на возникающие центры кристаллизации.

По мнению авторов данного исследования, этот механизм имеет место при введении солей в больших концентрациях. В представленном случае дозировка добавок лежит в пределах от 0,004 до 0,02% от массы цемента в пересчете на сухую соль. Наряду с известным механизмом гидратации цемента в присутствии хлоридов, что приводит к ускорению твердения, по мнению авторов, играет роль следующий механизм гидратации. Образующие гидроксиды многовалентных металлов в виде коллоидных растворов с различной по времени устойчивостью иммобилизуют часть воды в гидратную оболочку, что приводит к снижению водоцементного отношения при сохранении реологических характеристик цементного теста и образованию более плотной структуры цементного камня.

control. This is probably due to the presence of SO_4^{2-} ions in the liquid phase, which contributes to the rapid formation of calcium hydrosulfoaluminates, in contrast to cement without additives, where calcium sulfate is in the solid phase.

Studies have shown that the type of salt anion with the same cation affects the effectiveness of additives. In terms of the rate of curing, the most effective additive is calcium sulfate CaSO_4 . According to the maximum strength of the stone at the age of 28 days of hardening at the same dosage – 0.6%, counting on a 2% salt solution, the most effective additive is CaCl_2 , which is associated with a large amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formed as a result of salt hydrolysis. With the same initial salt concentration, in the case of using calcium chloride, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is formed by 48% more than in the case of using calcium sulfate and by 22.5% in the case of using nitrates. This is also associated with the minimum values of the optimal dosages of additives: CaCl_2 – 0.2%, CaSO_4 – 0.4%, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0.6%.

An increase in the rate of strength gain of cement in the presence of chlorides, sulfates, nitrates of polyvalent metals can be explained by the acceleration of hydration of the C_3S mineral [14, 15]. The acceleration of the reaction is due to a decrease in the duration of the induction period of hydration due to the intensification of the process of nucleation of crystals of new hydrate phases [2]. The mechanism of cement hydration with the introduction of the traditional amount (1–4% of the mass of cement) calcium chloride is as follows: the introduction of calcium chloride reduces the alkalinity of the liquid phase of the hydrating C_3S , lowering its pH. This decrease in pH can be offset by the acceleration of C_3S hydration. It is assumed that chlorides can be in a free state in the form of surface complexes with the C–S–H-phase during the induction period, in a chemisorbed state on the C–S–H surface, in interplanar spaces and in the C–S–H lattice [3]. During the acceleration period, the adsorption of chloride ions can have an autocatalytic effect, including on the emerging crystallization centers.

In our opinion, this mechanism takes place upon the introduction of salts in high concentrations. In our case, the dosage of additives is in the range from 0.004 to 0.02% of the mass of cement in terms of dry salt. Along with the known mechanism of cement hydration in the presence of chlorides, which leads to acceleration of hardening, in our opinion, the following hydration mechanism plays a role. The formed hydroxides of multivalent metals in the form of colloidal solutions with different stability in time immobilize part of the water in the hydration shell, which leads to a decrease in the water-cement ratio while maintaining the rheological characteristics of the cement paste, to the formation of a denser structure of the cement stone.

In addition, an increase in the strength of the cement stone with modifiers in 28 days of hardening is associated with the high dispersion of the products of hydrolysis of salts and their interaction with cement minerals, as a re-

**Таблица 5
Table 5**

**Влияние химических добавок на физические свойства цементного камня
Effect of chemical additives on the physical properties of cement stone**

Соль Salt	Количество, % от массы цемента Amount, % by weight of cement	Влажность, мас. % Humidity, wt. %	Средняя плотность, г/см ³ Average density, g/cm ³	Водопоглощение, % Water absorption, %		Расчетная пористость, % The calculated porosity, %		
				по массе by weight	по объему by volume	открытая open	закрытая closed	общая total
CaCl ₂	0	3,2	1,6	13,4	21,5	21,5	22	43,5
	0,4	3,1	1,87	14,1	26,4	26,4	9,4	35
CaSO ₄	0,4	2,45	1,89	13,4	25,4	25,4	7,8	33,2
	0,6	2,5	1,9	12,9	24,5	24,5	8,4	32,9
CuSO ₄	0,4	3,15	1,84	14,9	27,4	27,4	7,6	35
	0,6	2,56	1,9	13,8	26,3	26,3	6,7	33

Кроме того, повышение прочности цементного камня с модификаторами на 28-е сут твердения связано с высокой дисперсностью продуктов гидролиза солей и их взаимодействием с минералами цемента, вследствие чего происходит коагуляция микропор цементного камня. При этом на степень дисперсности коллоидных частиц влияет вид аниона, например из нитратных растворов гидроксиды образуются с наиболее высокой дисперсностью.

Установлено, что средняя плотность цементного камня выше у образцов с добавками: для солей кальция – на 13–17%, для солей меди – на 5–8%, что очевидно связано с лучшей пластичностью и удобоукладываемостью цементного теста.

По результатам экспериментальных данных была рассчитана общая пористость цементных образцов (табл. 5). Общая расчетная пористость у образцов с добавками меньше, чем у контрольных образцов. Так, у солей кальция пористость в 1,22–1,24 раза и солей меди в 1,08–1,14 раза меньше, чем у цементного камня без добавок. Повышение плотности непропорционально снижению пористости цементного камня. Следовательно, образование более плотной структуры цементного камня с добавками связано не только с улучшением реологических характеристик исходного теста, но и с образованием высокодисперсных продуктов гидролиза солей.

Таким образом, в результате выполненных исследований показана эффективность использования солей многовалентных металлов как модификаторов структуры и свойств цементного камня, применение которых перспективно в технологии производства бетона.

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.
2. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 476 с.

sult of which the micropores of the cement stone are clogged. In this case, the type of anion affects the degree of dispersion of colloidal particles, for example, hydroxides are formed from nitrate solutions with the highest dispersion.

It was found that the average density of the cement stone is higher for samples with additives: for calcium salts – by 13–17%, for copper salts – by 5–8%, which is obviously associated with better plasticity and workability of the cement paste.

According to the results of the experimental data, the total porosity of the cement samples was calculated (Table 5). The total calculated porosity of the samples with additives is less than that of the control samples. So the porosity of calcium salts is 1.22–1.24 times and copper salts 1.08–1.14 times less than that of cement stone without additives. The increase in density is disproportionate to the decrease in the porosity of the cement stone. Consequently, the formation of a denser structure of cement stone with additives is associated not only with an improvement in the rheological characteristics of the initial test, but with the formation of highly dispersed products of salt hydrolysis.

Thus, as a result of the performed studies, the efficiency of using salts of multivalent metals as modifiers of the structure and properties of cement stone has been shown, the use of which is promising in the technology of concrete production.

References

1. Bazhenov Yu.M. Tekhnologiya betona [Concrete technology]. Moscow: ASV. 2002. 500 p.
2. Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Khimicheskaya tekhnologiya vyazhushchikh materialov [Chemical technology of binders]. Moscow: Vysshaya shkola. 1980. 476 p.
3. Ramachandran V.S., Feldman R.F., Collepardi M. et al. Dobavki v beton: spravocnoe posobie pod redaktsiei S.S. Ramachandrana [Additives to concrete: a reference manual edited by S.S. Ramachandran:

3. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др. Добавки в бетон: Справочное пособие под редакцией С.С. Рамачандрана: Пер. с англ. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
4. Руководство по применению химических добавок к бетону / НИИЖБ Госстроя СССР. М.: Стройиздат, 1975.
5. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Технопроект, 1998. 768 с.
6. Ибрагимов Р.А., Изотов В.С. Исследование влияния электролитов на физико-механические свойства тяжелого бетона // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17. № 14. С. 140–143.
7. Афанасьев Н.Ф., Целуйко М.К. Добавки в бетоны и растворы. К.: Будивэльнык, 1989. 128 с.
8. Урханова Л.А., Цыдыпова А.Ц. Влияние золя кремнекислоты на физико-механические свойства полистиролбетона // *Строительные материалы*. 2018. № 1–2. С. 45–51. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-45-51>
9. Гончикова Е.В., Архинчеева Н.В., Доржиева Е.В. Натрийсиликатные вяжущие и материалы на их основе // *Строительные материалы*. 2010. № 11. С. 42–43.
10. Bowers B., Daniels J., Anderson J. Field considerations for calcium chloride modification of soil-cement // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2014. 26.10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000780
11. Комохов П.Г. Золь–гель как концепция нанотехнологии цементного композита // *Строительные материалы*. 2006. № 9. С. 89–90.
12. Михайлов В. И., Кривошапкина Е. Ф., Демин В.А., Тропников Е. М., Кривошапкин П. В. Влияние нанодисперсного оксида железа (III) на морфологию микроразмерных волокон оксида алюминия // *Журнал общей химии*. 2016. № 2. С. 185–190. <https://doi.org/10.1134/S107036321602002X>
13. Krivoshapkin P.V., Mishakov I.V., Krivoshapkina E.F., Vedyagin A.A., Sitnikov P.A. Sol-gel template preparation of alumina nanofillers for reinforcing the epoxy resin // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016. No. 2, pp. 353–361. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4126-9>
14. Mohammed Al-Ansari, Ala G. Abu-Taqa, Marwa M. Hassan, Ahmed Senouci, Jose Milla. Performance of modified self-healing concrete with calcium nitrate microencapsulation // *Construction and Building Materials*. Vol. 149. 2017, pp. 525–534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.152>
15. Skripkiunas G., Kicaite A., Macijauskas M. The influence of calcium nitrate on the plasticizing effect of cement paste // *Journal of civil engineering and management*. 2016. Vol. 22 (3), pp. 434–441. DOI: 10.3846/13923730.2015.1120771
- translated from English]. Moscow: Stroyizdat. 1988. 575 p.
4. Guidelines for the use of chemical additives to concrete / NIIZhB Gosstroy of the USSR. Moscow: Stroyizdat, 1975.
5. Batrakov V.G. Modifitsirovannye betony. Teoriya i praktika [Modified concrete. Theory and practice]. Moscow: Tekhnoproekt. 1998. 768 p.
6. Ibragimov R.A., Izotov V.S. Study of the effect of electrolytes on the physical and mechanical properties of heavy concrete. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*. 2014. Vol. 17. No. 14, pp. 140–143. (In Russian).
7. Afanasyev N.F., Tseluiko M.K. Dobavki v betony i rastvory [Additives to concrete and mortars]. Kyiv: Budivelnik. 1989. 128 p.
8. Urkhanova L.A., Tsydyпова A.Ts. Influence of silica sol on physico-mechanical properties of polystyrene concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 45–51. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-45-51>
9. Gonchikova E.V., Arkhincheeva N.V., Dorzhieva E.V. Sodium silicate binders and materials based on them. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 11, pp. 42–43. (In Russian).
10. Bowers B., Daniels J., Anderson J. Field considerations for calcium chloride modification of soil-cement. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2014. 26.10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000780
11. 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).
12. Mikhailov V.I., Krivoshapkina E.F., Demin V.A., Tropnikov E.M., Krivoshapkin P.V. Influence of nanodispersed iron (III) oxide on morphology of micro-sized fibers of aluminum oxide. *Zhurnal obshchei khimii*. 2016. No. 2, pp. 185–190. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/S107036321602002X>
13. Krivoshapkin P.V., Mishakov I.V., Krivoshapkina E.F., Vedyagin A.A., Sitnikov P.A. Sol-gel template preparation of alumina nanofillers for reinforcing the epoxy resin. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016. No. 2, pp. 353–361. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4126-9>
14. Mohammed Al-Ansari, Ala G. Abu-Taqa, Marwa M. Hassan, Ahmed Senouci, Jose Milla. Performance of modified self-healing concrete with calcium nitrate microencapsulation. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 149, pp. 525–534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.152>
15. Skripkiunas G., Kicaite A., Macijauskas M. The influence of calcium nitrate on the plasticizing effect of cement paste. *Journal of civil engineering and management*. 2016. Vol. 22 (3), pp. 434–441. DOI: 10.3846/13923730.2015.1120771

С.А. ЛХАСАРАНОВ, канд. техн. наук (solbon230187@mail.ru),
Л.А. УРХАНОВА, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru),
Н.Н. СМирНЯГИНА, д-р техн. наук (smirnyagina09@mail.ru),
К.Х. НАЗАРОВА, инженер (kamilanazarova97@yandex.ru)

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

Применение композиционных вяжущих и углеродного наноматериала для получения газобетона

Приведены результаты исследований по получению композиционных вяжущих, полученных путем совместного помола портландцемента и золы-уноса. Для модификации композиционного вяжущего и газобетона на его основе был использован углеродный наноматериал, полученный плазмохимическим способом на высокопроизводительной установке. Модифицированный углеродный наноматериал был получен при добавлении портландцемента в процесс плазмохимического синтеза. Замена части портландцемента на золу-уноса в композиционном вяжущем способствует дополнительному образованию гидросиликатов кальция за счет связывания портландита. Использование углеродного наноматериала способствует увеличению прочности как исходного портландцемента, так и композиционного вяжущего. Данные инфракрасной спектроскопии цемента и композиционного вяжущего свидетельствуют о дополнительном образовании гидросиликатов кальция при использовании золы-уноса. Исследованы составы неавтоклавнога газобетона с применением композиционного вяжущего и углеродного наноматериала с улучшенными физико-механическими показателями. Определены показатели прочности, теплопроводности и усадки при высыхании составов газобетона. С применением электронно-микроскопического анализа показано изменение структуры пористости газобетона при использовании композиционного вяжущего с золой-уноса и углеродного наноматериала. Проведена количественная оценка пористости газобетонов, доказывающая изменение размера и равномерности распределения пор.

Ключевые слова: портландцемент, зола-уноса, углеродный наноматериал, композиционное вяжущее, газобетон, физико-механические характеристики, пористость.

Для цитирования: Лхасаранов С.А., Урханова Л.А., Смирнягина Н.Н., Назарова К.Х. Применение композиционных вяжущих и углеродного наноматериала для получения газобетона // *Строительные материалы*. 2021. № 1–2. С. 30–35.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-30-35>

S.A. LKHASARANOV, Candidate of Sciences (Engineering) (solbon230187@mail.ru), L.A. URKHANOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru), N.N. SMIRNYAGINA, Doctor of Sciences (Engineering) (smirnyagina09@mail.ru), K.Kh. NAZAROVA, Engineer (kamilanazarova97@yandex.ru)
East Siberia State University of Technology and Management (40B, Klyuchevskaya Street, Ulan-Ude, 670013, Russian Federation)

Application of Composite Binders and Carbon Nanomaterial for Aerated Concrete

The article presents the results of research on the production of composite binders using Portland cement and fly ash. The composite binder is produced by co-grinding of Portland cement and fly ash. The carbon nanomaterial was used, obtained by the plasma-chemical method on high production apparatus to modify the composite binder and aerated concrete on its basis. The modified carbon nanomaterial obtained by adding Portland cement to the plasma-chemical synthesis process was used in the study. Replacing a part of Portland cement with fly ash in a composite binder contributes to the additional formation of calcium hydrosilicates due to the binding of portlandite. The use of carbon nanomaterial increases the strength of both the ordinary Portland cement and the composite binder. Infrared spectroscopic data on cement and composite binder indicate additional formation of calcium hydrosilicates when fly ash is used. Compositions of non-autoclaved aerated concrete with the use of a composite binder and carbon nanomaterial with improved physical and mechanical properties have been investigated. Indicators of strength, thermal conductivity and shrinkage during drying of aerated concrete compositions have been determined. With the use of electron microscopic analysis, a change in the structure of the porosity of aerated concrete is shown when using a composite binder with fly ash and carbon nanomaterial. A quantitative assessment of the porosity of aerated concrete was carried out, which proves the change in the size and uniformity of the pore distribution.

Keywords: portland cement, fly ash, carbon nanomaterial, composite binder, aerated concrete, physical and mechanical characteristics, porosity.

For citation: Lhasaranov S.A., Urkhanova L.A., Smirnyagina N.N., Nazarova K.Kh. Application of composite binders and carbon nanomaterial for aerated concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 1–2, pp. 30–35. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-30-35>

Актуальной задачей при исследовании цементных композитов в настоящее время является возможность применения вторичного сырья при получении композиционных вяжущих [1–5]. Комплексное использование наноразмерных добавок при модификации цементных композитов, в том числе газобетонов, позволяет значительно повысить физико-механические свойства и изменить структуру композита [6–10]. Опыт применения углеродных наноматериалов в технологии цементных композитов показывает, что степень их воздействия на структуру, фазо-

An urgent task in the study of cement composites at the present time is the possibility of using recycled materials in the production of composite binders [1–5]. Integrated use of nanoscale additives in modifying cementitious composites, including concretes, can significantly improve the physical and mechanical properties and change the structure of the composite [6–10]. The experience of using carbon nanomaterials in the technology of cement composites shows that the degree of their influence on the structure, phase composition and properties of the composite is exerted by the shape and surface of nanoparticles, the presence of functional

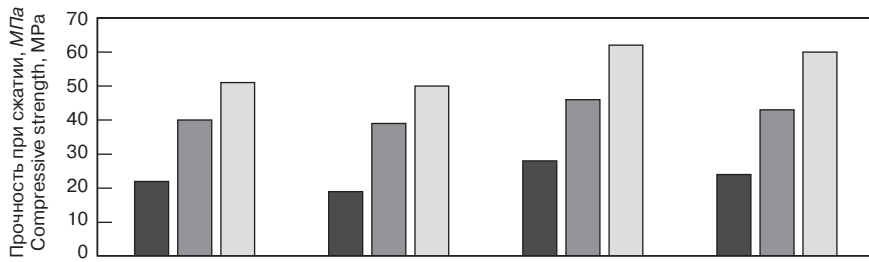


Рис. 1. Кинетика набора прочности портландцемента и композиционных вяжущих: 1 – исходный портландцемент; 2 – портландцемент + зола-уноса 30%; 3 – портландцемент + УНМ; 4 – портландцемент + зола-уноса 30% + УНМ: ■ – 2 сут; ■ – 7 сут; ■ – 28 сут

Fig. 1. Kinetics of strength gain for Portland cement and composite binders: 1 – Portland cement; 2 – Portland cement + fly ash 30%; 3 – Portland cement + CNM; 4 – Portland cement + fly ash 30% + CNM: ■ – 2 days; ■ – 7 days; ■ – 28 days

вый состав и свойства композита оказывает форма и поверхность наночастиц, наличие функциональных групп, условия получения, степень распределения по объему материала [11–15].

В проводимых исследованиях для получения неавтоклавного газобетона использовались следующие материалы: портландцемент (ПЦ) класса ЦЕМ I 32,5 Н, зола-уноса (ЗУ) Гусиноозерской ГРЭС, известь 2-го сорта, алюминиевая пудра, углеродный наноматериал (УНМ). Углеродный наноматериал получен на высокопроизводительной установке для синтеза нанодисперсных веществ на основе углерода [16]. Для модификации добавок УНМ в состав графитовых стержней был введен портландцемент в количестве до 5 мас. %. Введение цемента объясняется тем, что полученная после плазмохимической обработки нанодисперсная добавка цемента в составе УНМ будет являться кристаллической затравкой для гидратных новообразований, полученных при гидратации цемента.

В ходе исследования были рассмотрены зависимость прочности портландцемента и композиционного вяжущего с золой-уноса в количестве 30% с добавлением в состав углеродного наномодификатора (рис. 1). Введение углеродного наноматериала в количестве 0,1 мас. % приводит к увеличению прочности ПЦ и композиционного вяжущего на 15–20%.

Изменение физико-механических свойств композиционных вяжущих связано с изменением структуры цементного камня. Зола-уноса при со-

groups, the conditions of production, the degree of distribution over the volume of the material [11–15].

In present research to obtain non-autoclaved aerated concrete, the following materials were used: Portland cement (OPC) CEM I 32.5 N, fly ash (FA) of the Gusinozersk thermal plant, lime, aluminum powder, carbon nanomaterial. Carbon nanomaterial (CNM) was obtained on a high-performance unit for the synthesis of nanodispersed substances based on carbon [16]. To modify the CNM additives, Portland cement was

introduced into the graphite rods in an amount of 5 wt. %. The introduction of cement is explained by the fact that the nanodispersed addition of cement in the CNM composition produced after plasma-chemical treatment will be a crystal seed for hydrated neoplasms obtained during cement hydration.

In the course of the study, the dependence of the strength of Portland cement and a composite binder with fly ash in an amount of 30% with the addition of a carbon nanomodifier to the composition was considered (Fig. 1). The introduction of carbon nanomaterial in an amount of 0.1 wt. % leads to an increase in the strength of the OPC and the composite binder by 15–20%.

The change in the physical and mechanical properties of composite binders is associated with a change in the structure of the cement stone. Fly ash during joint grinding with Portland cement acts as an active mineral additive, participating in the structure formation of composite binders.

To assess the effect of fly ash on the structure formation of the composite binder, IR spectral analysis was carried out, proving the change in the phase composition (Fig. 2).

Analysis of IR spectra showed that the introduction of fly ash leads to a change in the intensity of the absorption band in the frequency range 1000–1100 cm^{-1} , which correspond to the offset of Si–O bonds, which is associated with the formation of calcium hydrosilicates. This indicates a change in the process of hydration of Portland cement with the introduction of fly ash and the formation of an additional amount of calcium hydrosilicates. The frequency shifts of the absorption bands corresponding to calcium hydrosilicates indicates that the resulting structures differ from traditional ones.

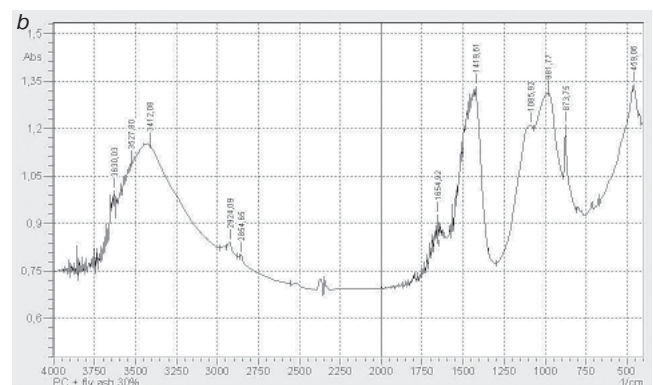
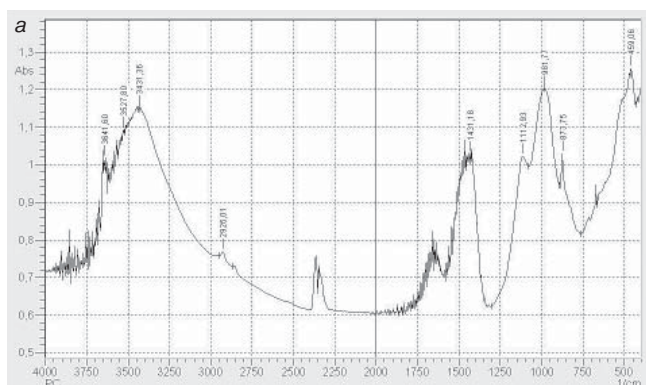


Рис. 2. ИК-спектры портландцемента (а) и композиционного вяжущего, зола-уноса – 30% (b)

Fig. 2. IR spectra of Portland cement (a) and composite binder (b, fly ash – 30%)

**Таблица 1
Table 1**

**Свойства газобетонов, модифицированных УНМ
Properties of aerated concrete modified by CNM**

Характеристика Characteristic	Вид вяжущего Binder type			
	ПЦ OPC	ПЦ + УНМ OPC + CNM	ПЦ + зола-уноса OPC + fly ash	ПЦ + зола-уноса + УНМ OPC + fly ash + CNM
Средняя плотность, кг/м ³ Average density, kg/m ³	760	780	740	760
Прочность при сжатии, МПа, в возрасте: Compressive strength, MPa, at age:				
7 сут / 7 days	1,35	2,03	1,29	1,96
14 сут / 14 days	1,62	2,44	1,55	2,35
28 сут / 28 days	1,94	2,9	1,85	2,8
Усадка при высыхании, мм/м Drying shrinkage, mm/m	6,2	4,8	3,3	2,2
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°C) Thermal conductivity coefficient, W/(m·°C)	0,112	0,08	0,109	0,07

вместном помолу с портландцементом выступает в роли активной минеральной добавки, участвуя в структурообразовании композиционных вяжущих веществ.

Для оценки влияния золы-уноса на структурообразование композиционного вяжущего был проведен ИК-спектральный анализ, доказывающий изменение фазового состава (рис. 2).

Анализ ИК-спектров показал, что при введении золы-уноса происходит изменение интенсивности полосы поглощения в интервале частот 1000–1100 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям Si–O связей, что связано с образованием гидросиликатов кальция. Это свидетельствует об изменении процесса гидратации портландцемента при введении золы-уноса и образовании дополнительного количества гидросиликатов кальция. Смещение частот полос поглощения, соответствующих гидросиликатам кальция, говорит о том, что образующиеся структуры отличаются от традиционных.

При проектировании состава неавтоклавного газобетона была выбрана марка по средней плотности D700 и проведено сравнение составов с исходным ПЦ, композиционным вяжущим с золой-уноса 30% и УНМ (табл. 1).

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что плотность для четырех исследуемых составов лежит в интервале от 740 до 780 кг/м³ (D700). Введение углеродного наноматериала приводит к незначительному повышению прочности газобетона, что связано с изменением микроструктуры и пористости газобетона. При введении углеродного наноматериала наблюдается увеличение прочности газобетона как в ранние (7 сут), так и в поздние (14, 28 сут) сроки твердения. Для составов с обычным портландцементом и с композиционным вяжущим увеличение прочности составило примерно 50% по сравнению с контрольными составами. Это связано с интенсивным образованием высокоосновных гидросиликатов кальция при одновременном введении

When designing the composition of non-autoclaved aerated concrete, the grade was chosen by average density D700 and the composition was compared with OPC, a composite binder with fly ash 30% and CNM (Table 1).

The experimental results indicate that the density for the 4 investigated compositions lies in the range from 740 to 780 kg/m³ (D700). The introduction of carbon nanomaterial leads to a slight increase in the strength of aerated concrete, which is associated with a change in the microstructure and porosity of aerated concrete. With the introduction of carbon nanomaterial, an increase in the strength of aerated concrete is observed both in the early (7 days) and late (14, 28 days) periods of hardening. For aerated concretes with ordinary Portland cement and composite binder, the increase in strength was approximately 50% over the control composition. This is due to the intense formation of calcium hydrosilicates with the simultaneous introduction of carbon nanomaterials, which leads to a change in the spatial structure, density and strength of the resulting aerated concrete.

An important quality parameter of aerated concrete is drying shrinkage. It is known that aerated concrete gives a very high shrinkage. The research results confirm the well-known theories that on a composite binder, the shrinkage value is significantly reduced in comparison with the control composition.

Studies of the thermal conductivity of aerated concrete have shown that when using a composite binder, the thermal conductivity coefficient decreases by 10–15%. This is due to the presence of hollow microspheres in the fly ash, which contribute to the improvement of thermophysical parameters. The introduction of carbon nanomaterial leads to a slight decrease in the thermal conductivity coefficient, which is associated with a change in the structure of aerated concrete. Carbon nanomaterial helps to change the degree and type of porosity.

An important indicator characterizing the pore structure is the thickness of the interporous partitions of aerated concrete, which combines three parameters: the thickness of the partition (the size of the section in the

углеродных наноматериалов, что приводит к изменению пространственной структуры, плотности и прочности образующегося газобетона.

Важным качественным параметром газобетона является усадка при высыхании. Известно, что ячеистые бетоны дают очень большую усадку. Результаты исследований подтверждают известные теории о том, что на композиционном вяжущем величина усадки значительно сокращается по сравнению с контрольным цементным составом.

Исследования теплопроводности газобетона показали, что при использовании композиционного вяжущего коэффициент теплопроводности снижается на 10–15%. Это связано с наличием в составе золы-уноса полых микросфер, способствующих улучшению теплофизических параметров. Введение углеродного наноматериала приводит к незначительному снижению коэффициента теплопроводности, что связано с изменением структуры газобетона; он также способствует изменению степени и характера пористости.

Важным показателем, характеризующим поровую структуру, является толщина межпоровых перегородок ячеистого бетона, которая объединяет три параметра: толщину перегородки (величину сечения в наиболее тонкой части), равномерность сечения по периметру поры (неоднородность сечения в пределах одной поры) и неоднородность толщин перегородок в объеме материала (рис. 3) [17].

Создание микрооднородной межпоровой перегородки газобетона с равномерным распределением высокодисперсных продуктов гидратации композиционного вяжущего обеспечено гранулометрией вяжущего, морфологией и генезисом тонкодисперсных минеральных добавок и введением углеродного наноматериала.

Количественная оценка пористой структуры газобетона свидетельствует о предпочтительной пористости газобетона на композиционном вяжущем с введением углеродного наноматериала (табл. 2).

Анализ данных пористости газобетона свидетельствует о снижении среднего диаметра пор при введении углеродного наноматериала при незначительном увеличении общей пористости. Меняется также структура пористости, углеродный наномодификатор способствует снижению открытой пористости и увеличению количества замкнутых пор.

Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– при введении углеродного наноматериала наблюдается увеличение прочности газобетона как в

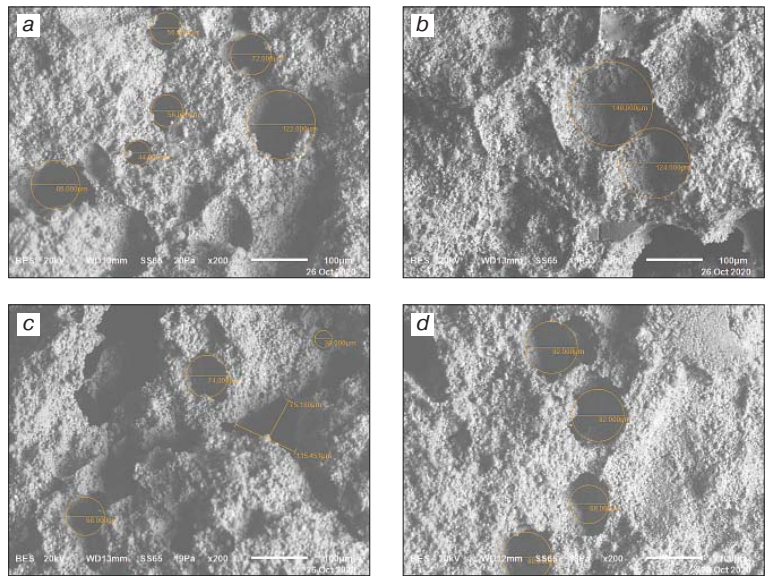


Рис. 3. Структура пористости газобетонов: а – ПЦ; б – ПЦ+ЗУ; с – ПЦ+УНМ; д – ПЦ+ЗУ+УНМ

Fig. 3. Porosity structure of aerated concrete: a – OPC; b – OPC+FA; c – OPC+CNM; d – OPC+FA+CNM

Таблица 2
Table 2

Характеристики пор газобетона в зависимости от вида вяжущего и углеродного наноматериала
Characteristics of the pores of aerated concrete depending on the type of binder and carbon nanomaterial

Состав газобетона Aerated concrete composition	Характеристики пористости Porosity characteristic	
	Общая пористость, % Total porosity, %	Средний диаметр пор, мкм Average pore diameter, μm
ПЦ OPC	65	72
ПЦ+ЗУ OPC+FA	74	136
ПЦ+УНМ OPC+CNM	68	57,33
ПЦ+ЗУ+УНМ OPC+FA+CNM	76	84,5

thinnest part), the uniformity of the section along the perimeter of the pore (inhomogeneity of the section within one pore) and the heterogeneity of the thicknesses of the partitions in the volume of the material (Fig. 3) [17].

The creation of a microhomogeneous interporous partition of aerated concrete with a uniform distribution of highly dispersed products of hydration of the composite binder is provided by the particle size of the binder, the morphology and genesis of fine mineral additives, and the introduction of carbon nanomaterial.

A quantitative assessment of the porous structure of aerated concrete indicates the preferred porosity of aerated concrete on a composite binder and with the introduction of carbon nanomaterial (Table 2). Analysis of the data on the porosity of aerated concrete indicates a decrease in the average pore diameter with the introduction of carbon nanomaterial with a slight increase in the total porosity. The structure of porosity also changes, the carbon nanomodifier helps to reduce open porosity and increase the number of closed pores.

ранние (7 сут), так и в поздние (14, 28 сут) сроки твердения. Для составов с обычным портландцементом и композиционным вяжущим увеличение прочности составило примерно 50% по сравнению с контрольными составами;

– применение композиционного вяжущего приводит к снижению усадки при высыхании газобетона по сравнению с контрольным цементным составом;

– введение углеродного наноматериала приводит к снижению коэффициента теплопроводности, что связано с изменением структуры газобетона. Углеродный наноматериал способствует изменению степени и характера пористости. Количественная оценка пористой структуры газобетона свидетельствует о предпочтительной пористости газобетона на композиционном вяжущем с введением углеродного наноматериала.

Список литературы

1. Баженов Ю.М., Александрова О.В., Нгуен Дык Винь Куанг, Булгаков Б.И., Ларсен О.А., Гальцева Н.А., Голотенко Д.С. Высокопрочный бетон из материалов Вьетнама // *Строительные материалы*. 2020. № 3. С. 32–38. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-779-3-32-38>
2. Лесовик В.С., Абсиметов М.В., Елистраткин М.Ю., Поспелова М.А., Шаталова С.В. К вопросу изучения особенностей структурообразования композиционных вяжущих для неавтоклавных газобетонов // *Строительные материалы и изделия*. 2019. Т. 2. № 3. С. 41–47.
3. Красиникова Н.М., Кириллова Е.В., Хозин В.Г. Вторичное использование бетонного лома в качестве сырьевых компонентов цементных бетонов // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 56–65. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-56-65>
4. Fediuk R., Baranov A., Mosaberpanah M., Lesovik V. Link of self-compacting fiber concrete behaviors to composite binders and superplasticizer // *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2020. Vol. 18. No. 3, pp. 67–82. DOI: 10.3151/jact.18.54
5. Тотурбиев Б.Д., Мамаев С.А., Тотурбиев А.Б. Композиционные вяжущие вещества из промышленных отходов // *Геология и геофизика Юга России*. 2019. Т. 9. № 4. С. 140–148. DOI: 10.23671/VNC.2019.4.44539
6. Федорова Г.Д., Скрябин А.П., Александров Г.Н. Исследование влияния оксида графена на прочность цементного раствора // *Строительные материалы*. 2019. № 1–2. С. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-16-22>
7. Нелюбова В.В., Подгорный И.И., Строкова В.В., Пальшина Ю.В. Автоклавный газобетон с наноструктурированным модификатором алюмосиликатного состава // *Строительные материалы*. 2016. № 4. С. 72–75.
8. Леонтьев С.В., Голубев В.А., Шаманов В.А., Курзанов А.Д., Яковлев Г.И., Хазеев Д.Р.

Conclusion

As a result of the research carried out, the following conclusions can be drawn:

– with the introduction of carbon nanomaterial, an increase in the strength of aerated concrete is observed both in the early (7 days) and late (14, 28 days) periods of hardening. For compositions with ordinary Portland cement and composite binder, the increase in strength was approximately 50% over the control compositions;

– the use of a composite binder leads to a decrease in shrinkage during drying of aerated concrete in comparison with the control composition;

– the introduction of carbon nanomaterial leads to a decrease in the thermal conductivity coefficient, which is associated with a change in the structure of aerated concrete. Carbon nanomaterial contributes to changing the degree and type of porosity. A quantitative assessment of the porous structure of aerated concrete indicates the preferred porosity of aerated concrete on a composite binder and with the introduction of carbon nanomaterial.

References

1. Bazhenov Yu. M., Aleksandrova O.V., Nguyen Duc Vinh Quang, Bulgakov B.I., Larsen O.A., Gal'tseva N.A., Golotenko D.S. High-performance concrete produced with locally available materials in Vietnam. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 3, pp. 32–38. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-779-3-32-3>
2. Lesovik V.S., Absimetov M.V., Elistratkin M.Yu., Pospelova M.A., Shatalova S.V. To the question of studying the peculiarities of structure formation of composite binders for non-autoclave aerated concrete. *Stroitel'nye materialy i izdelija*. 2019. Vol. 2. No. 3, pp. 41–47. (In Russian).
3. Krasinikova N.M., Kirillova E.V., Khozin V.G. Reuse of concrete waste as input products for cement concretes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 56–65. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-56-65>
4. Fediuk R., Baranov A., Mosaberpanah M., Lesovik V. Link of self-compacting fiber concrete behaviors to composite binders and superplasticizer. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2020. Vol. 18. No. 3. pp. 67–82. DOI: 10.3151/jact.18.54
5. Toturbiev B.D., Mamaev S.A., Toturbiev A.B. Composite binders from industrial waste. *Geologija i geofizika Juga Rossii*. 2019. Vol. 9. No. 4, pp. 140–148. DOI: 10.23671/VNC.2019.4.44539 (In Russian).
6. Fedorova G.D., Skriabin A.P., Aleksandrov G.N. The study of the influence of graphene oxide on the strength of cement stone using river sand. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 1–2, pp. 16–22. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-16-22>
7. Nelyubova V.V., Podgorny I.I., Strokova V.V., Palshina Yu.V. Autoclaved aerated concrete with a nanostructured modifier of aluminosilicate composi-

- Модификация структуры теплоизоляционного автоклавного газобетона дисперсией многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 76–83.
9. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование цементных композитов на технологической стадии жизненного цикла // *Нанотехнологии в строительстве*. 2020. Т. 12. № 3. С. 130–139. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139
 10. Гусев Б.В., Кудрявцева В.Д., Потапова В.А. Бетоны с нанодобавкой из обожженного вторичного бетона // *Нанотехнологии в строительстве*. 2020. Т. 12. № 5. С. 245–249. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-245-249
 11. Yakovlev G.I., Skripkiunas G., Polianskich, I.S., Lahayne O., Eberhardsteiner J., Urkhanova L.A., Pudov I.A., Sychugov S.V., Karpova E., Sen'kov S.A. Modification of cement matrix using carbon nanotube dispersions and nanosilica. *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 172, pp. 1261–1269. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.02.148
 12. Butters V., Kowald T., Mahjoori M., Trettin R. Surface modified carbon nanotubes for an enhanced interaction with cement based binders. nanotechnology in construction. *Proceedings of NICOM5*. Springer, Cham. 2015, pp. 253–258. https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_32
 13. Токарев Ю.В., Волков М.А., Агеев А.В., Кузьмина Н.В., Грахов В.П., Яковлев Г.И., Хазеев Д.Р. Оценка эффективности применения водной дисперсии углеродных частиц в ангидритовом вяжущем // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 24–35. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-24-35>
 14. Даноглидис П.А., Фалара М.Г., Маглогианни М. Масштабируемая обработка цементных композитов, армированных углеродными нанотрубками (УНТ) и углеродными нановолокнами (УНВ) // *Нанотехнологии в строительстве*. 2019. Т. 11. № 1. С. 20–27. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27
 15. Danoglidis P.A., Konsta-Gdoutos M.S., Gdoutos E., Shah S.P. Strength, energy absorption capability and self-sensing properties of multifunctional carbon nanotube reinforced mortars // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 120, pp. 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.049>
 16. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Tsyrenov B.O., Dashev D.E., Khaltarov Z.M. Plasma-chemical synthesis of carbon nanotubes and fullerenes to create frost-resistant composite building materials // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 830. No. 1, pp. 1–5. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012123
 17. Сулейманова Л.А., Погорелова И.А., Сулейманов К.А. Обобщенный анализ характера поровой структуры газобетонов неавтоклавного твердения на композиционных вяжущих // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2016. № 3. С. 75–79.
 - tion. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 4, pp. 72–75. (In Russian).
 8. Leontiev S.V., Golubev V.A., Shamanov V.A., Kurzanov A.D., Yakovlev G.I., Khazeev D.R. Modification of the structure of heat-insulating autoclaved aerated concrete by dispersion of multilayer carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 76–83. (In Russian).
 9. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of cement composites at the technological stage of the life cycle. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. 2020. Vol. 12. No. 3, pp. 130–139. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139. (In Russian).
 10. Gusev B.V., Kudryavtseva V.D., Potapova V.A. Concretes with nano-additive from fired secondary concrete. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. 2020. Vol. 12. No. 5, pp. 245–249. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-245-249 (In Russian).
 11. Yakovlev G.I., Skripkiunas G., Polianskich, I.S., Lahayne O., Eberhardsteiner J., Urkhanova L.A., Pudov I.A., Sychugov S.V., Karpova E., Sen'kov S.A. Modification of cement matrix using carbon nanotube dispersions and nanosilica. *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 172, pp. 1261–1269. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.02.148
 12. Butters V., Kowald T., Mahjoori M., Trettin R. Surface modified carbon nanotubes for an enhanced interaction with cement based binders. nanotechnology in construction. *Proceedings of NICOM5*. Springer, Cham. 2015, pp. 253–258. https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_32
 13. Tokarev Yu.V., Volkov M.A., Ageev A.V., Kuzmina N.V., Grakhov V.P., Yakovlev G.I., Khazeev D.R. Estimation of efficiency of applying aqueous dispersion of carbon particles in anhydrite binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 24–35. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-24-35>
 14. Danoglidis P.A., Falara M.G., Maglohianni M. Scalable processing of cement composites reinforced with carbon nanotubes (CNT) and carbon nanofibers (CNF). *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. 2019. Vol. 11. No. 1, pp. 20–27. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27 (In Russian).
 15. Danoglidis P.A., Konsta-Gdoutos M.S., Gdoutos E., Shah S.P. Strength, energy absorption capability and self-sensing properties of multifunctional carbon nanotube reinforced mortars. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 120, pp. 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.049>
 16. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Tsyrenov B.O., Dashev D.E., Khaltarov Z.M. Plasma-chemical synthesis of carbon nanotubes and fullerenes to create frost-resistant composite building materials. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 830. No. 1, pp. 1–5. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012123
 17. Suleimanova L.A., Pogorelova I.A., Suleimanov K.A. Generalized analysis of the nature of the pore structure of non-autoclaved aerated concrete on composite binders. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova*. 2016. No. 3, pp. 75–79. (In Russian).

Организатор конференции



INTERNATIONAL
ASSOCIATION OF
FOUNDATION
CONTRACTORS

МЕЖДУНАРОДНАЯ АССОЦИАЦИЯ
ФУНДАМЕНТОСТРОИТЕЛЕЙ

21
АПРЕЛЯ
2021

МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ

«СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, ТЕХНИКА И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ»

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ:

МОСКВА, МВЦ «КРОКУС ЭКСПО»,
В РАМКАХ 25-Й МЕЖДУНАРОДНОЙ ВЫСТАВКИ
МАШИН И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ДОБЫЧИ,
ОБОГАЩЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ПОЛЕЗНЫХ
ИСКОПАЕМЫХ «MININGWORLD RUSSIA»

Генеральный спонсор



Официальная поддержка



Генеральные информационные партнеры



www.fc-union.com, info@fc-union.com
тел.: +7 (495) 66-55-014, моб.: +7 925 57-57-810

В.В. СТРОКОВА¹, д-р техн. наук (vvstrokova@gmail.com),
С.К. ЛАКЕТИЧ¹, аспирант (tsurkina.snezhana@mail.ru),
В.В. НЕЛЮБОВА¹, канд. техн. наук (nelubova@list.ru);
ЙЕ ЖЕНМАО², д-р наук (mse_yezm@ujn.edu.cn)

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

² Школа материаловедения и инженерии, Университет Цзинаня (25002, Китай, провинция Шандунь, Цзинань, Западная дорога Нанксин-Чжуань, 336)

Оксид графена как модификатор цементных систем: анализ состояния и перспективы развития

Предметом настоящей работы является многокритериальный анализ результатов исследований использования оксида графена (ОГ) в качестве модифицирующей добавки цементных систем, оценка эффективности и перспективности его использования в составе цементобетон. Публикации и собранный эмпирический материал обобщены и структурированы по следующим критериям: библиометрические показатели публикаций за десятилетний период, вид углеродного наноматериала, его свойства как в виде исходного, так и в качестве сырьевого материала для синтеза ОГ; вид вяжущего и функциональных добавок; способ стабилизации, введения и распределения ОГ в бетонной смеси; контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона. Показано, что в большинстве рассмотренных работ нанолиты ОГ были синтезированы путем химического расслоения по методу Хаммерса. Для повышения эффективности диспергирования и распределения ОГ в бетонной смеси применяются комплексные методы с различной последовательностью введения компонентов и физико-механического воздействия, включающие предварительную стабилизацию углеродного наноматериала совместно с суперпластификатором, микронаполнителями различного состава, морфоструктуры и функционального назначения (микрокремнезем, зола, фибра и т. д.), ультразвуковую обработку (в нейтральном либо щелочном растворе), а также механическое смешение. Представлены обобщенные версии механизма взаимодействия ОГ с отдельными компонентами бетонной смеси, его влияния на процессы структурообразования модифицированного цементного камня и физико-механические свойства бетонов.

Ключевые слова: оксид графена, углеродный наноматериал, цементобетон, модифицирующая добавка, диспергируемость, химическое расслоение, гидратация, структурообразование, наноармирование.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента для научных школ НШ-2584.2020.8.

Для цитирования: Строкова В.В., Лакетич С.К., Нелюбова В.В., Женмао Йе. Оксид графена как модификатор цементных систем: анализ состояния и перспективы развития // *Строительные материалы*. 2021. № 1–2. С. 37–89.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-37-89>

V.V. STROKOVA¹, Doctor of Science (Engineering) (vvstrokova@gmail.com), S.K. LAKETICH¹, postgraduate student (tsurkina.snezhana@mail.ru), V.V. NELUBOVA¹, Candidate of Science (Engineering) (nelubova@list.ru); ZHENGMAO YE², Doctor of Science (mse_yezm@ujn.edu.cn)

¹ Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukova Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

² School of Materials Science and Engineering, University of Jinan (336, Nanxin Zhuang West Road, Jinan, Shandong, 250022, China)

Graphene Oxide as a Modifier for Cement Systems: Analysis of the State and Development Prospects

The subject of this research is a multicriteria analysis of the results of studies on the use of graphene oxide (GO) as a modifying additive for cement systems, the assessment of the efficiency and prospects of its use in the composition of cement concrete. Collected publications and empirical material are summarized and structured according to the following criteria: bibliometric indicators of publications over a ten-year period, the type of carbon nanomaterial, its properties both in the form of a starting material and as a raw material for the synthesis of GO; type of binder and functional additives; a method for stabilization, introduction and distribution of GO in a concrete mixture; controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete. It is shown that in most of the considered studies GO nanosheets are synthesized by chemical separation according to the Hammers method. In order to increase the efficiency of dispersion and distribution of GO in a concrete mixture, the complex methods are used with a different sequence of introduction of components and physical and mechanical effects, including preliminary stabilization of carbon nanomaterial together with a superplasticizer, microfillers of various compositions, morphostructure and functional purpose (silica fume, ash, fiber, etc.) and ultrasonic processing (in a neutral or alkaline solution), as well as mechanical mixing. In addition, generalized versions of the mechanism of interaction between GO and individual components of the concrete mixture, its effect on the processes of structure formation of the modified cement stone and the physical and mechanical properties of concrete are presented.

Keywords: graphene oxide, carbon nanomaterial, cement concrete, modifying additive, dispersibility, chemical separation, hydration, structure formation, nano-reinforcement.

The work is realized in the framework of the President Grant in Russian Federation No. NSh-2584.2020.8.

For citation: Strokov V.V., Laketich S.K., Nelyubova V.V., Zhengmao Ye. Graphene oxide as a modifier for cement systems: analysis of the state and development prospects. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 1–2, pp. 37–89. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-37-89>

Одним из наиболее масштабно применяемых строительных материалов с момента своего появления является бетон, который на современном этапе технологического развития представляет собой

One of the most widely used building materials, since its inception, is concrete. At the present stage of technological development it is a complex composite material obtained as a result of physicochemical processes of con-

сложный композиционный материал, получаемый в результате физико-химических процессов консолидации гидратирующегося вяжущего с полидисперсной, полиминеральной смесью неорганических компонентов различного состава и морфоструктурных характеристик, включающей комплекс функциональных добавок, немаловажную роль среди которых играют добавки ультра- и нанодисперсного размерного уровня.

В свою очередь, исследованию нанодисперсных компонентов посвящено колоссальное количество работ, отдельную нишу среди которых занимают углеродные наноматериалы (УНМ) различной структуры, которые влияют на процессы структурообразования, состав продуктов гидратации цемента, позволяют создавать композиты, превосходящие своих предшественников по различным физико-механическим параметрам.

Применение графена (Г), оксида графена (ОГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ) имеет существенные преимущества по сравнению с углеродными нанотрубками и фуллеренами, такие как более удобный процесс производства, большая удельная поверхность, экологичность [1–19].

Среди всего многообразия УНМ оксид графена является наименее изученным, но при этом представляет наибольший интерес как с фундаментальной, так и с практической позиции. Это обусловлено уникальностью его свойств: ОГ содержит функциональные кислородные группы, что гарантирует его высокую степень диспергируемости в воде, несмотря на высокую удельную поверхность [10, 11, 20–30]. Эффективность графена подтверждается улучшением ряда физико-механических характеристик цементных систем [1–5, 15, 31–71].

Результаты анализа опубликованных данных

Терминологические вопросы

Под словом *графен* понимают основную структурную единицу графитовых материалов любой размерности. Графен состоит из однослойного листа атомов углерода, который, в свою очередь, плотно упакован в двумерный (2D) каркас в виде сот [28, 32, 72]. Такой каркас можно свернуть в *фуллерены* (0D), одномерные *нанотрубки* (1D) или сложить в *графит* (3D) [34] (рис. 1).

Эта уникальная микроструктура делает графен прочным, твердым, непроницаемым и эластичным материалом [13, 14, 77], кроме того, графен химически инертен, обладает отличной теплопроводностью и уникальными электрическими и оптическими свойствами [73, 75].

В свою очередь, *оксид графена* (2D-структура) состоит из однослойных листов с гексагональной углеродной сеткой. Его основное отличие от графена заключается в наличии на поверхности гидроксильных, эпоксидных, карбоксильных и карбонильных функциональных групп (рис. 2), что объясняет более высокую реакционную способность в цементной си-

solidation of a hydrating binder with a polydisperse, poly-mineral mixture of inorganic components of various compositions and morphostructural characteristics, including a complex of functional additives, where ultra- and nanodispersed size level additives play an important role among.

In turn, a huge number of publications are devoted to the study of nanodispersed components, a separate place among which is occupied by carbon nanomaterials (CNM) of various structures, which affect the processes of structure formation, the composition of cement hydration products and allow the creation of composites that are superior to their predecessors in various physical and mechanical parameters.

The use of graphene (G), graphene oxide (GO), and reduced graphene oxide (RGO) has significant advantages over carbon nanotubes and fullerenes, such as a more convenient production process, a large specific surface area and environmental friendliness [1–19].

Among all the variety of CNMs, graphene oxide is the least studied, but at the same time it is of the greatest interest both from a fundamental and practical standpoint. This is due to the uniqueness of its properties: OG contains functional oxygen groups, which guarantees its high degree of dispersibility in water, despite its high specific surface area [10, 11, 20–30]. The efficiency of graphene is confirmed by the improvement of a number of physical and mechanical characteristics of cement systems [1–5, 15, 31–71].

Results of analysis of published data

Terminological issues

The word *graphene* is understood as the basic structural unit of graphite materials of any dimension. Graphene consists of a single-layer sheet of carbon atoms, which in turn is tightly packed into a two-dimensional (2D) honeycomb framework [28, 32, 72]. Such a framework can be folded into *fullerenes* (0D), one-dimensional *nanotubes* (1D), or folded into *graphite* (3D) [34] (Fig. 1).

This unique microstructure makes graphene a strong, hard, impermeable and elastic material [13, 14, 74], in addition, graphene is chemically inert, it has excellent thermal conductivity and unique electrical and optical properties [73, 75].

In turn, *graphene oxide* (2D structure) consists of single-layer sheets with a hexagonal carbon network. Its main difference from graphene is the presence of hydroxyl, epoxy, carboxyl and carbonyl functional groups on the surface (Fig. 2), which explains the higher reactivity in the cement system [76]. *Reduced graphene oxide* (RGO) has fewer functional groups in its structure compared to GO, showing intermediate properties between graphene oxide and graphene.

Despite the fact that there are many scientific works on the creation and use of carbon nanomaterials (CNM) [6, 10, 63, 77–81], especially carbon nanotubes (CNT), as modifying and reinforcing components, there are a number of unresolved issues related to the stabilization of dispersions based on them, search for the ways of their intro-

стеме [76]. Восстановленный оксид графена (ВОГ) имеет меньше функциональных групп в своей структуре по сравнению с ОГ, проявляя промежуточные свойства между оксидом графена и графеном.

Несмотря на то что существует немало публикаций на тему создания и применения углеродных наноматериалов (УНМ), особенно углеродных нанотрубок (УНТ) [6, 10, 63, 77–81], в качестве модифицирующих и армирующих компонентов, остается ряд нерешенных вопросов, связанных со стабилизацией дисперсий на их основе, поиском способов их введения и равномерного распределения в полидисперсной системе бетонной смеси, установлением механизма влияния на процессы гидратации вяжущего, взаимного влияния УНМ и органоминеральных модифицирующих добавок, физико-механических свойств бетонной смеси и бетона.

Различают три главных метода синтеза ОГ, в основе которых способ химического расслоения, – методы Штауденмайера, Хаммерса и Броди, а также их разновидности. Все они основаны на окислении графита в водном растворе сильных кислот в присутствии высокоактивных окислителей. Это приводит к увеличению межслоевого расстояния и снижению энергии взаимодействия между ними. Жидкофазное расслоение проводят с использованием поверхностно-активных органических жидкостей, при длительной ультразвуковой обработке (УЗО) и/или центрифугировании. Химическое расслоение подразумевает прохождение определенных этапов превращения исходных компонентов в оксид графена (рис. 3).

Метод Хаммерса предусматривает использование в качестве кислоты – H_2SO_4 , в качестве окислителя графита – $KMnO_4$, добавки – $NaNO_3$. По методам Броди и Штауденмайера окисление графита проводят сильными кислотами (HNO_3 и H_2SO_4), а в качестве окислителя применяют $KClO_3$, данная процедура сопряжена с выделением газообразного ClO_2 и опасностью взрыва. В связи этим наиболее популярен метод Хаммерса и модифицированный метод Хаммерса, позволяющие получить большее количество синтезированного ОГ.

Особый интерес среди УНМ в части использования в качестве модифицирующего компонента гидратирующейся системы вяжущего в последнее десятилетие вызывает оксид графена [1–71, 83]. Он обладает несколькими преимуществами: процесс производства ОГ довольно прост, малотрудозатратен, экономически эффективен и применим для получения большого количества вещества [10, 11, 32, 84]. Это самый тонкий, прочный и эластичный материал [13, 14, 73] из известных на сегодняшний день, имеющий наибольшую из УНМ степень диспергируемости, проявляющий армирующие цементную матрицу свойства, усиливающий процесс гидратации цемента и способствующий образованию продуктов гидратации, что приводит к большей скорости тепловыделения. Выявлено, что по своим механическим свойствам ОГ довольно близок к Г, однако его химические и элект-

duction and uniform distribution in the polydisperse system of concrete mixture, the establishment of the mechanism of influence on the processes of binder hydration, the mutual influence of CNM and organo-mineral modifying additives, the physical and mechanical properties of the concrete mixture and concrete.

There are three main methods for the synthesis of GO based on the method of chemical separation: the methods of Staudenmeier, Hammers and Brody and their varieties. All of them are based on the oxidation of graphite in water solution of strong acids in the presence of highly active oxidants. This leads to the increase in the interlayer distance and the decrease in the interaction energy between them. Liquid phase separation is carried out using surface-active organic liquids, with prolonged ultrasonic processing (USP) and / or centrifugation. Chemical separation implies the passage of certain stages of the transformation of the initial components into graphene oxide (Fig. 3).

The Hammers method provides the use of H_2SO_4 as an acid, $KMnO_4$ as a graphite oxidizer and $NaNO_3$ as an additive. According to Brody and Staudenmeier's methods, graphite is oxidized with strong acids (HNO_3 and H_2SO_4), and $KClO_3$ is used as an oxidizing agent. This procedure is associated with the release of gaseous ClO_2 and the danger of explosion. In this regard, the most popular are the Hammers method and the modified Hammers method, which allow obtaining a larger amount of synthesized GO.

Graphene oxide is of particular interest among CNMs in terms of the use of a binder as a modifying component of the hydrating system in the last decade [1–71, 83]. It has several advantages: the process for the production of GO is quite simple, low-labor-intensive, cost-effective and applicable to large quantities of the substance [10, 11, 32, 84]. It is the thinnest, strongest and most elastic material [13, 14, 73], which has the highest degree of dispersibility of CNM with properties reinforcing the cement matrix, enhancing the process of cement hydration and promoting the formation of hydration products, which leads to a higher rate of heat release. It is found that in its mechanical properties GO is quite close to G, however, its chemical and electronic properties are somewhat different and therefore GO is often used as a substance from which RGO is obtained by reduction.

In order to summarize the results of existing studies and identify technological solutions which are currently used and the parameters that are affected by the introduction of GO into the composition of concrete, the proposed analysis of scientific publications seems to be relevant.

Thus, the subject of this paper is the analysis of literature sources on the use of graphene oxide as a nanomodifying additive for cement concretes.

Analysis of publication activity

The electronic resources such as eLibrary.ru, science-direct.com, researchgate.net and others were used as a database for the analysis of the dynamics of publication activity.

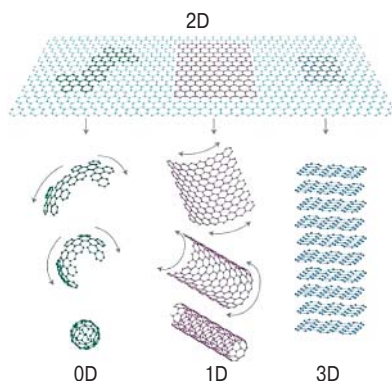


Рис. 1. Типы структур углеродных наноматериалов: 2D – графен; 0D – фуллерен; 1D – нанотрубка; 3D – графит [73]

Fig. 1. Types of structures of carbon nanomaterials: 2D – graphene; 0D – fullerene; 1D – nanotube; 3D – graphite [72]

тронные свойства несколько отличаются, в связи с чем ОГ часто используют в качестве вещества, из которого путем восстановления получают ВОГ.

С целью обобщения результатов существующих исследований, выявления технологических решений, применяемых в настоящее время, и параметров, на которые влияет введение ОГ в состав бетона, предлагаемый анализ научных публикаций представляется весьма актуальным.

Таким образом, предметом настоящей статьи является анализ литературных источников, рассматривающих вопросы использования в качестве наномодифицирующей добавки для цементных бетонов – оксида графена.

Анализ публикационной активности

В качестве базы данных для анализа динамики публикационной активности использовались электронные ресурсы eLibrary.ru, sciencedirect.com, researchgate.net и пр.

На основе библиометрических показателей баз eLibrary.ru и sciencedirect.com и при помощи аналитических инструментов можно сделать следующие обобщающие заключения наукометрического характера (рис. 4–7).

Поиск исследований по заданной теме осуществлялся в базе научной электронной библиотеки eLibrary.ru за период 2010–2020 гг. по следующим запросам: «графен», «оксид графена», «восстановленный оксид графена». Далее запросы были изменены для сужения поиска согласно тематике

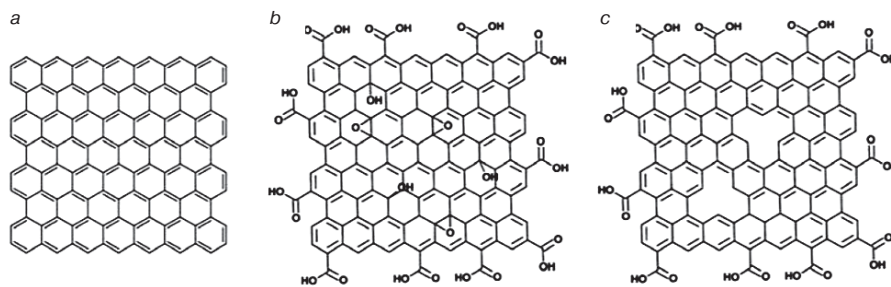


Рис. 2. Условные структурные формулы: а – графен; б – оксид графена; с – восстановленный оксид графена [76]

Fig. 2. Structural formulas: a – graphene; b – graphene oxide; c – reduced grapheme oxide [76]

According to the bibliometric indicators of the eLibrary.ru and sciencedirect.com databases and with the help of analytical tools, the following conclusions of a scientometrical nature can be drawn (Fig. 4–7).

The search for the studies on a given topic was carried out in the database of the scientific electronic library eLibrary.ru for the period since 2010 to 2020 for the following queries: “grapheme”, “graphene oxide”, “reduced graphene oxide”. Further, the queries were limited according to the search on the topic of this study such as “graphene concrete”, “graphene oxide concrete” and “reduced graphene oxide concrete”.

Due to the fact that G, GO and RGO (Fig. 4, a) have a very wide range of applications, the number of publications at the request of a narrow focus – in terms of the use of graphene and its derivatives as a component in the composition of concrete (Fig. 4, b) – decreased significantly.

In addition it is necessary to note that in the course of a qualitative analysis of publications (Fig. 4, b), it was found that dissertations were not published in the specified period. According to the obtained data, it is possible to talk about the insufficiency of the study of graphene structures, in particular, graphene oxide as a multifunctional additive for cement concrete and about the absence of Russian-language scientific research in this area.

The search of the studies in the sciencedirect.com database was carried out similarly to the search in the eLibrary.ru database for the same time period. The following queries were used: “grapheme”, “graphene oxide”, “re-

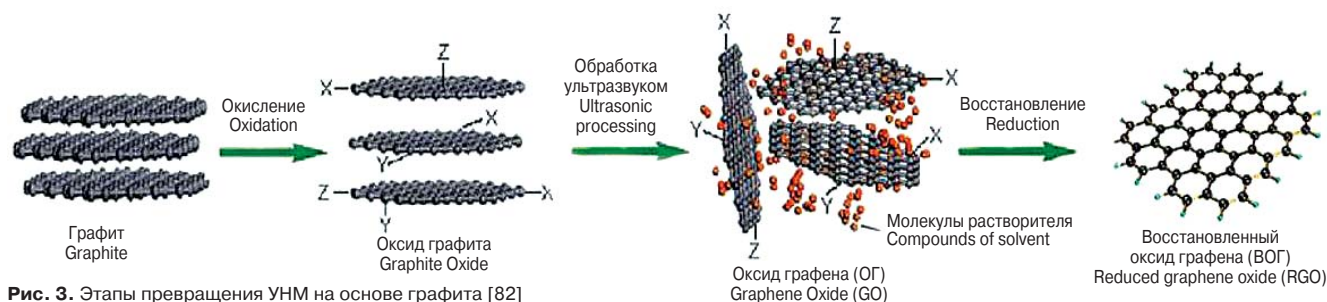


Рис. 3. Этапы превращения УНМ на основе графита [82]

Fig. 3. Stages of transformation of CNM based on graphite [81]

настоящего исследования на «графен бетон», «оксид графена бетон», «восстановленный оксид графена бетон».

В связи с тем, что Г, ОГ и ВОГ (рис. 4, а) имеют весьма широкий спектр областей применения, число публикаций по запросу узкой направленности – в части применения графена и его производных как компонента в составе бетона (рис. 4, б) – заметно уменьшилось.

Также стоит отметить, что в ходе качественного анализа публикаций (рис. 4, б) было выявлено, что за указанный период диссертационных работ опубликовано не было. На основе полученных данных можно говорить о недостаточной проработке вопроса изучения графеновых структур, в частности оксида графена в качестве полифункциональной добавки для цементобетона, и об отсутствии русскоязычных диссертационных исследований в этой области.

Поиск исследований в базе sciencedirect.com был проведен аналогично поиску в базе eLibrary.ru за тот же временной период. Осуществлялись следующие запросы: «graphene», «graphene oxide», «reduced graphene oxide», далее поиск был также сужен: «graphene concrete», «graphene oxide concrete», «reduced graphene oxide concrete».

Количественный анализ по запросам (рис. 5) подтверждает широкий круг исследований углеродных материалов и малоизученность оксида графена по сравнению с другими УНМ, в том числе в составе бетонных смесей. Качественный анализ показал, что 14% публикаций носит обзорный характер.

Проведение подобного наукометрического анализа в базах reserchgate.net и пр. оказалось невоз-

duced graphene oxide”, then the search was also limited to: “graphene concrete”, “graphene oxide concrete”, “reduced graphene oxide concrete”.

Quantitative analysis on the queries (Fig. 5) confirms a wide range of studies on carbon materials and understudied graphene oxide in comparison with other CNMs, including in the composition of concrete mixtures. A qualitative analysis showed that 14% of publications are of a review nature.

This scientometrical analysis in such databases as reserchgate.net and others turned out to be impossible due to the lack of analytical tools, because of which the search criteria can be determined.

The articles [1–5, 37–71] devoted to the study of graphene oxide as a modifying additive in the composition of concretes for the period 2010–2020, published in leading peer-reviewed Russian and international publicly available publications, were subjected to detailed analysis.

During the assessment of the number of publications for the above-mentioned period for all analyzed articles related to the results of the study of the effect of GO on the properties of concrete (Fig. 6), it was found that interest in the research topic is increasing every year.

The geography of research on the use of graphene oxide for the purpose of nanomodification of concrete is quite wide. Both Russian and foreign scientific schools are engaged in research (Fig. 7). In percentage terms, leading positions in the study of OG are occupied by scientists from China, Australia, USA, India, Hong Kong, Russia and Great Britain.

In total, more than 150 sources were analyzed, which did not include works of a review nature, conference materials, dissertation texts, articles that were in limited ac-

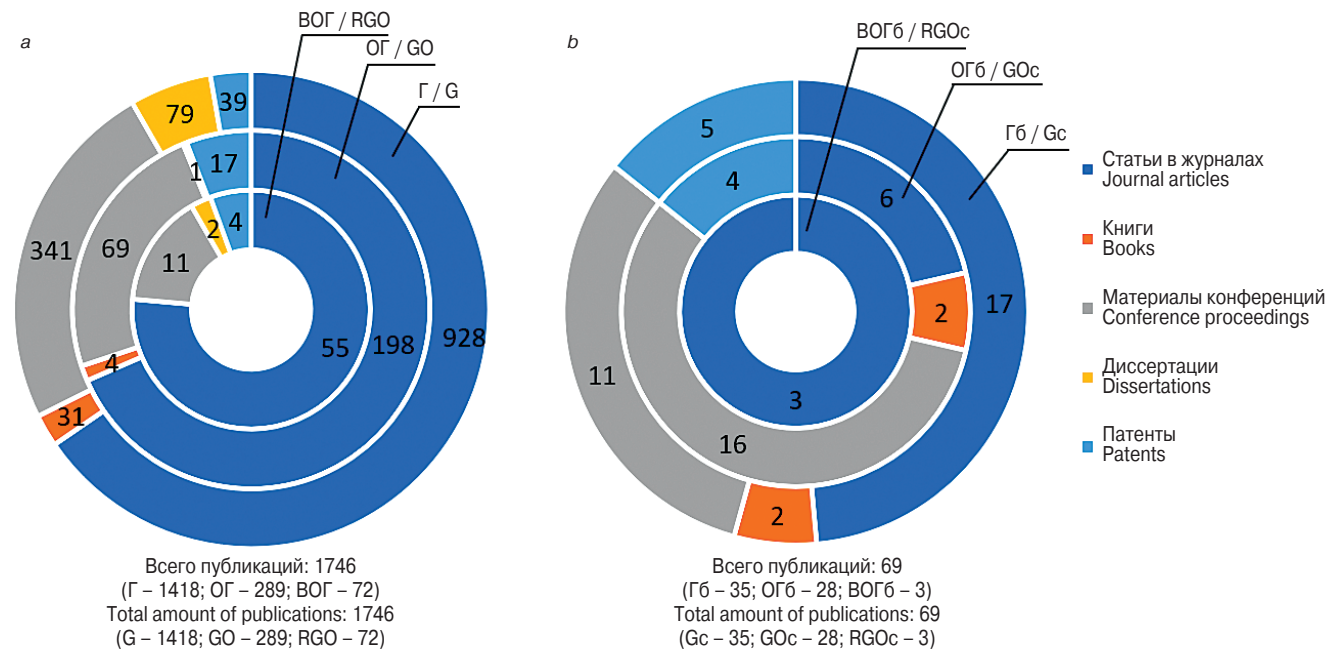


Рис. 4. Качественный и количественный анализ базы eLibrary.ru по запросу: а – «графен» (Г), «оксид графена» (ОГ), «восстановленный оксид графена» (ВОГ); б – «графен бетон» (Гб), «оксид графена бетон» (ОГб), «восстановленный оксид графена бетон» (ВОГб)

Fig. 4. Qualitative and quantitative analysis of the eLibrary.ru database on the following queries: а – “grapheme” (G), “grapheme oxide” (GO), “reduced grapheme oxide” (rGO); б – “grapheme concrete” (Gc), “grapheme oxide concrete” (GOc), “reduced grapheme oxide concrete” (rGOc)

можным ввиду отсутствия аналитических инструментов, благодаря которым можно выделить критерии поиска.

Статьи [1–5, 37–71], посвященные исследованию оксида графена как модифицирующей добавки в составе бетонов за период 2010–2020 гг., опубликованные в ведущих рецензируемых российских и зарубежных изданиях, находящихся в открытом доступе, подвергались детальному анализу.

В ходе оценки числа публикаций за вышеупомянутый период по всем проанализированным статьям, связанным с результатами исследования влияния ОГ на свойства бетонов (рис. 6), было выявлено, что интерес к тематике исследования с каждым годом возрастает.

География исследований по применению оксида графена с целью наномодификации бетона довольно широка, исследованиями занимаются как российские, так и зарубежные научные школы (рис. 7). В процентном соотношении лидирующие позиции в изучении ОГ занимают ученые Китая, Австралии, США, Индии, Гонконга, России, Великобритании.

Всего было проанализировано более 100 источников, в число которых не вошли работы, носящие обзорный характер, материалы конференций, тексты диссертаций, статьи, находящиеся в закрытом или ограниченном доступе, а также результаты исследований, не отличающиеся глубиной проработки.

Анализ результатов экспериментальных исследований

Анализ результатов экспериментальных исследований, представленный в таблице, осуществлялся по следующим критериям:

- вид УНМ;

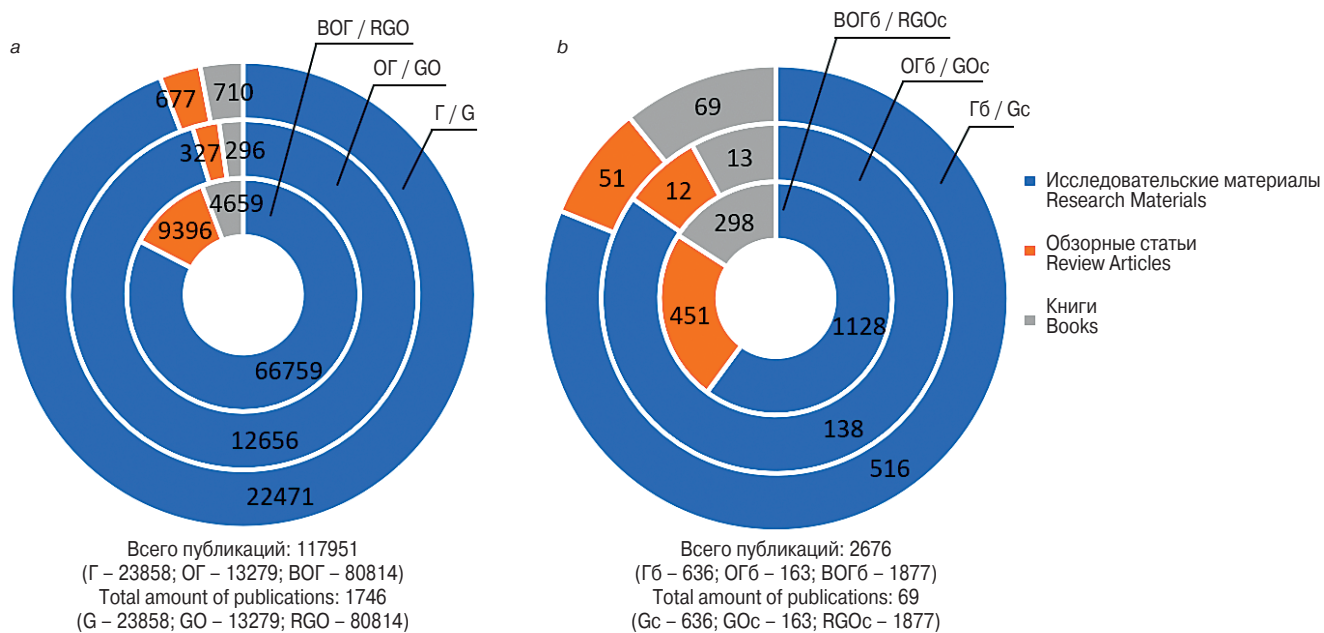


Рис. 5. Качественный и количественный анализ базы sciencedirect.com по запросу: а – «graphene» (G), «graphene oxide» (GO), «reduced graphene oxide» (rGO); б – «graphene concrete» (Gc), «graphene oxide concrete» (GOc), «reduced graphene oxide concrete» (rGOc)

Fig. 5. Qualitative and quantitative analysis of sciencedirect.com base the following queries: а – «graphene» (G), «graphene oxide» (GO), «reduced graphene oxide» (rGO); б – «graphene concrete» (Gc), «graphene oxide concrete» (GOc), «reduced graphene oxide concrete» (rGOc)

cess, as well as research results that did not differ in depth of study.

Analysis of experimental research results

The analysis of the results of experimental studies, presented in table 1, was carried out according to the following criteria:

- Type of CNM;
- Properties of CNM used in its original form or as a raw material for the synthesis of GO or RGO;
- Concrete mixture composition;
- Methods for stabilization, introduction and distribution of GO and rGOc in concrete mixture;
- Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete with CNM.

The works in which graphene oxide was used as an additive were analyzed. Undoubtedly, rGO is a separate layer of research and, as it is shown by a quantitative scientometrical analysis, it is more studied than GO. However, the use of this modification of CNM was not the main subject of the analysis of this article. Therefore, Table includes data on the introduction of rGO into concrete only [66–71] for those publications that described the comparative results of studies on two types of CNM: GO and rGO.

For perception convenience, during the description of the results of the studies by various authors, the graphs and in the text give not only the links to the source of information, but also to the sample number indicated in the first column of Table 1.

Due to the different provision of the information reflected in Table 1 and the incompleteness of data on the values of a number of physical and mechanical properties, which do not allow the results of these articles to be included in statistical processing, it is not possible to bring

— свойства УНМ, применяемого в своем исходном виде или в качестве сырьевого материала для синтеза ОГ или ВОГ;

— состав бетонной смеси;
— методы стабилизации, введения и распределения ОГ и ВОГ в бетонной смеси;
— контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона с УНМ.

Аналізу подвергались работы, в которых в качестве добавки использовался оксид графена. Несомненно, ВОГ — отдельный пласт исследований и, как показал количественный наукометрический анализ, более изученный, чем ОГ, однако применение данной модификации УНМ не являлось основным предметом анализа данной статьи. Поэтому в таблицу вошли данные по введению ВОГ в бетон только тех публикаций [66–71], в которых были описаны сравнительные результаты исследований по двум видам УНМ: ОГ и ВОГ.

Для удобства восприятия информации при описании результатов исследований различных авторов на графиках и в тексте даются ссылки не только на источник информации, но и на номер образца, указанный в первой колонке таблицы.

В связи с различным предоставлением авторами сведений, отраженных в таблице, и неполнотой данных по значениям ряда физико-механических свойств, не позволивших включить результаты данных статей в статистическую обработку, приведение данных по свойствам сырьевых материалов и разработанных бетонов к единым показателям качества не представляется возможным.

С одной стороны, это затрудняет проведение обобщений и установление закономерностей свойств разработанных материалов в зависимости от вида и свойств сырья, а с другой — позволяет расширить спектр возможных методов оценки свойств и контролируемых параметров.

Анализ публикаций позволяет выделить некие общие направления исследований. Так, например, в работах авторов [37, 39, 40, 85, 86] затрагивается вопрос регулирования реакции гидратации цемента посредством добавления ОГ в бетонную смесь. Доказано, что микроструктура цемента тесно связана с процессами гидратации в присутствии ОГ [2, 37, 32, 86].

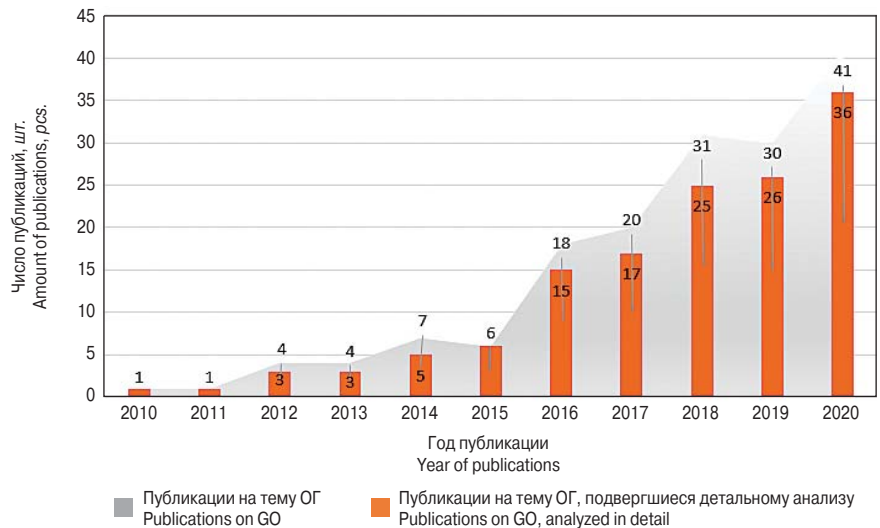


Рис. 6. Динамика публикационной активности

Fig. 6. Dynamics of publication activity

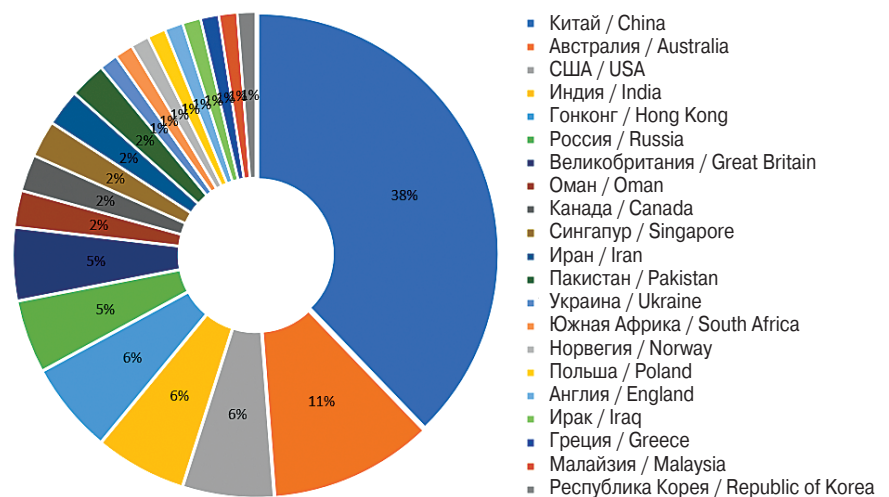


Рис. 7. География изучения вопроса применения оксида графена в качестве наномодифицирующей добавки в бетоне

Fig. 7. Geography of the study of the use of graphene oxide as a nanomodifying additive in concrete

data on the properties of raw materials and developed concretes to uniform quality indicators.

On the one hand, this makes it difficult to generalize and establish the regularities of the properties of the developed materials from the type and properties of raw materials and on the other hand, it allows expanding the range of possible methods for the assessment of the properties and controlled parameters.

The analysis of publications allows determining certain general areas of research. Thus, for example, in the works of some authors [37, 39, 40, 85, 86] the issues of the regulation of the reaction of cement hydration by adding GO to concrete mixture is considered. It is proved that the microstructure of cement is closely related to the hydration processes in the presence of GO [2, 37, 32, 87]. The studies of physical and mechanical properties [31, 35, 36] are inextricably linked with the study of the dispersion and shape of GO.

Цементные системы, модифицированные углеродными наноматериалами

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические свойства бетона	Ссылка на источник
Вид углеродного наноматериала (УНМ)					
1. Оксид графена (ОГ)					
1	Исходный ОГ: Размер нанолитов, d=760 нм, Толщина листов, l=124 нм. ОГ после УЗО 20 мин: d=430 нм, l=27,6 нм.	V/C=0,3; Порландцемент (ЦЕМ) (Shengwei 42,5Б); Поликарбонатный суперпластификатор (ПАВ) – 0,2%; Водная 0,2%-ная дисперсия ОГ – 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06%.	I – смешение воды, ПАВ и ОГ; II – введение ЦЕМ, смешение 2 мин III – УЗО – 20 мин	Степень диспергирования ОГ; Микроструктура (СЭМ) и фазовый состав (РФА) цементного камня; Износостойкость; Прочность в зависимости от дозировки дисперсии ОГ: при сжатии (R _{сж}) – 59,31; 65,24; 68,31; 71,24; 74,51; 75,62; 76,83 МПа; при изгибе (R _{изг}) – 8,84; 10,22; 10,71; 11,25; 11,56; 11,55; 11,55 МПа.	[37]
2	ОГ после УЗО 40 мин: d=180 нм, l=9,5 нм.		III – УЗО – 40 мин	R _{сж} =59,31; 66,51; 72,48; 76,31; 79,72; 79,06; 79,86 МПа; R _{изг} =8,84; 10,86; 11,52; 12,66; 15,57; 12,56; 11,43 МПа.	
3	ОГ после УЗО 60 мин: d=72 нм, l=3,4 нм.		III – УЗО – 60 мин	R _{сж} =59,31; 67,46; 76,51; 79,64; 81,56; 81,89; 81,95 МПа; R _{изг} =8,84; 10,36; 12,33; 13,47; 13,52; 13,46; 13,43 МПа.	
4	Дисперсия ОГ с концентрацией 4 мг/мл	ЦЕМ I 52,5Б (Green Island, Гонконг); Цементное молочко – 1 г ЦЕМ, 15 мл деионизированной воды; ПАВ (ADVA 189) (Grace Concrete Admixture Products, Гонконг) – 4 мл;	В цементное молочко последовательно вводят ОГ и ПАВ. УЗО полученной смеси. Концентрация твердого вещества в дисперсии – 28–30 мас. %. Далее ОГ–ПАВ объединяют с ЦЕМ. УЗО бетонной смеси. На выходе получается ОГ–ПАВ–ЦЕМ.	R _{сж} системы «ОГ–ПАВ–ЦЕМ» на 48,4% выше, чем у «ПАВ–ЦЕМ» и на 35,3% выше, чем у «ОГ–ЦЕМ–ПАВ».	[38]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические механические свойства бетона	Ссылка на источник
5		Дисперсия ОГ – 2 мл (Graphene, Испания). В/Ц=0,48; ЦЕМ I 52,5Б – 50 мг; МК (Microsilica 920U) (Elkem Co, Норвегия) – 1000 мг; Дисперсия ОГ – 2 мл; Вода – 20 мл.	В цементное молочко последовательно вводятся микрокремнезем (МК) и ОГ. УЗО бетонной смеси.	Концентрация ионов Ca^{2+} в цементном молочке.	
6		Цемент С30 (Китай) – 430 кг/м ³ ; Дисперсия ОГ – 17,8 г; ПВС-волокно (KURALON K-II REC 15) – 2 об. % цемента.	Погружение ПВС-волокна в однородно распределенный раствор ОГ. УЗО бетонной смеси	Химическая связь между ПВС-волокон и ОГ.	
7		Цемент С30 (Китай) – 430 кг/м ³ ; Дисперсия ОГ – 17,8 г; Углеродное волокно (Jiaxing Newtech Composites Co., Ltd., Китай) – 2 об. % цемента;	Нанесение ОГ на углеродное волокно методом электрофоретического осаждения. УЗО бетонной смеси	Смачиваемость поверхности углеродного волокна и ОГ/углеродного волокна.	
8		Цемент С30 (Китай) – 430 кг/м ³ ; Дисперсия ОГ – 17,8 г; ПЭ-волокно (Spectra 1000, Honeywell) – 2 об. % цемента; ОГ-ПЭ-волокно – 0,092 мас. %.	Полиэтиленовое волокно (ПЭ-волокно) смешивают с раствором ОГ на водяной бане с градиентом температуры от 25 до 80°C в течение 6 ч, а затем сушат в вакууме при температуре 85°C. УЗО бетонной смеси	–	
9	До окисления: Графит – d<30 мкм; Межслоевое расстояние, a=3,38 нм;	ЦЕМ I 42,5Б – 450 г Водная дисперсия наночастиц ОГ (графит – 3 г, концентрированная серная кислота (H ₂ SO – 4,98%), перманганат калия (KMnO ₄), нитрат натрия (NaNO ₃), пероксид водорода (H ₂ O ₂ , 30%)	Дисперсия ОГ синтезирована по методу Хаммера. Получен стабильный водный раствор дисперсии наночастиц ОГ. Концентрация ОГ составляла 0,2%. Диспергирование наночастиц УЗО	Реология ОГ; СЭМ, РФА; R _{сж} , прочность на растяжение (R _{раст}) и R _{нат} увеличились до 47,9, 78,6 и 60,7% соответственно.	[39]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона	Ссылка на источник
10	После окисления: Содержание кислорода (О) в ОГ – увеличилось с 3,72% до 29,75%; a=8,02 нм, d=80–260 нм, >8 нм	– 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 мас. % цемента; ПАВ (содержание сухого вещества 20%) – 0,9 г; Песок – 1350 г; Вода – 165 г.	Дисперсия ОГ синтезирована по методу Хаммерса (порошок графита – 0,5 г, NaNO ₃ – 0,25 г, H ₂ SO ₄ – 15 мл, KMnO ₄ – 1,5 г). Водная дисперсия ОГ стабилизирована УЗО. Дисперсию ОГ-изопропанола в различных концентрациях добавляли к указанной выше суспензии цемент-изопропанол и перемешивали в течение 24 ч, сушили. Частицы цемента, покрытые ОГ, были смешаны с водой для приготовления свежего цементного теста	СЭМ, РФА синтезированного ГО; Изотермическая калориметрия; Термогравиметрический анализ; СЭМ, РФА и свойства цементного камня; R _{сж} для образцов с 0,3 и 0,6 мас. % ОГ увеличена на 0,85 и 1,3% соответственно.	[40]
11	l=0,7–1 нм	В/Ц=0,4; ЦЕМ I 52,5Н (Quinn Building Products, Великобритания) – 21,7 г; Водная дисперсия ОГ – 8,7 мл (0,08% ОГ по массе цемента)	Дисперсия ОГ синтезирована по модифицированному методу Хаммерса (графитовые хлопья – 3 г, H ₃ PO ₄ – 40 мл, H ₂ SO ₄ – 360 мл, KMnO ₄ – 18 г). Смешение и вибрирование смеси в течение 30 с	СЭМ, РФА ОГ; Изотермическая калориметрия; R _{сж} =50 МПа;	[41]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические механические свойства бетона	Ссылка на источник
12			Смешение с использованием подвешенной мешалки (скоростью 2000 об/мин в течение 3 мин), вибрирование смеси в течение 30 с	$R_{сж}=60$ МПа.	
13	Порошок ОГ	В/Ц=0,33; ЦЕМ I 52,5Б (Cement Company Limited) – 300 г; Вода – 100 г; Водная дисперсия ОГ (500 мг/л) – 0,05%	Водный раствор ОГ получали путем диспергирования порошка ОГ в деионизированной воде. Водный раствор соединяли с водой, перемешивали, добавляли в цемент с интервалом 3 мин, перемешивая	СЭМ, РФА ОГ и цементного камня; Подвижность цементного теста – 180,3 мм (снижение подвижности на 18,6%); $R_{лзт}=13,8$ МПа; $R_{сж}=71,1$ МПа.	[42]
14		В/Ц=0,33; ЦЕМ I 52,5Б (Cement Company Limited) – 300 г; Вода – 100 г; Водный раствор ХФОГ (300 мг/л) – 0,03 %.	Водный раствор ХФОГ (химически функционализированный оксид графена) получали путем добавления полиэфирамина (M1000 – 0,6 г; M2070 – 0,6 г) к ОГ – 0,068 г и диспергирования в деионизированной воде. Водный раствор соединяли с водой, перемешивали, добавляли в цемент с интервалом 3 мин, перемешивая	Подвижность цементного теста – 253,5 мм (увеличение подвижности на 11,4 %); $R_{лзт}=14,1$ МПа; $R_{сж}=75$ МПа.	
15	Порошок ОГ	В/Ц=0,4; ПАВ/ОГ=3; ЦЕМ I 42,5Б – 100 г; ПАВ; Водная дисперсия ОГ – 0,2 г сухого вещества; Вода – 40 г.	Водный раствор ОГ получали путем диспергирования порошка ОГ в деионизированной воде в течение 30 мин с помощью магнитной мешалки. Полученная водная дисперсия ОГ с концентрацией 5 г/л подвергалась УЗО в течение 2 ч. Перемешивание компонентов смеси сначала на низкой скорости вращения (62 ± 5 об/мин), затем на высокой (125 ± 10 об/мин).	СЭМ, РФА и химический анализ; Коэффициент выщелачивания – 1,131; Глубина выщелачивания – 6,48 мм; $R_{сж}$ увеличилась на 24,98%.	[43]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона	Ссылка на источник
16	Кристаллы графита. Углерод С – 79%; О – 20%; графена (Г) – 6,2 г/дм ³ ; однослойных хлопьев >80%; d=0,5–5 мкм	V/Ц=0,6; ЦЕМ I 42,5Б; Вода; Водная дисперсия ОГ – 0,05 мас. % цемента.	ОГ синтезирован по методу Хаммерса. Затем центробежным методом была получена дисперсия с высокой концентрацией ОГ в виде крупных хлопьев.	Предел текучести – 3,48 Па; R _{сж} : на 14-е сут – 25,9 МПа; на 28-е сут – 32,2 МПа; Скорость фильтрации – 77 см ³ /с; Плотность (ρ) – 1,72 кг/м ³ .	[44]
17	l=1–2 нм a=0,87 нм	V/Ц=0,45; Цемент; Водная дисперсия ОГ (4 мг/мл) (Graphene Inc., Кембридж, США) – 0,02 мас. % цемента.	ОГ диспергирован в воде с использованием магнитной мешалки в течение 2 ч при 1000 об/мин и ультразвуковой ванны 40 кГц, 3 ч. Перемешивание компонентов смеси при 140 об/мин в течение 15 с, затем в течение 30 с, скорость перемешивания увеличивали до 285 об/мин и продолжали в течение 60 с.	СЭМ, РФА; Степень диспергирования; Удобоукладываемость; Калориметрические исследования; R _{сж} =63 МПа; R _{нат} =4,9 МПа.	[45]
18	Водная дисперсия однослойного ОГ d=2,7–6,8 мкм l=0,8–1,1 нм	ЦЕМ I – 365 кг/м ³ ; Щебень гранитный – 810 кг/м ³ (частицы до 19 мм); ОГ – 182 г/м ³ (0,05 мас. % цемента); Вода – 168 кг/м ³ .	Смешивание ОГ, ЦЕМ и воды ручным миксером со скоростью вращения 2000 об/мин в течение 5 мин перед добавлением к остальным компонентам смеси	Подвижность: через 15 мин – 5 мм; через 120 мин – 0 мм; Скорость гидратации; Модуль упругости; R _{сж} на 7, 14, 28, 56, 84 сут.; R _{нат} (трехточечный); Химическая стойкость к кислотным средам.	[46]
19		ЦЕМ I – 365 кг/м ³ ; Щебень гранитный – 810 кг/м ³ (частицы от 13 до 19 мм);		Подвижность; Скорость гидратации; Модуль упругости; R _{сж} =47 МПа;	

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические механические свойства бетона	Ссылка на источник
20		<p>ПАВ – 0,65 кг/м³ (содержание твердых частиц); ОГ – 182 г/м³ (0,025 мас. % цемента); Вода – 168 кг/м³.</p> <p>ЦЕМ I – 365 кг/м³; Щебень гранитный – 810 кг/м³ (частицы от 13 до 19 мм); ПАВ – 0,65 кг/м³ (содержание твердых частиц); ОГ – 182 г/м³ (0,05 мас. % цемента); Вода – 168 кг/м³.</p>		<p>R_{нзг} (трехточечный); Химическая стойкость к кислотным средам.</p> <p>Подвижность: через 15 мин – 60 мм; через 120 мин – 25 мм; Скорость гидратации; Модуль упругости – 41,97 ГПа; R_{сж}=49 МПа; R_{нзг}=5,33 МПа; Химическая стойкость к кислотным средам.</p>	
21	<p>Порошок ОГ: С – 62–65%; О – 35–38%; d=21,14 нм; I=0,76–0,84 нм; k=1–3. Толщина упаковки в водной дисперсии, h=1–1,2 нм.</p>	<p>В/Ц=0,45; ЦЕМ – 3000 г; ОГ – 0,04 мас. % цемента.</p>	<p>Порошок ОГ смешан с деионизированной водой в течение 3 ч при 1000 об/мин, подвержен УЗО в течение 3 ч и оставлен на 18 ч. Перед смешиванием с ЦЕМ повторно перемешан и УЗО в течение 1 ч.</p>	<p>СЭМ, РФА; Подвижность: статический поток – 62,5 мм; динамический поток – 120 мм; R_{сж}: через 3 сут – 43 МПа; через 14 сут – 57,5 МПа; R_{нзг}: через 3 сут – 5,3 МПа; через 14 сут – 6,2 МПа.</p>	[47]
22		<p>В/Ц=0,3; ЦЕМ I 42,5Б – 300 г; Дисперсия ОГ (10 мг/мл) (Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd, Китай) – 0,05 мас. % цемента;</p>	<p>ОГ смешан с ПАВ и деионизированной водой, а затем УЗО в течение 30 мин при комнатной температуре с постоянной амплитудой 50%. Суспензия ОГ+ПАВ+вода смешана с цементом механической мешалкой</p>	<p>СЭМ, РФА цементного теста; Подвижность – 113 мм; R_{сж}: через 7 сут – 57 МПа; через 14 сут – 65 МПа; через 28 сут – 70 МПа.</p>	[48]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона	Ссылка на источник
23		ПАВ (Sika Building Material Ltd, Китай) – 1,5 г; Вода – 75,15 г. В/Ц=0,35; ЦЕМ I 42,5Б – 300 г; Дисперсия ОГ (10 мг/мл) – 0,05 мас. % цемента; ПАВ – 1,5 г; Вода – 90,15 г. В/Ц=0,4; ЦЕМ I 42,5Б – 300 г; Дисперсия ОГ (10 мг/мл) – 0,1 мас.% цемента; ПАВ – 1,5 г; Вода – 90,3 г.		Подвижность – 160 мм; СЭМ, РФА цементного теста; R _{сж} : через 7 сут – 61 МПа; через 14 сут – 71 МПа; через 28 сут – 76 МПа. Подвижность – 152 мм; СЭМ, РФА цементного теста; R _{сж} : через 7 сут – 52 МПа; через 14 сут – 61 МПа; через 28 сут – 67 МПа.	
24		Цемент – 450 г; Песок СЕН – 1350 г; Вода – 3225 г; ПАВ – 0,8 мас. % цемента; Порошок ОГ – 0,03; 0,05; 0,2 мас. % цемента.	Водная дисперсия ОГ получена путем диспергирования порошка ОГ в воде. Все компоненты смеси смешаны механической мешалкой в течение 5 мин	Подвижность – диаметр расплыва уменьшился на 3,5; 2,8; 3,5% от эталона; СЭМ, РФА (Межфазной переходной зоны и цементного камня); ρ=2362; 2361; 2362 кг/м ³ ; R _{сж} : через 3 сут – 42; 43; 43 МПа; через 7 сут – 51; 51; 50 МПа; через 28 сут – 60; 61; 57 МПа; R _{нат} : через 3 сут – 6,6; 7,1; 6,6 МПа; через 7 сут – 7,2; 7,3; 6,9 МПа; через 28 сут – 7,6; 7,9; 7,5 МПа; R _{раст} : через 3 сут – 3,1; 3,0; 3,0 МПа; через 7 сут – 3,8; 3,6; 3,7 МПа; через 28 сут – 4,9; 4,7; 4,5 МПа;	[49]
25	Порошок ОГ: d=0,865–16,7 мкм; С – 64,61%; О – 16,34%.				

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические механические свойства бетона	Ссылка на источник
26	Порошок ОГ: d=0,865–16,7 мкм; С – 64,61%; О – 16,34%.	Цемент – 450 г; Песок СЕН – 1350 г; Вода – 3225 г; ПАВ – 0,8 мас. % цемента; водная дисперсия ОГ – 0,03; 0,05; 0,2 мас. % цемента.		Модуль упругости (Е): через 7 сут – 44,9; 45,2; 41,6 ГПа; через 28 сут – 47,6; 48,4; 48,6 ГПа. Подвижность – диаметр расплыва уменьшился на 5,5; 18,9; 60,6% от эталона; ρ=2348; 2340; 2282 кг/м ³ ; R _{сжк} : через 3 сут – 45; 45; 43 МПа; через 7 сут – 52; 51; 48 МПа; через 28 сут – 58; 59; 56 МПа; R _{плвт} : через 3 сут – 7,2; 6,6; 6,9 МПа; через 7 сут – 7,4; 7,3; 7,5 МПа; через 28 сут – 6,8; 7,9; 7,7 МПа; R _{растг} : через 3 сут – 3,4; 3,4; 3,8 МПа; через 7 сут – 3,9; 3,9; 4,1 МПа; через 28 сут – 4,7; 4,5; 5,0 МПа; Е: через 7 сут – 42,7; 43,7; 41,6 ГПа; через 28 сут – 43,6; 41,6; 42,5 ГПа.	
27	Порошок ОГ: С – 97%; k=1–5 слоев; l=1,0–1,77 нм; Удельная площадь ОГ – 300–450 м ² /г.	В/Ц=0,5; ЦЕМ I 42,5Н – 500 г; ОГ – 0,5; 1,5 г; Вода – 250 г.	Диспергирование порошка ОГ в воде с УЗО 300 с. Медленное смешивание с цементом 150 с, остановка на 15 с, быстрое смешивание 150 с	Изотермическая калориметрия; Химическая усадка образца ОГ – 0,3%; меньше, чем у образца ОГ – 0,1%.	[50]
28	Оксид графита	В/Ц=0,4; ЦЕМ I (ТегранЦемент, Иран) – 146,63 г;	ОГ синтезирован путем эксфолиации оксида графита. ОГ диспергирован в воде, содержащей ПАВ, УЗО 40 мин	СЭМ, РФА; R _{растг} =2,26 МПа (увеличение на 24,7% от эталона).	[51]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона	Ссылка на источник
29	Графит	В/Ц=0,6; ЦЕМ I 42,5Б; Вода; Песок; Водная дисперсия ОГ.	(амплитуда 50%, частота 20 Гц, мощность 500 Вт, ширина зонда из титанового сплава 13 мм и постоянная приложенная энергия 1900 Дж/мин). Дисперсия смешана с цементом роторным смесителем, оборудованным плоской мешалкой 30 с, перемешана еще 3,5 мин ОГ синтезирован по модифицированному методу Хаммерса. Диспергирование ОГ в деионизированной воде, УЗО в течение 3 ч до получения гомогенного раствора. Водная дисперсия ОГ смешана с ЦЕМ, добавлен песок	СЭМ, РФА ОГ.	[52]
30	Раствор ОГ (Graphenea) d=1 нм	В/Ц=0,4; ЦЕМ I; ОГ=0,03; 0,04 %.	Диспергирование ОГ в воде при концентрации 4 мг/мл УЗО в течение 5 мин, на ледяной бане. Смешивание высокоскоростным смесителем со сдвиговым усилием при 4000 об/мин, с добавлением ЦЕМ 12000 об/мин 30 с. Формование и вибрирование.	Элементный анализ ОГ (углерод, водород, азот, сера, кислород); Химический состав цемента; СЭМ, РФА; Удобоукладываемость; Изотермическая калориметрия; R _{сж} : через 3 сут – 52; 65 МПа; через 7 сут – 64; 72 МПа; через 28 сут – 83; 89 МПа.	[53]
31	Дисперсия коллоидного ОГ (Graphenea, Испания), концентрация 4 мг/мл;	Цемент; Дисперсия ОГ – 0,02; 0,04%; Вода.	УЗО разбавленного с водой ОГ на ледяной бане с использованием ультразвукового рупора с цилиндрическим наконечником с 19 мм диаметром торцевой крышки, работающего при входной мощности 150 Вт.	Элементный анализ ОГ (углерод, водород, азот, сера, кислород); Химический состав цемента; СЭМ, РФА; Степень гидратации; Степень диспергирования; Водопоглощение – 14,338; 14,332 мм;	[1]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические механические свойства бетона	Ссылка на источник
	C/O=1,1		Смешивание высокоскоростным смесителем со сдвиговым усилием при 4000 об/мин, с добавлением ЦЕМ 12000 об/мин 30 с. Формование и вибрирование.	$R_{раст}=5,9; 6,8$ МПа.	
32	Водная дисперсия ОГ (Graphene, Испания), концентрация 4 мг/мл. C/O=1,1 d=0,85 нм.	ЦЕМ; В/Ц=0,4; GO=0,02; 0,04 мас.% цемента.	Обработка разбавленного раствора ОГ ультразвуком 5 мин. Смешивание высокоскоростным смесителем со сдвиговым усилием при 4000 об/мин, с добавлением ЦЕМ 12000 об/мин 30 с. Формование и вибрирование.	СЭМ, РФА нанолитов ОГ и цементного теста с добавлением ОГ; Степень гидратации; Удельное электрическое сопротивление цементных паст, содержащих ОГ; $R_{изг}=8; 11$ МПа.	[54]
33	Графитовый порошок (Alfa-Aesar, 200)	В/Ц=0,2; Связующее: Цемент – 0,18 мас.%; МК – 0,02 мас.%; Зола – 0,8 мас.%; Песок – 0,2 мас.%; ПВС-волокно – 2 об.%; Дисперсия ОГ – 0,05; 0,08; 0,12 мас.%; ПАВ – 0,2 мас. %.	ОГ получали по модифицированной методике Хаммерса. Концентрация раствора ОГ – 1, 1,5 и 2 мг/мл. Перемешивание твердых компонентов на низкой скорости в течение 1 мин. ОГ смешивали с водой и ПАВ, затем добавляли к твердым компонентам на высокой скорости в течение 5 мин до достижения желаемой подвижности. Добавляли волокна ПВС и перемешивали на низкой скорости в течение 3 мин.	СЭМ, РФА ОГ и композитного волокна ОГ-ПВС; Исследования углеродного статуса смеси, модифицированной ОГ; $R_{сж}=23; 26; 24$ МПа; $R_{раст}=4,38; 4,82; 5,50$ МПа; $R_{изг}=14,49; 15,80; 14,86$ МПа.	[55]
34	Дисперсия ОГ с концентрацией 4 мг/мл	ЦЕМ I 52,5Б (Грин Айленд, Гонконг); МК (Microsilica 920U) – 10 мас. %;	Стабилизация ОГ с ПАВ УЗО. Дисперсия ОГ+ПАВ смешана с ЦЕМ	СЭМ, РФА ОГ и гранулометрический состав; Концентрация Ca^{2+} (путем сравнения Ca^{2+} в двух дисперсиях	[56]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона	Ссылка на источник
35	(Graphenea, Испания)	Дисперсия ОГ – 0,05 мас. %; ПАВ (ADVA 189) с концентрацией 28–30 мас. %.	Обработка ОГ ультразвуком. Смешивание ОГ с ЦЕМ и ПАВ	(ОГ+ПАВ+ЦЕМ+Вода) и (ОГ+ЦЕМ+Вода); Дзета-потенциал; $R_{\text{дзг}}=13,8$ МПа; $R_{\text{дзг}}=10,2$ МПа.	
36	Графитовый порошок (Alfa-Aesar, 200)	В/Ц=0,35; ЦЕМ I 52,5Н (Грин Айленд, Гонконг) – 5 кг; ПАВ (ADVA 189) – 0,02 мас. %; Дисперсия ОГ – 0,14 мас. %	ОГ получали по модифицированной методике Хаммера. В воде смешивали раствор ОГ с концентрацией 4 мг/мл, ПАВ, 1 г цемента, УЗО (750 Вт в течение 15 мин). Получена стабильная суспензия ОГ+ПАВ. Суспензию ОГ+ПАВ смешивали с ЦЕМ в магнитной мешалке при высокой скорости в течение 8 мин. Формование с последующей 30-секундной вибрацией.	СЭМ, РФА ОГ и гранулометрический состав; Концентрация Ca^{2+} в суспензии – $102,5 \cdot 10^{-6}$; Дзета-потенциал; Удельное электрическое сопротивление; $R_{\text{сж}}=27,3$ МПа; $R_{\text{дзг}}=14,5$ МПа.	[57]
37	Графитовый порошок (Alfa-Aesar, 200)	В/Ц=0,38; ЦЕМ I 52,5Н (Грин Айленд, Гонконг) – 1 кг; ПАВ (ADVA 109) – 0,045 мас. %; Дисперсия гибрида ОГ – 1 об. %.	ОГ получали по модифицированной методике Хаммера. Текущий объем ПАВ разбавляли в 100 раз. Создание гибрида ОГ-углеродное волокно путем смешивания раствора ОГ (4 мг/мл) и углеродного волокна в 100 мл воды с помощью УЗО мощностью 275 Вт с амплитудой 30% в течение 10 мин. Готовую суспензию смешивали с ПАВ и разбавляли в 200 раз. Суспензии гибрида смешивали с ЦЕМ при высокой скорости в течение 5 мин + еще 5 мин перед формованием	Смачиваемость поверхности гибрида ОГ+углеродное волокно; Элементный состав гибрида ОГ+углеродное волокно; СЭМ, РФА; Шероховатость; $R_{\text{сж}}=37,2$ МПа; $R_{\text{дзг}}=16,5$ МПа. $R_{\text{сж}}=40,3$ МПа; $R_{\text{дзг}}=18,2$ МПа.	[58]
38		В/Ц=0,38; ЦЕМ I 52,5Н (Грин Айленд, Гонконг) – 1 кг; ПАВ – 0,047 мас. %; Дисперсия гибрида ОГ – 1 об. %; Раствор ОГ – 0,05 мас. %.			

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические механические свойства бетона	Ссылка на источник
39	Дисперсия ОГ 4 мг/мл с pH=7 (Graphenea, Испания); I=1,128 нм; C/O=3; k=1-2 слоя.	V/Ц=0,48; ЦЕМ I 52,5Н (Грин Айленд, Гонконг) – 1 кг; МК (Microsilica 920U, Норвегия) – 10 мас. % цемента; Дисперсия ОГ – 0,05 мас. % цемента.	Дисперсию ОГ разбавляли деионизированной водой до 0,4 мг/мл, смешивали с МК, УЗО с амплитудой 30% в течение 10 мин. Раствор ОГ+МК механически смешивали с цементом	СЭМ, РФА; Гранулометрический состав МК, ОГ и ОГ+МК; Степень окисления ОГ и МК; Дзета-потенциал; Концентрация Ca ²⁺ .	[59]
40	Графитовый порошок (Alfa-Aesar, 200)	V/Ц=0,15; Раствор ОГ – 0,05; 0,1 мас. %; Цемент.	ОГ получали по модифицированной методике Хаммерса. Диспергированный раствор ОГ добавлен в цемент при высокой скорости перемешивания в течение 5 мин	Степень окисления, СЭМ и РФА ОГ; Подвижность – 84; 72 мм; Степень гидратации пасты, модифицированной ОГ; Порозиметрия; Пористость (П) – 5,1; 12,3%; R _{сж} =42; 37 МПа; R _{нзг} =6,2; 4,1 МПа.	[2]
41	Водная дисперсия ОГ концентрации 4 мг/мл (Graphenea, Испания); C/O=1-1,4.	V/Ц=0,35; ЦЕМ I 52,5Н (Грин Айленд, Гонконг) – 400 г; Водная дисперсия ОГ – 17,5 (0,02 мас. %); 35 (0,04 мас. %); 70 мл (0,08 мас. %); Вода – 122,5; 105; 70 г;	УЗО водной дисперсии ОГ с амплитудой 30% в течение 15 мин перед использованием. Смешивание дисперсии ОГ с ЦЕМ при высокой скорости в течение 8 мин	СЭМ, РФА и степень окисления ОГ; Подвижность – 8,4; 7,6; 7 мм; Изотермическая калориметрия; Химическая усадка; Абсорбция ОГ.	[3]
42	Графит	ЦЕМ I 42,5Б – 450 г; Песок – 1350 г; Вода – 165 г; ПАВ (содержание сухого вещества 20%) – 0,9 г (по массе цемента); Водная дисперсия ОГ – 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05%.	ОГ получали по модифицированной методике Хаммерса. Концентрация ОГ – 0,2%.	СЭМ, РФА; R _{сж} : через 3 сут – 41,23; 48,33; 53,32; 56,42; 58,45 МПа через 28 сут – 67,24; 75,66; 82,36; 84,35; 87,69 МПа; R _{нзг} :	[60]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона	Ссылка на источник
43	Водная дисперсия ОГ с концентрацией 4 мг/мл (Graphenea, Испания)	ЦЕМ – 900 г; Промытый песок (Sibelo Australia and New Zealand Materials) – 2700 г; Водоредуцирующая добавка типа HWR; Водная дисперсия ОГ – 90; 270; 540 мг (0,01; 0,03; 0,06 мас. % цемента); Вода – 310 мл (деионизированная – 287,5; 242,5; 175 мл; вода в составе дисперсии ОГ – 22,5; 67,5; 135 мл).	Деионизированную воду механически смешивали с ОГ в течение 2 мин. Механическое смешивание сухого содержимого, а затем добавление раствора ОГ и смешивание 3 и 2 мин при высокой и средней скорости соответственно. Свежую смесь формуют и уплотняют	через 3 сут – 8,55; 8,68; 9,61; 7,23; 7,21 МПа; через 28 сут – 13,41; 11,75; 14,21; 11,54; 11,51 МПа. R _{расп.} : через 3 сут – 2,47; 2,48; 2,93; 2,42; 2,41 МПа; через 28 сут – 5,63; 6,11; 6,84; 5,23; 5,20 МПа;	[61]
44	Графит (Циндао, Китай): d=44 нм; l=1 нм.	В/Ц=0,5; ЦЕМ I; Дисперсия ОГ – 0,05 мас. % цемента.	ОГ получили по модифицированной методике Хаммерса. ОГ и цемент перемешивали ручным миксером при 2000 об/мин в течение 5 мин. Затем смесь формовали и подвергали вибрации в течение 15–30 с на вибростоле.	СЭМ, РФА; ρ=1787±35 кг/м ³ R _{сж.} : через 7 сут – 38,8±1,8 МПа; через 28 сут – 52,5±1,8 МПа; R _{нзт.} =7±0,2 МПа (через 7 сут); Подвижность.	[4]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические свойства бетона	Ссылка на источник
45	Порошок оксида графита (Sixth Element Ltd) $d=1,12$ нм $l=1$ нм $C/O=2,29$.	$V/C=0,4$; ЦЕМ I 42,5Б; Порошок ОГ – 0,02; 0,04; 0,06 мас. % цемента;	Дисперсию ОГ (4 мг/мл) получали путем диспергирования порошка ОГ в воде с УЗО в течение 2 ч. Дисперсию ОГ добавляли к цементу и воде	Гранулометрический и химический состав; Реология; СЭМ, РФА; Подвижность – 98; 94; 82 мм; $R_{сж}=43,12; 45,20; 44,14$ МПа;	[62]
46		$V/C=0,4$; ЦЕМ I 42,5Б; ОГ+МК: ОГ+МК+3-аминопропилтриметоксисилан (АПС); ОГ – 2; 4; 6 мас. % цемента	Диспергирование МК: УЗО МК в растворе этанола. Через 30 мин добавили АПС и выдерживали 24 ч. Затем суспензию промывали этанолом и деионизированной водой. Получали раствор МК+АПС. ОГ добавляли в дисперсию МК+АПС, перемешивали магнитной мешалкой. Затем центрифугировали и выдерживали в вакуумных эксикаторах при 60°С 24 ч. Получали ОГ+МК. Цементное тесто было приготовлено путем смешивания ЦЕМ, воды и ОГ+МК	Подвижность – 114; 103; 96 мм; $R_{сж}=48,46; 50,97; 51,02$ МПа.	
47	Дисперсия ОГ с концентрацией 4 мг/мл; $d=100-1000$ нм; $l=0,7$ нм.	$V/C=0,37$; ЦЕМ I 42,5Н – 300 г; ПАВ с содержанием твердого вещества 50% – 1,5 г; ОГ – 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05%; Вода – 79,5; 72; 64,5; 57; 49,5 мл.		Изотермическая калориметрия; СЭМ, РФА цементного камня; Пористость; Подвижность – 187; 201; 92; 81; 70 мм; Кажущаяся вязкость – 1200,7; 2268,8; 5154,4; 12788,4; 19284 мПа·с; Время начального схватывания – 170; 165; 155; 140; 130 мин; Время конца схватывания – 325; 320; 305; 310; 300 мин; $R_{сж}$: через 3 сут – 55; 62; 64; 66; 65 МПа;	[5]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона	Ссылка на источник
48	Графитовые пластинки	V/Ц=0,4; ОГ/МУНТ=0,5; ЦЕМ I 42,5Н; МУНТ с внешним диаметром 30–50 нм – 0,02; 0,04; 0,08 мас. % цемента; Дисперсия ОГ – 0,01; 0,02; 0,04 мас. % цемента.	ОГ получили по модифицированной методике Хаммерса. УЗО дисперсии ОГ (100 мл) 420 Вт в течение 30 мин. В дисперсию ОГ добавляли многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), УЗО 300 Вт в течение 30 мин. К ЦЕМ добавляли воду и дисперсию ОГ+МУНТ	через 7 сут – 68; 75; 80; 81; 84 МПа; через 28 сут – 81; 83; 87; 90; 92 МПа; R _{квг} : через 3 сут – 5; 5,5; 6,5; 7,0; 7,2 МПа; через 7 сут – 7,5; 7,6; 7,7; 8,2; 8,8 МПа; через 28 сут – 8,8; 11,1; 10,8; 12,3; 12,5 МПа.	[63]
49		V/Ц=0,4; ОГ/МУНТ=0,5; ЦЕМ I 42,5Н; ПАВ – 0,5 мас.% цемента; МУНТ с внешним диаметром 30–50 нм – 0,02; 0,04; 0,08 мас. % цемента; Дисперсия ОГ – 0,01; 0,02; 0,04 мас. % цемента.	К ЦЕМ добавляли воду, ПАВ и дисперсию ОГ+МУНТ	Степень диспергирования; Дзета-потенциалы; СЭМ и РФА ОГ+МУНТ; R _{квг} = 13,1 МПа (через 28 сут.); R _{сж} : через 3 сут – 58; 55; 53 МПа; через 7 сут – 61; 65; 42 МПа; через 28 сут – 82; 87; 52 МПа. R _{сж} : через 3 сут – 55; 49; 50 МПа; через 7 сут – 66; 74; 56 МПа; через 28 сут – 94; 103; 78 МПа.	
50	Порошок ОГ	V/Ц=0,42; ЦЕМ III – 1356; 1355; 1353 кг/м ³ ; Деионизированная вода – 569; 569 кг/м ³ ; ОГ – 0,57; 1,99 кг/м ³ ;	Диспергирование ОГ в деионизированной воде с ПАВ с УЗО с частотой 42 кГц. Время обработки – с 8-минутными интервалами, с остановками на 1 мин в начале каждого интервала, до 64 мин.	СЭМ, РФА листов ОГ; Степень диспергирования ОГ; Подвижность – 330; 380 мм; Предел текучести – 2,4; 1 Па; Реология; Изотермическая калориметрия;	[64]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические механические свойства бетона	Ссылка на источник
51	Графитовые пластинки (Sigma – Aldrich)	ПАВ (массовое содержание твердого вещества 23%) – 2,28; 7,96; 15,92 кг/м ³ . В/Ц=0,5; ЦЕМ I 42,5Б; ПАВ – 3,6 мас. %; ПАВ/ЦЕМ=1,8%; Концентрация графена в воде составляли 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 г/л.	Добавление ЦЕМ к дисперсии ОГ+ПАВ при ручном перемешивании в течение 30 с. Перемешивание при высокой скорости в течение 1 мин, остановка на 30 с, затем повторное перемешивание при высокой скорости в течение 2 мин. Сначала ПАВ растворяли в деионизированной воде при 95°C в магнитной мешалке. К раствору добавляли графитовые хлопья (5% по весу) и смешивали с высоким усилием сдвига при 21000 об/мин. Раствор перемешивали в течение 30 мин до образования дисперсии графена и графита. Центрифугирование дисперсии при 10000 об/мин в течение 30 мин для удаления крупных графитовых и графеновых частиц и получения чистой дисперсии графена. Смешивание цемента и дисперсии графен+ПАВ	R _{сж} : через 1 сут – 16; 10 МПа; через 3 сут – 29; 31 МПа; через 7 сут – 40; 42 МПа.	[65]
2. Восстановленный оксид графена (ВОГ)					
52	l=1,2–1,4 нм	В/Ц=0,5; ПАВ/ВОГ=0,5; ЦЕМ/песок =1/3; ЦЕМ I 42,5Н; ПАВ (конц. твердого вещества) (Sobute New Materials Co., Ltd, Китай) – 40 мас. %; Песок; Порошок ВОГ (The Sixth Element, Китай) – 1,2 мас. % цемента.	В раствор ПАВ 0,02 мг/мл (100 мл) добавляли 4 мг частиц ВОГ. Смеси механически перемешивали и обрабатывали ультразвуком в течение 60 мин на ледяной бане. Соединяли дисперсию, деионизированную воду и ЦЕМ, перемешивали в течение 5 мин, добавляли песок. Подвергали вибрации в течение 5 мин	СЭМ, РФА; Степень диспергирования ВОГ; Изотермическая калориметрия; Теплопроводность – 1,115 Вт/(м·к); R _{сж} – через 3 сут увеличение на 6,5%; R _{разг} – через 3 сут увеличение на 7,8%.	[66]

Продолжение таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона	Ссылка на источник
53	Нанолиты ОГ: $d=1$ мкм; Толщина упаковки в водной дисперсии, $h=1$ нм.	ЦЕМ; Речной песок (не более 2 мм); ВОГ – 0,1%; ПАВ.	ВОГ получали из нанолитов ОГ в растворе восстановителя кислорода (гидразина) с массовой долей 0,2% (по массе ОГ) и временем восстановления 15 мин.	СЭМ, РФА; Химический анализ; Дзета-потенциал; Рентгеноструктурный анализ; Дисперсность и адгезионные свойства между листами ВОГ на поверхности цементного раствора; Контактный угол (КУ); Термическое разложение ВОГ; $R_{сж}=55$ МПа; $R_{изг}$ – увеличение на 45% по сравнению с простым цементным раствором.	[67]
54	Порошок ВОГ: $l=1$ нм; $a=0,36$ нм.	В/Ц=0,45; Цемент; Порошок ВОГ; ПАВ Plastol 6400 (Euclid Canada) – 0,04 мас. %; Вода – 1490 мл.	Порошок ВОГ диспергирован в 10 мл деионизированной воды в вытязном шкафу. К деионизированной смеси ВОГ добавляли воду и ПАВ, перемешивали 3 ч при 1000 об/мин, УЗО 3 ч. Дисперсию заливали в чашу и предварительно перемешивали при 140 об/мин в течение 15 с. Затем добавляли цемент и перемешивали в течение 30 с, скорость перемешивания увеличивали до 285 об/мин в течение 60 с	СЭМ, РФА; Изотермическая калориметрия; Удобоукладываемость; $R_{сж}=65$ МПа; $R_{изг}=6$ МПа.	[45]
55	С – 77–87%; О – 13–22%; $d=15,13$ – 15,95 нм; $l=0,35$ –0,36 нм; $k=1$ –3; $h=125$ –175 нм.	В/Ц=0,45; ЦЕМ – 3000 г; ВОГ – 0,16 мас. % цемента.	Графеновые материалы смешивали с деионизированной водой в течение 3 ч при 1000 об/мин, УЗО 3 ч и оставляли на 18 ч. Перед смешиванием с цементом дисперсию перемешивали в течение 1 ч, УЗО 1 ч	СЭМ, РФА; Подвижность: статический поток – 72,5 мм; динамический поток – 124 мм; $R_{сж}$: через 3 сут – 35 МПа через 14 сут – 62 МПа;	[47]

Окончание таблицы

№ п/п	Свойства УНМ	Состав бетонной смеси / Соотношение компонентов	Способ стабилизации, введения и распределения УНМ в бетонной смеси	Контролируемые параметры и физические свойства бетона	Ссылка на источник
56	Природный графит: С – 99,9%; d=200–300 нм.	Цемент; ВОГ – 0,4–0,5 г; Деионизированная вода – 150 мл.	ВОГ получали по модифицированному методом Хаммера, сушили 6 ч при температуре 50–60°C. Порошок ВОГ смешивали с деионизированной водой и подвергали УЗО 15 мин (частота 20,4 кГц, мощность от 0,1 до 1 Вт/см ³). Полученную водную дисперсию ОГ центрифугировали (6000 об/мин, 10 мин) для выделения конечного продукта, который затем сушили при 70°C 6 ч.	R _{изг.} : через 3 сут – 4,4 МПа; через 14 сут – 5,2 МПа. Химический состав; СЭМ, РФА.	[70]
57	Нанолисты ОГ	ЦЕМ; Песок речной (до 2 мм); ВОГ – 0,2 мас. % цемента; ПАВ.	ВОГ получали из нанолистов ОГ в растворе восстановителя кислорода (гидразина) с массовой долей 0,2% (по массе ОГ) и временем восстановления 15 мин. УЗО 4 ч.	Размер частиц ВОГ; СЭМ, РФА; R _{ож.} : через 7 сут – 39,9 МПа; через 28 сут – 58,6 МПа; R _{раст.} : через 7 сут – 5,7 МПа; через 28 сут – 6,7 МПа.	[71]

Cement systems modified with carbon nanomaterials

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
Type of carbon nanomaterial (CNM)					
1. Graphene oxide (GO)					
1	Initial GO: Size of nanosheets d=760 nm, Thickness of sheets l=124 nm. GO after 20 min. of ultrasonic processing (USP): d=430 nm, l=27,6 nm.	W/C=0,3; Portland cement (CEM) (Shengwei 42,5B); Polycarboxylate superplasticizer (PCS) – 0,2%; Water 0, 2% dispersion of GO – 0; 0, 01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06%.	I – mixing of water, PCS and GO; II – introduction of CEM, mixing for 2 min. III – USP – 20 min.	Dispersion degree of GO; Microstructure (SEM) and phase composition (XRF) of cement stone; Lasting properties; Resistance depending on dispersion dosage of GO: Pressure Resistance (R_{pr}) – 59,31; 65,24; 68,31; 71,24; 74,51; 75,62; 76,83 MPa; Bending resistance (R_{bend}) – 8,84; 10,22; 10,71; 11,25; 11,56; 11,55; 11,55 MPa. R_{pr} =59,31; 66,51; 72,48; 76,31; 79,72; 79,06; 79,86 MPa; R_{bend} =8,84; 10,86; 11,52; 12,66; 15,57; 12,56; 11,43 MPa. R_{pr} =59,31; 67,46; 76,51; 79,64; 81,56; 81,89; 81,95 MPa; R_{bend} =8,84; 10,36; 12,33; 13,47; 13,52; 13,46; 13,43 MPa.	[37]
2	GO after USP of 40 min.: d=180 nm, l=9,5 nm.		III – USP – 40 min.		
3	GO after USP of 60 min.: d=72 nm, l=3,4 nm.		III – USP – 60 min.		
4	Dispersion of GO with 4 mg/ml concentration	CEM I 52,5B (Green Island, Hong Kong); Cement slurry– 1 g CEM, 15 ml of deionized water;	In cement slurry GO and PCS are consistently introduced. USP of obtained mix. Solid concentration in dispersion – 28–30 mas. %. Then GO–PCS is combined with CEM.	R_{bend} of system «GO–PCS–CEM» by 48,4% higher than «PCS–CEM» and by 35,3% higher, than «GO–CEM–PCS».	[38]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
5		PCS (ADVA 189) (Grace Concrete Admixture Products, Hong Kong) – 4 ml; Dispersion of GO – 2 ml (Graphenea, Spain). W/C=0,48; CEM I 52,5B – 50 mg; SF (Microsilica 920U) (Elkem Co, Norway) – 1000 mg; Dispersion of GO – 2 ml; Water – 20 ml.	USP of concrete mix. The output is GO-PCS-CEM. In cement slurry silica fume (SF) and GO are consistently introduced. USP of concrete mix.	Ion concentration of Ca ²⁺ in cement slurry.	
6		Cement C30 (China) – 430 kg/m ³ ; Dispersion of GO – 17,8 g; PVA-fiber (KURALON K-II REC 15) – 2 vol. % of cement.	Immersion of PVA fiber in a uniformly distributed solution of GO. USP of concrete mix	Chemical bond between PVA fiber and GO.	
7		Cement C30 (China) – 430 kg/m ³ ; Dispersion of GO – 17,8 g; Carbon fiber (Jiaxing Newtext Composites Co., Ltd., China) – 2 vol.% of cement;	Electrophoretic deposition of GO on carbon fiber. USP of concrete mix	Surface wetting power of carbon fiber and GO/carbon fiber.	
8		Cement C30 (China) – 430 kg/m ³ ; Dispersion of GO – 17,8 g; PE-fiber (Spectra 1000, Honeywell) – 2,0 vol.% of cement; GO- PE-fiber) – 0,092 mas. %.	Polyethylene fiber (PE-fiber) is mixed with a GO solution in a water bath with a temperature gradient of 25 to 80°C for 6 hours and then dried under vacuum at 85°C. USP of concrete mix		
9	Before calcination: Graphite – d<30 mcm;	CEM I 42,5B – 450 g Water Dispersion of nanosheets GO (graphite – 3 g, concentrated sulphuric acid (H ₂ SO ₄ – 4, 98%), potassium manganate (KMnO ₄),	Dispersion of GO is synthesized by the Hammers method. A stable water solution of a dispersion of GO nanosheets was obtained. The GO concentration was 0.2%. Dispersion of USP nanosheets	Rheology of GO; SEM, XRF; R _{pr} , tension resistance (R _{ens}) and R _{bend} increased to 47.9%,	[39]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
	Interlayer distance, $a=3,38$ nm; After calcination: Oxygen content (O) in GO – increased from 3,72% to 29,75%; $a=8,02$ nm, $d=80-260$ nm, $l>8$ nm	sodium nitrate (NaNO_3), hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30%) – 0,01/0,02/ 0,03/ 0,04/ 0,05 mas. % of cement; PCS (dry content 20%) – 0,9 g; Sand – 1350 g; Water – 165 g.		78.6% and 60.7%, respectively.	
10	$d=1,2$ mcm; $l=1,8$ nm; Number of sheets in a package, $k=2-3$	W/C=0,45; CEM I 42,5H; Powder of GO – 0; 0,3; 0,6 mas. % of cement	Dispersion of GO is synthesized by the Hammers method (graphite powder – 0.5 g, NaNO_3 – 0.25 g, H_2SO_4 – 15 ml, KMnO_4 – 1.5 g). Water dispersion of GO is stabilized by USP. A dispersion of GO-isopropanol in various concentrations was added to the above suspension of Cement-isopropanol and stirred for 24 hours and then dried. GO coated Cement particles were mixed with water to prepare fresh cement paste	SEM, XRF of synthesized GO; Isothermal calorimetry; Thermogravimetric analysis; SEM, XRF and cement stone properties; R_{pr} for samples with 0.3 and 0.6 wt. % GO is increased by 0.85 and 1.3%, respectively.	[40]
11	$l=0,7-1$ nm	W/C=0,4; CEM I 52,5H (Quinn Building Products, Great Britain) – 21,7 g; Water Dispersion of GO – 8,7 ml (0,08% GO by weight of cement)	Dispersion of GO is synthesized according to the modified Hammers method (graphite flakes - 3 g, H_3PO_4 - 40 ml, H_2SO_4 - 360 ml, KMnO_4 - 18 g). Mixing and Vibration the mixture for 30 seconds Mixing using an overhead stirrer (speed 2000 rpm for 3 minutes), Vibration the mixture for 30 seconds	SEM, XRF GO; Isothermal calorimetry; $R_{pr}=50$ MPa;	[41]
12				$R_{pr}=60$ MPa.	
13	Powder of GO	W/C=0,33;	Water solution of GO is prepared by dispersing GO powder in deionized water.	SEM, XRF GO and cement stone;	[42]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
14		CEM I 52,5B (Cement Company Limited) – 300 g; Water – 100 g; Water dispersion of GO (500 mg/l) – 0,05% W/C=0,33; CEM I 52,5B (Cement Company Limited) – 300 g; Water – 100 g; CFG water solution (300 mg/l) – 0,03%.	The water solution is combined with water, stirred, added to the cement with an interval of 3 min, stirring Water solution of CFGO (chemically functionalized graphene oxide) is prepared by adding polyether amine (M1000 - 0.6 g; M2070 - 0.6 g) to GO - 0.068 g and dispersing in deionized water. Water solution is combined with water, stirred, added to the Cement with an interval of 3 min, stirring	Yielding of cement paste – 180,3 mm (decrease in Yielding by 18,6%); $R_{bend}=13,8$ MPa; $R_{pr}=71,1$ MPa. Yielding of cement paste – 253,5 mm (increase in Yielding by 11,4%); $R_{bend}=14,1$ MPa; $R_{pr}=75$ MPa.	
15	Powder of GO	W/C=0,4; PCS/GO=3; CEM I 42,5B – 100 g; PCS; Water dispersion of GO – 0,2 f of dry matter; Water – 40 g.	Water solution of GO is prepared by dispersing GO powder in deionized water for 30 min. using a magnetic stirrer. The resulting 5 g/L water dispersion of GO is exposed to USP for 2 hours. Stirring the components of the mixture first at a low speed of rotation (62 ± 5 rpm), then at a high speed (125 ± 10 rpm).	SEM, XRF and chemical analysis; Leaching index – 1,131; Leaching depth – 6,48 mm; R_{pr} increased by 24,98%.	[43]
16	Graphite crystals. Carbon (C) – 79%; O – 20%; Graphene (G) – 6,2 g/dm ³ ; single layer flakes >80%; $d=0,5-5$ mcm	W/C=0,6; CEM I 42,5B; Water; Water dispersion of GO – 0,05 mas. % of cement.	GO is synthesized by the Hammers method. Then a dispersion with a high concentration of GO is obtained by centrifugal method in the form of large flakes.	Yielding point – 3,48 Pa; R_{pr} : for the 14 th day – 25,9 MPa; for 28 th day – 32,2 MPa; Filtration rate – 77 cm ³ /s; Density (ρ) – 1,72 kg/m ³ .	[44]
17	$l=1-2$ nm $a=0,87$ nm	W/C=0,45; Cement;	GO is dispersed in water using a magnetic stirrer for 2 hours at 1000 rpm and an ultrasonic bath at 40 kHz for 3 hours.	SEM, XRF; Dispersion degree; Workability; Calorimetric studies;	[45]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilizing, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
18	Water Dispersion of one-layer GO d=2,7–6,8 mcm l=0,8–1,1 nm	Water dispersion of GO (4 mg/ml) (Graphenea Inc., Cambridge, USA) – 0,02 mas. % of cement. CEM I – 365 kg/m ³ ; Granite crushed stone – 810 kg/m ³ (particles up to 19 mm); GO – 182 g/m ³ (0,05 mas. % of cement); Water – 168 kg/m ³ .	Stirring the components of the mixture at 140 rpm for 15 s, then for 30 s, the stirring speed was increased to 285 rpm and continued for 60 s. Mixing of GO, CEM and water with a hand mixer at 2000 rpm for 5 minutes before adding to the rest of the mixture	R _{pr} =63 MPa; R _{bend} =4,9 MPa. Yielding: in 15 min – 5 mm; in 120 min – 0 mm; Rate of hydration; Elasticity rate; R _{pr} in 7, 14, 28, 56, 84 days; R _{bend} (three-point); Chemical resistance to acidic environments	[46]
19		CEM I – 365 kg/m ³ ; Granite crushed stone – 810 kg/m ³ (particles from 13 to 19 mm); PCS – 0,65 kg/m ³ (solids content); GO – 182 g/m ³ (0,025 mas. % of cement); Water – 168 kg/m ³ .		Yielding; Rate of hydration; Elasticity rate; R _{pr} =47 MPa; R _{bend} (three-point); Chemical resistance to acidic environments	
20		CEM I – 365 kg/m ³ ; Granite crushed stone – 810 kg/m ³ (particles from 13 to 19 mm); PCS – 0,65 kg/m ³ (solids content); GO – 182 g/m ³ (0,05 mas. % of cement); Water – 168 kg/m ³ .		Yielding: in 15 min. – 60 mm; in 120 min. – 25 mm; Rate of hydration; Elasticity rate – 41,97 HPa; R _{pr} =49 MPa; R _{bend} =5,33 MPa; Chemical resistance to acidic environments	
21	Powder of GO: C – 62–65%; O – 35–38%;	W/C=0,45; CEM – 3000 g; GO – 0,04 mas. % of cement	Powder of GO is mixed with deionized water for 3 hours at 1000 rpm, exposed to USP for 3 hours and	SEM, XRF; Yielding: static flow – 62,5 mm;	[47]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
22	d=21,14 nm; l=0,76-0,84 nm; k=1-3. Package thickness in water dispersion (h) – 1-1,2 nm.	W/C=0,3; CEM I 42,5B – 300 g; Dispersion of GO (10 mg/ml) (Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd, China) – 0,05 mas. % of cement; PCS (Sika Building Material Ltd, China) – 1,5 g; Water – 75,15 g.	left for 18 hours. Before mixing it is remixed with CEM and USP for 1 hour	dynamic flow – 120 mm; R _{pr} : in 3 days – 43 MPa; in 14 days – 57,5 MPa; R _{bend} : in 3 days – 5,3 MPa; in 14 days – 6,2 MPa.	[48]
23		W/C=0,35; CEM I 42,5B – 300 g; Dispersion of GO (10 mg/ml) – 0,05 mas. % of cement; PCS – 1,5 g; Water – 90,15 g.		Yielding – 160 mm; SEM, XRF of cement stone; R _{pr} : in 7 days – 61 MPa; in 14 days – 71 MPa; in 28 days – 76 MPa.	
24		W/C=0,4; CEM I 42,5B – 300 g; Dispersion of GO (10 mg/ml) – 0,1 mas. % of cement; PCS – 1,5 g; Water – 90,3 g.		Yielding – 152 mm; SEM, XRF of cement stone; R _{pr} : in 7 days – 52 MPa; in 14 days – 61 MPa; in 28 days – 67 MPa.	

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
25	Powder of GO: d=0,865–16,7 mm; C – 64,61%; O – 16,34%.	Cement – 450 g; Sand CEN – 1350 g Water – 3225 g; PCS – 0,8 mas. % of cement; Powder of OG – 0,03; 0,05; 0,2 mas. % of cement.	Water dispersion of GO is obtained by dispersing the GO powder in water. All components of the mixture are mixed with a mechanical stirrer for 5 min.	Yielding – the spreading diameter decreased by 3,5; 2,8; 3,5% of the standard; SEM, XRF (of interphase transition zone and cement stone); $\rho=2362$; 2361; 2362 kg/m ³ ; R_{pr} : in 3 days – 42; 43; 43 MPa; in 7 days – 51; 51; 50 MPa; in 28 days – 60; 61; 57 MPa; R_{bend} : in 3 days – 6,6; 7,1; 6,6 MPa; in 7 days – 7,2; 7,3; 6,9 MPa; in 28 days – 7,6; 7,9; 7,5 MPa; R_{tens} : in 3 days – 3,1; 3,0; 3,0 MPa; in 7 days – 3,8; 3,6; 3,7 MPa; in 28 days – 4,9; 4,7; 4,5 MPa; Elasticity rate (E): in 7 days – 44,9; 45,2; 41,6 HPa; in 28 days – 47,6; 48,4; 48,6 HPa.	[49]
26	Powder of GO: d=0,865–16,7 mm; C – 64,61%; O – 16,34%.	Cement – 450 g; Sand CEN – 1350 g; Water – 3225 g; PCS – 0,8 mas. % of cement; Water dispersion of GO – 0,03; 0,05; 0,2 mas. % of cement.		Yielding – the spreading diameter decreased by 5,5; 18,9; 60,6% of the standard; $\rho=2348$; 2340; 2282 kg/m ³ ; R_{pr} : in 3 days – 45; 45; 43 MPa; in 7 days – 52; 51; 48 MPa; in 28 days – 58; 59; 56 MPa;	

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
27	Powder of GO: C – 97%; k=1–5 layers; l=1,0–1,77 nm; Specific area of GO – 300–450 m ² /g.	W/C=0,5; CEM I 42,5H – 500 g; GO – 0,5; 1,5 g; Water – 250 g.	Dispersion of GO powder in water with USP 300 sec. Slow mixing with cements 150 s, stop for 15 s, rapid mixing for 150 s	R _{bend} : in 3 days – 7,2; 6,6; 6,9 MPa; in 7 days – 7,4; 7,3; 7,5 MPa; in 28 days – 6,8; 7,9; 7,7 MPa; R _{tens} : in 3 days – 3,4; 3,4; 3,8 MPa; in 7 days – 3,9; 3,9; 4,1 MPa; in 28 days – 4,7; 4,5; 5,0 MPa; E: in 7 days – 42,7; 43,7; 41,6 HPa; in 28 days – 43,6; 41,6; 42,5 HPa. Isothermal calorimetry Chemical shrinkage of the sample of GO – 0,3%; less than the sample of GO – 0,1%.	[50]
28	Graphite oxide	W/C=0,4; CEM I (TegeganCement, Iran) – 146,63 g; Sand – 439,88 g; Water dispersion of GO – 2,93 g (2 mas. % of cement); Water – 59,82 g; PCS – 0,73 g.	GO is synthesized by exfoliation of graphite oxide. GO is dispersed in water containing PCS, USP for 40 min (amplitude 50%, frequency 20 Hz, power 500 W, titanium alloy probe width 13 mm and constant applied energy 1900 J / min). Dispersion mixed with cement with a rotary mixer equipped with a flat mixer for 30 s, mixed for another 3,5 min	SEM, XRF; R _{tens} =2,26 MPa (the increase by 24.7% from the standard)	[51]
29	Graphite	W/C=0,6; CEM I 42,5B; Water; Sand; Water dispersion of GO	GO is synthesized by a modified Hammers method. Dispersion of GO in deionized water, USP for 3 hours until a homogeneous solution is obtained. Water dispersion of GO is mixed with CEM and sand is added	SEM, XRF GO.	[52]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
30	Solution of GO (Graphenea) d=1 nm	W/C=0,4; CEM I; GO=0,03; 0,04%.	Dispersion of GO in water at a concentration of 4 mg / ml USP for 5 minutes, in an ice bath. Mixing with a high speed shear mixer at 4000 rpm, with addition of CEM 12000 rpm for 30 sec. Formation and Vibration.	Elemental analysis of GO (carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, oxygen); Chemical composition of cement; SEM, XRF; Workability; Isothermal calorimetry; R _{pr} : in 3 days – 52; 65 MPa; in 7 days – 64; 72 MPa; in 28 days – 83; 89 MPa.	[53]
31	Dispersion of colloidal GO (Graphenea, Spain), concentration of 4 mg/ml; C/O=1,1	Cement; Dispersion of GO – 0,02; 0,04%; Water	USP diluted with water in an ice bath using an ultrasonic horn with a cylindrical tip with a 19 mm diameter end cap, operating at an input power of 150 W. Mixing with a high speed shear mixer at 4000 rpm, with addition of CEM 12000 rpm for 30 sec. Formation and Vibration	Elemental analysis of GO (carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, oxygen); Chemical composition of cement; SEM, XRF; Rate of hydration; Rate of dispersion; Water absorption – 14,338; 14,332 mm; R _{tens} =5,9; 6,8 MPa.	[1]
32	Water dispersion of GO (Graphenea, Spain), concentration of 4 mg/ml. C/O=1,1 d=0,85 nm.	CEM; W/C=0,4; GO=0,02; 0,04 mas. % of cement	Sonication of diluted GO solution for 5 min. Mixing with a high speed shear mixer at 4000 rpm, with addition of CEM 12000 rpm for 30 sec. Formation and Vibration	SEM, XRF of GO nanosheets and cement test with added GO; The rate of hydration; Specific electrical resistance of cement pastes containing GO; R _{bend} =8; 11 MPa.	[54]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
33	Graphite powder (Alfa-Aesar, 200)	W/C=0,2; Bonding agent: Cement – 0,18 mas. %; SF – 0,02 mas. %; Ash – 0,8 mas. %; Sand – 0,2 mas. %; PVA-fiber – 2 vol. %; Dispersion of GO – 0,05; 0,08; 0,12 mas. %; PCS – 0,2 mas. %.	GO is obtained by a modified Hammers method. Concentration of GO solution - 1.0, 1.5 and 2.0 mg / ml. Stirring solid components at low speed for 1 min. GO is mixed with water and PCS and then added to the solids at high speed for 5 min until the desired flow is achieved. PVA fibers are added and mixed at low speed for 3 min.	SEM, XRF GO and GO-PVA composite fiber; Investigation of the carbon status of a mixture modified with GO; $R_{pt}=23$; 26; 24 MPa; $R_{tens}=4,38$; 4,82; 5,50 MPa; $R_{bend}=14,49$; 15,80; 14,86 MPa.	[55]
34	Dispersion of GO with concentration of 4 mg/ml (Graphenea, Spain)	CEM I 52,5B (Green Island, Hongkong); SF (Microsilica 920U) – 10 mas. %; Dispersion of GO – 0,05 mas. %; PCS (ADVA 189) with concentration of 28–30 mas. %.	Stabilization of GO with PCS USP. Dispersion of GO+PCS mixed with CEM	SEM, XRF GO and particle size distribution; Concentration of Ca^{2+} (by comparing Ca^{2+} in two dispersions (GO + PCS + CEM + Water) and (GO + CEM + Water)); Zeta potential; $R_{bend}=13,8$ MPa; $R_{bend}=10,2$ MPa.	[56]
35			GO ultrasonic treatment Mixing GO with CEM and PCS		
36	Graphite powder (Alfa-Aesar, 200)	W/C=0,35; CEM I 52,5H (Green Island, Hongkong) – 5 kg; PCS (ADVA 189) – 0,02 mas. %; Dispersion of GO – 0,14 mas. %.	GO is obtained by a modified Hammers method. Solution of GO with concentration of 4 mg / ml, PCS, 1 g of cement, USP is mixed in water (750 W for 15 minutes). A stable suspension of GO + PCS is obtained. Suspension of GO + PCS is mixed with CEM in a magnetic stirrer at high speed for 8 minutes. Formation is followed by 30-second vibration	SEM, XRF GO and grain size composition; Concentration of Ca^{2+} in suspension – 102,5 10 ⁻⁶ ; Zeta potential; Specific electrical resistance $R_{pt}=27,3$ MPa; $R_{bend}=14,5$ MPa.	[57]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
37	Graphite powder (Alfa-Aesar, 200)	W/C=0,38; CEM I 52,5H (Green Island, Hongkong) – 1 kg; PCS (ADVA 109) – 0,045 mas. %; Dispersion of hybrid of GO – 1 vol. %.	GO is obtained by a modified Hammers method. The current volume of PCS is diluted 100-fold. Creation of GO-carbon fiber hybrid by mixing GO solution (4 mg / ml) and carbon fiber in 100 ml of water using a 275 W USP with an amplitude of 30% for 10 minutes. The resulting suspension is mixed with PCS and diluted 200 times. Hybrid suspensions are mixed with CEM at high speed for 5 minutes + another 5 min before Formation	Surface wettability of GO hybrid + carbon fiber; Elemental composition of hybrid GO + carbon fiber; SEM, XRF; Roughness; R _{pr} =37,2 MPa; R _{bend} =16,5 MPa. R _{pr} =40,3 MPa; R _{bend} =18,2 MPa.	[58]
38		W/C=0,38; CEM I 52,5H (Green Island, Hongkong) – 1 kg; PCS – 0,047 mas. %; Dispersion of hybrid of GO – vol. %; Solution of GO – 0,05 mas. %.			
39	Dispersion of GO 4 mg/ml c pH=7,0 (Graphenea, Spain); l=1,128 nm; C/O=3; k=1–2 layers.	W/C=0,48; CEM I 52,5H (Green Island, Hongkong) – 1 kg; SF (Microsilica 920U, Norway) – 10 mas. % Cements; Dispersion of GO – 0,05 mas. % of cement	Dispersion of GO is diluted with deionized water to 0.4 mg / ml and then it is mixed with SF, USP with amplitude of 30% for 10 minutes. Solution of GO + SF is mechanically mixed with cement	SEM, XRF; grain size composition SF, GO and GO+SF; Acid rate of GO and SF; Zeta potential; Concentration of Ca ²⁺ .	[59]
40	Graphite powder (Alfa-Aesar, 200)	W/C=0,15; Solution of GO – 0,05; 0,1 mas. %; Cement.	GO is obtained by a modified Hammers method. Dispersed solution of GO is added to cement at high stirring speed for 5 min	Acid rate, SEM and XRF GO; Yielding – 84; 72 mm; Rate of hydration of modified GO paste; Porosity rate; Porosity (P) – 5,1; 12,3%; R _{pr} =42; 37 MPa; R _{bend} =6,2; 4,1 MPa.	[2]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
41	Water Dispersion of GO concentration 4 mg/ml (Graphene, Spain); C/O=1-1,4.	W/C=0,35; CEM I 52,5H (Green Island, Hongkong) – 400 g; Water dispersion of GO – 17,5 (0,02 mas. %); 35 (0,04 mas. %); 70 ml (0,08 mas. %); Water – 122,5; 105; 70 g;	USP of water dispersion of GO at 30% amplitude for 15 minutes before use. Mixing of GO dispersion with CEM at high speed for 8 minutes	SEM, XRF and acid rate of GO; Yielding – 8,4; 7,6; 7,0 mm; Isothermal calorimetry; Chemical shrinkage; GO absorption	[3]
42	Graphite	CEM I 42,5B – 450 g; Sand – 1350 g; Water – 165 g; PCS (content of dry matter 20%) – 0,9 g (by cement mass); Water dispersion of GO – 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05%.	GO is obtained by a modified Hammers method. Concentration of GO - 0.2%.	SEM, XRF; R _{pr} : in 3 days – 41,23; 48,33; 53,32; 56,42; 58,45 MPa in 28 days – 67,24; 75,66; 82,36; 84,35; 87,69 MPa; R _{bend} : in 3 days – 8,55; 8,68; 9,61; 7,23; 7,21 MPa; in 28 days – 13,41; 11,75; 14,21; 11,54; 11,51 MPa. R _{tens} : in 3 days – 2,47; 2,48; 2,93; 2,42; 2,41 MPa; in 28 days – 5,63; 6,11; 6,84; 5,23; 5,20 MPa;	[60]
43	Water dispersion of GO with concentration of 4 mg/ml (Graphene, Spain)	CEM – 900 g; Washed sand (Sibelco Australia and New Zealand Materials) – 2700 g; Water reducing additive of HWR type;	Deionized water was mechanically mixed with GO for 2 min. Mechanical mixing of dry contents, then addition of GO solution and mixing for 3 and 2 min at high and medium speed, respectively. The fresh mixture is molded and compacted	Porosity rate; Water absorption; P=14,8; 14,4 13,2%.	[61]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
44	Graphite (Cindao, China): d=44 nm; l=1 nm.	Water dispersion of GO – 90; 270; 540 mg (0,01; 0,03; 0,06 mas. % of cement); Water – 310 ml (deionized – 287,5; 242,5; 175 ml; Water in the content of dispersion of GO – 22,5; 67,5; 135 ml). W/C=0,5; CEM I; Dispersion of GO – 0,05 mas. % of cement.	GO is obtained by a modified Hammers method. GO and cement are mixed with a hand mixer at 2000 rpm for 5 minutes. Then the mixture is molded and subjected to vibration for 15–30 s on a vibrating table.	SEM, XRF; $\rho=1787\pm 35 \text{ kg/m}^3$ R _{pr} : in 7 days – 38,8±1,8 MPa; in 28 days – 52,5±1,8 MPa; R _{bend} =7,0±0,2 MPa (in 7 days); Yielding.	[4]
45	Graphite Oxide (GO) Powder (Sixth Element Ltd) d=1,12 nm l=1 nm C/O=2,29.	W/C=0,4; CEM I 42,5B; Powder of GO – 0,02; 0,04; 0,06 mas. % of cement;	Dispersion of GO (4 mg / ml) is prepared by dispersing GO powder in USP water for 2 hours. GO dispersion is added to cement and water	Chemical and grain and size composition; Rheology; SEM, XRF; Yielding – 98; 94; 82 mm; R _p =43,12; 45,20; 44,14 MPa;	[62]
46		W/C=0,4; CEM I 42,5B; GO+SF: GO+SF+3-aminopropyltrimethoxysilane (APS); GO – 2; 4; 6 mas. % of cement	Dispersion of SF: USP SF in ethanol solution. In 30 minutes, APS is added and kept for 24 hours. The suspension is then washed with ethanol and deionized water. Solution of SF + APS is received. GO is added to the SF + APS dispersion, stirred with a magnetic stirrer. Then they are centrifuged and kept in vacuum desiccators at 60 °C for 24 hours. GO + SF is received. The cement dough is prepared by mixing CEM, water and GO + SF	Yielding – 114; 103; 96 mm; R _p =48,46; 50,97; 51,02 MPa.	

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
47	Dispersion of GO with concentration of 4 mg/ml; d=100–1000 nm; l=0,7 nm.	W/C=0,37; CEM I 42,5H – 300 g; PCS with solid content 50% – 1,5 g; GO – 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05%; Water – 79,5; 72; 64,5; 57; 49,5 ml.		Isothermal calorimetry; SEM, XRF of cement stone; Porosity; Yielding – 187; 201; 92; 81; 70 mm; Apparent viscosity – 1200,7; 2268,8; 5154,4; 12788,4; 19284 MPa·s; Time of initial adhesion – 170; 165; 155; 140; 130 min; Time of final adhesion – 325; 320; 305; 310; 300 min; R _{pr} : in 3 days – 55; 62; 64; 66; 65 MPa; in 7 days – 68; 75; 80; 81; 84 MPa; in 28 days – 81; 83; 87; 90; 92 MPa; R _{bend} : in 3 days – 5; 5,5; 6,5; 7,0; 7,2 MPa; in 7 days – 7,5; 7,6; 7,7; 8,2; 8,8 MPa; in 28 days – 8,8; 11,1; 10,8; 12,3; 12,5 MPa.	[5]
48	Graphite plates	W/C=0,4; GO/MWCNT=0,5; CEM I 42,5H; MWCNT with outer diameter 30–50 nm – 0,02; 0,04; 0,08 mas. % of cement; Dispersion of GO – 0,01; 0,02; 0,04 mas. % of cement.	GO is obtained by a modified Hammers method. USP dispersion of GO (100 ml) 420 W lasts for 30 min. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), USP 300 W are added to GO dispersion for 30 min. Water and dispersion of GO + MWCNT are added to CEM	Dispersion rate; Zeta potential; SEM и XRF GO+MWCNT; R _{bend} = –; 13,1; – MPa (in 28 days); R _{pr} : in 3 days – 58; 55; 53 MPa; in 7 days – 61; 65; 42 MPa; in 28 days – 82; 87; 52 MPa.	[63]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
49		W/C=0,4; GO/MWCNT=0,5; CEM I 42,5H; PCS – 0,5 mas. % of cement; MWCNT with outer diameter 30–50 nm – 0,02; 0,04; 0,08 mas. % of cement; Dispersion of GO – 0,01; 0,02; 0,04 mas. % of cement.	Water, PCS and GO + MWCNT dispersion are added to CEM	R _{pr} : in 3 days – 55; 49; 50 MPa; in 7 days – 66; 74; 56 MPa; in 28 days – 94; 103; 78 MPa.	
50	Powder of GO	W/C=0,42; CEM III – 1356; 1355; 1353 kg/m ³ ; Deionized water – 569; 569 kg/m ³ ; GO – 0,57; 1,99 kg/m ³ ; PCS (mass solid content 23%) – 2,28; 7,96; 15,92 kg/m ³ .	Dispersion of GO in deionized water with PCS with USP at 42 kHz. Treatment time - in 8 minute intervals, with 1 minute stops at the beginning of each interval, up to 64 minutes. Addition of CEM to GO + PCS dispersion with hand stirring for 30 seconds. Stirring at high speed for 1 min, stop for 30 seconds, then remixing at high speed for 2 min.	SEM, XRF sheets of GO; Dispersion degree GO; Yielding – 330; 380 mm; Yielding point – 2,4; 1,0 Pa; Rheology; Isothermal calorimetry; R _{pr} : in 1 days – 16; 10 MPa; in 3 days – 29; 31 MPa; in 7 days – 40; 42 MPa.	[64]
51	Graphite plates (Sigma – Aldrich)	W/C=0,5; CEM I 42,5B; PCS – 3,6 mas. %; PCS/CEM=1,8%; Concentration of graphene in water was 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 g/l.	First, the PCS is dissolved in deionized water at 95 °C in a magnetic stirrer. Graphite flakes (5% by weight) are added to the solution and mixed with high shear at 21,000 rpm. Solution is stirred for 30 min until a dispersion of graphene and graphite is formed. Centrifugation of the dispersion at 10,000 rpm for 30 minutes to remove large graphite and graphene particles and obtain pure graphene dispersion is performed. Mixing of cement and dispersion of graphene + PCS	–	[65]

Table continuation

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
2. Reduced graphene oxide (RGO)					
52	l=1,2-1,4 nm	W/C=0,5; PCS/RGO=0,5; CEM/Sand =1/3; CEM I 42,5H; PCS (solid content) (Sobute New Materials Co., Ltd, China) – 40 mas. %; Sand; Powder of RGO (The Sixth Element, China) – 1,2 mas. % of cement.	In Solution of PCS 0.02 mg / ml (100 ml) 4 mg of RGO particles are added. The mixtures are mechanically stirred and sonicated for 60 min in an ice bath. The dispersion, deionized water and CEM are combined, stirred for 5 min, sand is added. Vibrated for 5 min	SEM, XRF; Dispersion degree of RGO; Isothermal calorimetry; Thermal conductivity - 1.115 W / (m·c); R _{pr} - in 3 days increased by 6.5%; R _{bend} - in 3 days increased by 7.8%.	[66]
53	GO nanosheets: d=1 mcm; Package thickness in water dispersion (h) – 1 nm.	CEM; River sand (not more than 2 mm); RGO – 0,1%; PCS.	RGO is obtained from nanosheets of GO in a solution of an oxygen reducing agent (hydrazine) with a mass fraction of 0.2% (by weight of GO) and a recovery time of 15 minutes.	SEM, XRF; Chemical analysis; Zeta potential; X-ray structural analysis; Dispersion and adhesion properties between RGO sheets on the surface of the cement slurry; Contact angle (CA); Thermal decomposition of RGO; R _{pr} = 55 MPa; R _{bend} - 45.0% increase over usual cement slurry.	[67]
54	Powder of RGO: l=1 nm; a=0,36 nm.	W/C=0,45; Cement; Powder of RGO; PCS Plastol 6400 (Euclid Canada) – 0,04% mas.; Water – 1490 ml.	Powder of RGO is dispersed in 10 ml of deionized water in a fume chamber. Water and PCS are added to the deionized RGO mixture, stirred for 3 hours at 1000 rpm, USP for 3 hours.	SEM, XRF; Isothermal calorimetry; Workability; R _{pr} =65 MPa; R _{bend} = 6,0 MPa.	[45]

End of the table

№ п/п	Properties of CNM	Concrete composition/ Component ratio	Method of stabilization, introduction and distribution of CNM in concrete mix	Controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete	Reference to the source
55	C – 77–87%; O – 13–22%; d=15,13–15,95 nm; l=0,35–0,36 nm; k=1–3; h=125–175 nm.	W/C=0,45; CEM – 3000 g; RGO – 0,16 mas. % of cement	The dispersion is poured into a bowl and pre-mixed at 140 rpm for 15 s. Then cement is added and mixed for 30 s, the stirring speed is increased to 285 rpm for 60 s The graphene materials are mixed with deionized water for 3 hours at 1000 rpm, USP 3 hours and are left for 18 hours. The dispersion is stirred for 1 hour, USP 1 hour before mixing with cement.	SEM, XRF; Yielding: Static flow – 72,5 mm; Dynamic flow – 124 mm; R _{pri} : in 3 days – 35 MPa in 14 days – 62 MPa; R _{bend} : in 3 days – 4,4 MPa; in 14 days – 5,2 MPa.	[47]
56	Natural graphite: C – 99,9%; d=200–300 nm.	Cement; RGO – 0,4–0,5 g; Deionized water – 150 ml.	RGO is obtained by the modified Hammers method and dried for 6 h at 50–60 ° C. Powder of RGO is mixed with deionized water and subjected to USP for 15 min (frequency 20.4 kHz, power 0.1 to 1 W / cm ³). The resulting water dispersion of GO is centrifuged (6000 rpm, 10 min) to isolate the final product, which is then dried at 70 ° C for 6 hours.	Chemical composition; SEM, XRF.	[70]
57	Nanosheets of GO	CEM; River sand (to 2 mm); RGO – 0,2 mas. % of cement; PCS.	RGO is obtained from nanosheets of GO in a solution of an oxygen reducing agent (hydrazine) with a mass fraction of 0.2% (by weight of GO) and a recovery time of 15 minutes. USP 4 hours.	Particle size of RGO; SEM, XRF; R _{pri} : in 7 days – 39,9 MPa; in 28 days – 58,6 MPa; R _{tens} : in 7 days – 5,7 MPa; in 28 days – 6,7 MPa.	[71]

Исследования физико-механических свойств неразрывно связаны с изучением дисперсии и формы ОГ [31, 35, 36].

Некоторые авторы посвящают свои работы еще одной проблеме, ограничивающей дальнейшее применение оксида графена, – вопросу диспергирования наноллистов ОГ в щелочной цементной матрице и способам влияния на этот процесс [88]. Многочисленные исследования [1, 3–5, 55] направлены на изучение удобоукладываемости бетона, снижение подвижности цементного теста и увеличение его вязкости за счет введения ОГ.

Проблема долговечности бетона и влияния на нее ОГ [19, 89, 90] изучена недостаточно. Она охватывает широкий круг вопросов, включая коррозию арматуры, вызванную хлоридом или карбонизацией, циклы замораживания-оттаивания, реакцию щелочных заполнителей и прочее. По мнению ряда авторов, ОГ также может обеспечивать повышение коррозионной стойкости модифицированного бетона [91].

В качестве исходного углеродного наноматериала в изученных работах применялись: наноллисты ОГ и ВОГ в виде порошка или водной дисперсии, графит или оксид графита, из которых различными методами синтезировали Г, ОГ или ВОГ.

В качестве вяжущего наиболее часто применяется портландцемент I типа класса 52,5 и 42,5 нормально- и быстротвердеющий. Это связано с тем, что применение добавок типа ОГ, влияющих на процессы структурообразования цементной матрицы на нано- и микроуровне, является максимально сложным, дорогостоящим и прецизионным методом, применение которого на данном этапе технологических возможностей является неоправданным при получении низкомарочных и рядовых бетонов.

Из-за сложности распределения ОГ в цементной матрице путем диспергирования раствора наноллистов оксида графена или иных механических воздействий в бетонную смесь вводятся различные добавки: органические (пластификаторы (ПАВ) [5, 37–39, 43, 46, 48, 49, 51, 55–58, 60, 63, 68, 71, 88, 92, 93]), благодаря которым достигается наилучшая стабилизация дисперсии ОГ, и неорганические (микрокремнезем (МК) [38, 55, 56, 59, 62, 94, 96], зола [55, 96], фибра [38, 55, 58] и т.д.), способствующие лучшему распределению ОГ в бетонной смеси благодаря различным физико-механическим процессам, происходящим в смеси.

Методы диспергирования, обеспечивающие разделение ОГ на слои и стабилизацию дисперсий УНМ и способствующие равномерному распределению ОГ при введении в бетонную смесь (рис. 8), условно можно разделить на сухое диспергирование (твердая форма ОГ – порошок) и в жидкой среде (жидкая форма ОГ – дисперсия). В свою очередь диспергирование в водной среде подразделяется на методы, предусматривающие механическое смешивание (МС), УЗО или комбинацию МС и УЗО.

Несмотря на то что ОГ по сравнению с другими формами графенпроизводных наноматериалов лучше дис-

Some authors devote their work to another problem that limits the further use of graphene oxide – the issue of dispersion of GO nanosheets in an alkaline cement matrix and the ways of influencing this process [88]. Numerous studies [1, 3–5, 55] are aimed at the study of the concrete placeability, reducing the mobility of cement paste and increasing its viscosity due to the introduction of GO.

The problem of concrete durability and the effect of GO on it [19, 89, 90] has not been studied enough. It covers a wide range of topics, including chloride or carbonation corrosion of reinforcement, freeze-thaw cycles, alkaline aggregate reactions etc. According to some authors, GO can also provide the increase in the corrosion resistance of modified concrete [91].

As the initial carbon nanomaterial in the analyzed studies, the following were used: GO and rGO nanosheets in the form of a powder or water dispersion, graphite or graphite oxide, from which G, GO, or rGO were synthesized by various methods.

The most commonly used binder is I Portland cement type of class 52.5 and 42.5 normal and fast-setting one. This is due to the fact that the use of additives such as GO, affecting the processes of structure formation of the cement matrix at the nano- and micro-level, is the most complicated, expensive and precise method, the use of which at this stage of technological capabilities is unjustified when obtaining low-grade and ordinary concretes.

Due to the complex nature of the distribution of GO in the cement matrix by dispersing a solution of graphene oxide nanosheets or other mechanical influences, various additives are introduced into concrete mixture: organic (plasticizers (surfactants) [5, 37–39, 43, 46, 48, 49, 51, 55–58, 60, 63, 68, 71, 88, 92, 93]), due to which the best stabilization of the dispersion of GO is obtained and inorganic (silica fume (SF) [38, 55, 56, 59, 62, 94, 95], ash [55, 96], fiber [38, 55, 58], etc.), contributing to a better distribution of GO in the concrete mix due to various physical and mechanical processes occurring in the mixture.

The methods of dispersion that ensure separation of GO into layers and stabilize dispersions of CNM and promote uniform distribution of GO when introduced into a concrete mixture (Fig. 8), can be conditionally divided into dry dispersion (solid form of GO – powder) and in a liquid medium (liquid form of GO – dispersion). In turn, dispersion in water medium is subdivided into methods involving mechanical mixing (MM), USP, or a combination of MM and USP.

Despite the fact that GO, in comparison with other forms of graphene-based nanomaterials, is better dispersed in water medium due to electrostatic repulsion and hydrophilicity [1–4, 41–43, 45–48, 50–59, 61–65], its distribution in cement-based materials also turned out to be a difficult problem [73]. Due to the high concentration of alkaline ions (Ca^{2+} , Na^+ , K^+) in the solution of fresh cement pastes, the repulsion between GO nanosheets is decreased [97–99]. In addition, high hydrophobic nature of some graphene derivatives further complicates their dispersion in water. As a result,

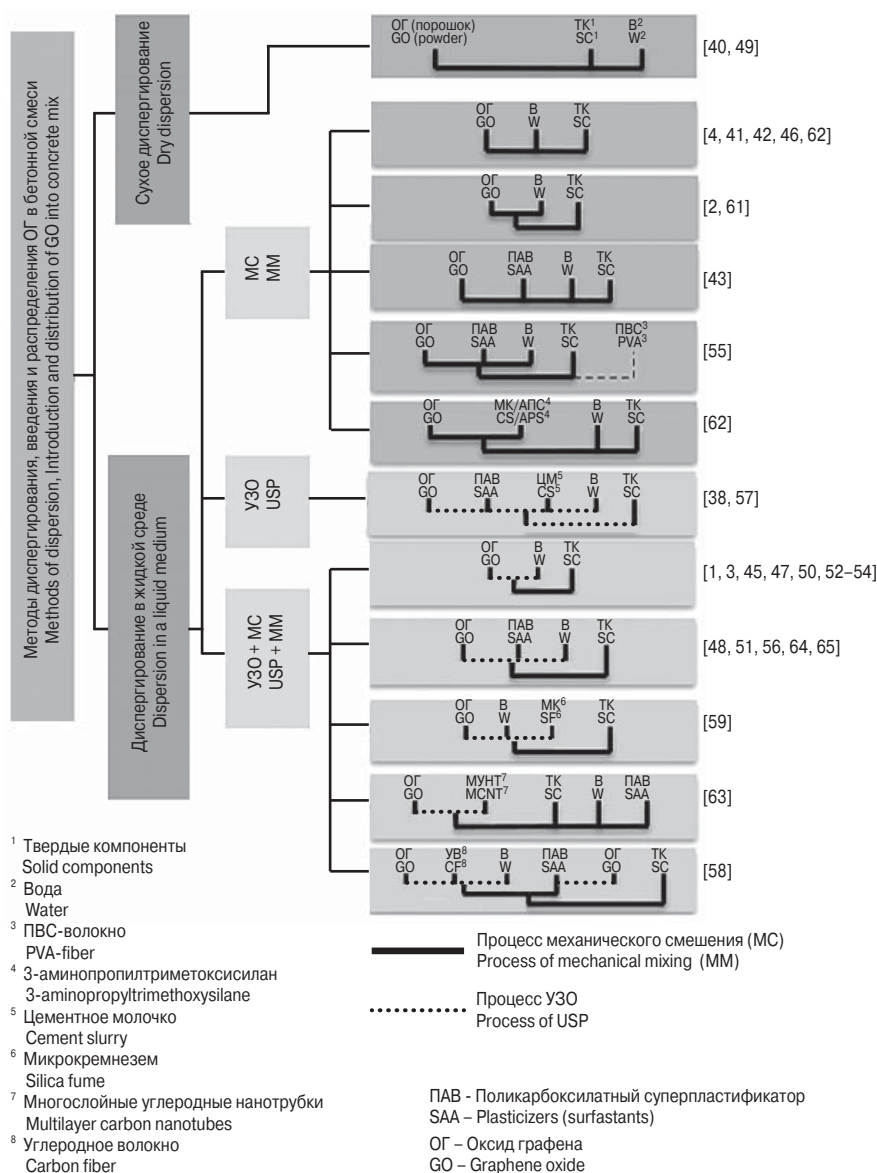


Рис. 8. Методы диспергирования, введения и распределения ОГ в бетонной смеси
Fig. 8. Methods of dispersion, introduction and distribution of GO into concrete mix

пергируется в водной среде из-за электростатического отталкивания и гидрофильности [1–4, 41–43, 45–48, 50–59, 61–65], его распределение в материалах на основе цемента также оказалось сложной задачей [73]. Из-за высокой концентрации щелочных ионов (Ca^{2+} , Na^+ , K^+) в растворе свежих цементных паст отталкивание между наночастицами ОГ ослабляется [97–99]. Кроме того, высокая гидрофобность некоторых производных графена еще больше затрудняет их диспергирование в водных средах. В результате графеновые листы проявляют высокую тенденцию к образованию необратимых агрегатов или даже снова сшиваются и образуют графит [73]. Некоторые исследователи улучшают дисперсию ОГ в цементной матрице путем механического или стерического разделения наночастиц.

Одним из эффективных методов диспергирования и распределения ОГ в составе бетонной смеси

graphene sheets show a high tendency to the formation of irreversible agglomerates or even crosslink again and form graphite [73]. Some researchers improve the dispersion of GO in the cement matrix by mechanical or steric separation of nanosheets.

One of the effective methods for the dispersion and distribution of GO in the composition of a concrete mixture is the introduction together with a surfactant. As a result, pre-stabilized in water solution with a surfactant, especially based on polycarboxylate, GO allows achieving the highest strength indicators. However, it is necessary to note that the amount of surfactant for preliminary stabilization of GO must be carefully calculated by the analysis of carbon to oxygen (C/O) ratio in graphene oxide, since the excessive addition of plasticizer not only leads to self-aggregation of graphene oxide particles, but also causes cracking and segregation of concrete [88, 92]. Thus, for example, a surfactant in the amount of 0.03 mas. % of OG can improve the strength of concrete modified with OG up to 67.0% [38].

In order to improve the quality of the distribution of GO in the cement matrix, a method for deposition of nanosheets on dispersed components of a discrete (particles of limited shape) and extended (small transverse dimensions with a considerable length) structure is proposed. Thus, in a number of studies, fibers of various compositions are used: PVA fiber [38, 55], carbon fiber [38, 55], polyethylene (PE) fiber [38], multilayer CNTs [63]. The addition of silica fume (SF) to the water dispersion of aggregated GO leads to precipitation, which may indicate the presence of mutual reactivity of the suspension components, which results in the decrease in the dispersion of GO. This means the irrationality of the use of SF as a stabilizer. Some authors [79, 100–102] talk about the wedging effect of SF for GO, but this statement raises doubts due to the significant difference in the size of the particles of GO and SF.

In order to study the effect of GO on the properties of a composite material and to establish the mechanism of action of CNM, a comprehensive assessment of the properties is carried out through the analysis of:

– Colloidal-chemical properties of GO dispersion: elemental composition, surface wetting power, degree of dispersion and oxidation, absorption, zeta potential, etc;

является введение совместно с ПАВ. Так, предварительно стабилизированный в водном растворе с ПАВ, особенно на основе поликарбоксилата, ОГ позволяет добиваться наибольших показателей прочности. Однако следует отметить, что количество ПАВ для предварительной стабилизации ОГ должно быть тщательно рассчитано путем анализа отношения углерода к кислороду (C/O) в оксиде графена, поскольку чрезмерное добавление пластификатора не только приводит к самоагрегации частиц оксида графена, но и вызывает растрескивание и расслоение бетона [88, 92]. Так, например, ПАВ в количестве 0,03 мас. % ОГ может улучшить прочность бетона, модифицированного ОГ, при изгибе до 67% [38].

Для улучшения качества распределения частиц ОГ в цементной матрице предлагается способ осаждения наночастиц на дисперсные компоненты дисперсионной (частицы ограниченной формы) и протяженной (малые поперечные размеры при значительной длине) структуры. Так, в ряде исследований применяется фибра различного состава: ПВС-волокно [38, 55], углеродное волокно [38, 55], ПЭ-волокно [38], многослойные УНТ [63]. Добавление микрокремнезема (МК) в водную дисперсию агрегированного ОГ приводит к выпадению осадка, что может свидетельствовать о наличии взаимной реакционной активности компонентов суспензии, результатом которой является снижение дисперсности ОГ. Это означает нерациональность использования МК как стабилизатора. Некоторые авторы [79, 100–102] говорят о расклинивающем эффекте МК для ОГ, однако такое утверждение вызывает сомнения ввиду существенной разницы размера частиц ОГ и МК.

Для изучения влияния ОГ на свойства композиционного материала и установления механизма действия УНМ проводят комплексную оценку свойств, анализируя:

- коллоидно-химические свойства дисперсии ОГ: элементарный состав, смачиваемость поверхности, степень диспергируемости и окисления, абсорбция, дзета-потенциал и др.;

- физические и физико-химические свойства цементного теста и растворной смеси: нормальная плотность, сроки схватывания, кинетика и степень гидратации, реологические параметры (подвижность и предел текучести);

- физико-механические характеристики бетона: прочность при сжатии, изгиб и растяжение, водопоглощение, модуль упругости, износостойкость, скорость фильтрации;

- микроструктуру (морфология частиц исходного ОГ и продуктов гидратации, плотность и пористость цементного камня, степень адгезии частиц ОГ к волокнистым компонентам смеси и т. д.), химический и фазовый состав (РФА) как сырьевых компонентов, так и цементного камня;

- коррозионную стойкость бетона (стойкость к кислотным средам, коэффициент и глубина выщелачивания, химическая усадка).

- Physical and physicochemical properties of cement paste and mortar mixture: normal density, setting time, kinetics and degree of hydration, rheological parameters (mobility and yield point);

- Physical and mechanical characteristics of concrete: pressure strength, bending and tensile strength, water absorption, elastic modulus, wear resistance, filtration rate;

- Microstructure (morphology of particles of initial GO and hydration products, density and porosity of cement stone, degree of adhesion of GO particles to fibrous components of the mixture, etc.), chemical and phase composition (XRF) of both raw materials and cement stone;

- Corrosion resistance of concrete (resistance to acidic environments, coefficient and depth of leaching and chemical shrinkage).

There is no consensus on the mechanism of action of GO as a modifying additive in the composition of the cement matrix. Some researchers suggest that GO serves as a seed for crystallization, causing intensification and a higher degree of hydration [37, 39, 91, 103]. Others researchers suppose that OG strengthens the cement matrix by the implementation of a micro-reinforcing function [1, 4, 53, 85, 104–106]. There is also an opinion about the combination of these two mechanisms [4, 33, 103, 107, 108].

The study of the mechanism of OG action is carried out on the basis of the analysis of the microstructural characteristics of the cement stone according to the morphology of the newly formed hydration products and the comparison of microporosity in combination with the assessment of the degree of hydration of the modified cement stone according to isothermal calorimetric and thermo-gravimetric analysis.

The authors show that the addition of GO nanosheets to the cement paste can promote the formation of rod-like crystals [37, 39], as well as their assembly into flower-like flat and bulky clusters at a low dosage of GO and into polyhedral and into lamellar crystals at a high dosage. The formations of drusen-like structures, which differ in the radiate-fibrous growth of crystals from a certain single center, may indicate that GO acts as a seed for crystallization. In addition, the porous structure of the cement paste has an important effect on the growth and morphology of crystals of hydration products. Flower-like crystals easily form in pores and cracks in cement paste, filling them and forming multi-point reticular connections, thereby reducing the total volume and diameter of pores. All types of crystals ultimately tend to form dense and cross-linked structures. All this helps to improve the pressure, bending and tensile strength of the cement.

According to various data presented in the articles, the summary graphs were built (Fig. 9–11).

The indicators of mobility and water-cement ratio of a concrete mixture with a nanomodifying additive of GO (Fig. 9) allow estimating the optimal values for the production of a mixture with a high degree of workability and the maximum possible strength. The optimal range of water-cement ratio is from 0.30 to 0.45.

Единого мнения по механизму действия ОГ как модифицирующей добавки в составе цементной матрицы не существует. Одни исследователи предполагают, что ОГ служит затравкой кристаллизации, вызывая интенсификацию и более высокую степень гидратации [37, 39, 90, 102]. Другие – что ОГ усиливает цементную матрицу на за счет реализации микроармирующей функции [1, 4, 53, 84, 104–106]. Также существует мнение о комбинации этих двух механизмов [4, 33, 104, 107, 108].

Изучение механизма действия ОГ проводят на основе анализа микроструктурных характеристик цементного камня по морфологии новообразованных продуктов гидратации и сравнению микропористости в совокупности с оценкой степени гидратации модифицированного цементного камня по данным изотермической калориметрии и термogravиметрического анализа.

Авторами показано, что добавление наночастиц ОГ к цементному тесту может способствовать образованию стержневидных кристаллов [37, 39], а также их сборке в цветоподобные плоские и объемные кластеры при низкой дозировке ОГ и в многогранные и пластинчатые кристаллы – при высокой. Формирование друзоподобных структур, отличающихся радиально-лучистым ростом кристаллов от некоего единого центра, может свидетельствовать о том, что ОГ выступает в роли затравки кристаллизации. Кроме того, пористая структура цементного теста оказывает важное влияние на рост и морфологию кристаллов продуктов гидратации. Подобные цветку кристаллы легко образуются в порах и трещинах в цементном тесте, заполняя их и образуя многоточечные сетчатые соединения, тем самым уменьшая общий объем и диаметр пор. Все типы кристаллов в конечном итоге имеют тенденцию к образованию плотных и сшитых структур. Все это помогает улучшить прочность цемента при сжатии, изгибе и растяжении.

На основании ряда приведенных в статьях данных были построены сводные графики (рис. 9–11).

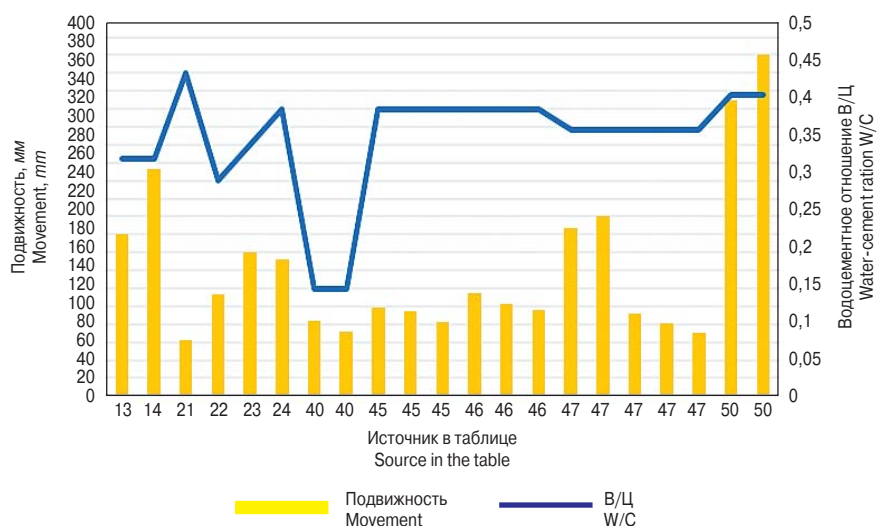


Рис. 9. Показатели подвижности и водоцементного отношения бетонной смеси с наномодифицирующей добавкой ОГ

Fig. 9. Indicators of mobility and water-cement ratio of a concrete mixture with a nanomodifying additive of GO

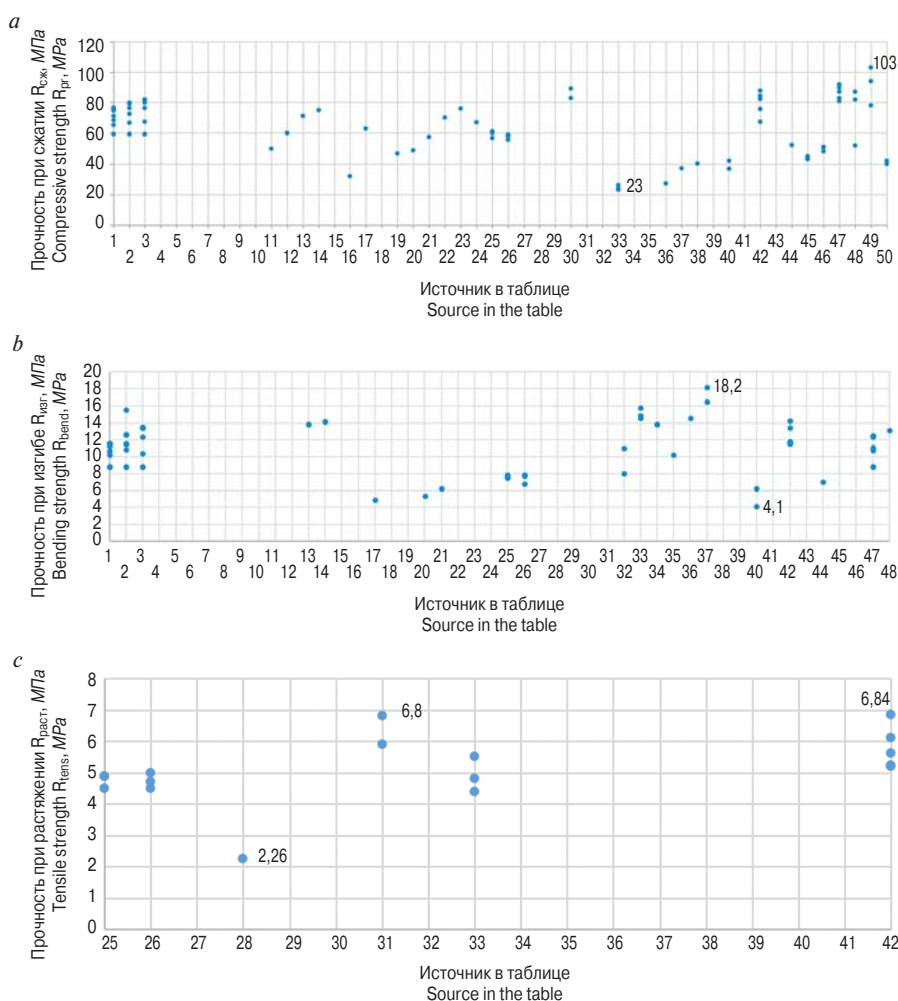


Рис. 10. Прочность образцов бетона, модифицированного ОГ: а – при сжатии; б – при изгибе; с – при растяжении

Fig. 10. Resistance of concrete samples modified with GO: a – pressure; b – bending; c – tensile

Показатели подвижности и водоцементного отношения бетонной смеси с наномодифицирующей добавкой ОГ (рис. 9) позволяют оценить оптимальные значения для изготовления смеси с высокой степенью удобоукладываемости и максимально возможной прочностью. Оптимальный диапазон водоцементного соотношения составляет от 0,3 до 0,45.

Следует отметить, что многие авторы предпочли не разглашать численные результаты исследований, что не позволило получить полную статистическую картину. На основании имеющихся данных

можно сказать, что в зависимости от состава бетона, характеристик ОГ и метода его введения в состав бетонной смеси значения прочности при сжатии колеблются от 23 до 103 МПа (рис. 10, а), прочности при изгибе – от 4,1 до 18,2 МПа (рис. 10, б), прочности при растяжении (рис. 10, с) – от 2,7 до 6,8 МПа. Однако ввиду абсолютного различия составов бетонов данная информация носит весьма условный характер, не позволяя провести адекватную сравнительную оценку и установить закономерности влияния тех или иных компонентов в совокупности с ОГ на полученные результаты.

Ввиду того, что лишь в восьми статьях [38–40, 43, 46–48, 51] приводятся сведения по физико-механическим характеристикам как составов с ОГ, так и контрольных, либо просто указано, на сколько увеличивается тот или иной показатель, сложно делать некие обобщения. Однако по имеющимся данным (рис. 11) можно заключить, что прирост прочности при сжатии при использовании ОГ составляет 15–47%, при изгибе – 48–83%, при растяжении – 24–60%. Весьма высокие значения прироста прочности при изгибе авторами статей объясняются микроармирующим эффектом действия добавки ОГ.

Несмотря на то что применение оксида графена в качестве модифицирующей добавки для цементобетона изучено незначительно, на основе проведенного анализа можно сделать вывод о том, что ОГ является одним из перспективных модифицирующих компонентов для цементных композитов.

Таким образом, введение ОГ в состав бетонной смеси интенсифицирует процесс гидратации цемента, влияет на процессы структурообразования цементной матрицы на нано- и микроуровне, способствует улучшению физико-механических характеристик. Однако его прямое введение в смесь не только не обеспечивает хорошее диспергирование в матрице, но и увеличивает расход и, как следствие, стоимость конечного продукта. Показано, что на эффективность ОГ влияют методы его диспергирования, введения и распределения в бетонной смеси. При этом наилучший результат показывает диспергиро-

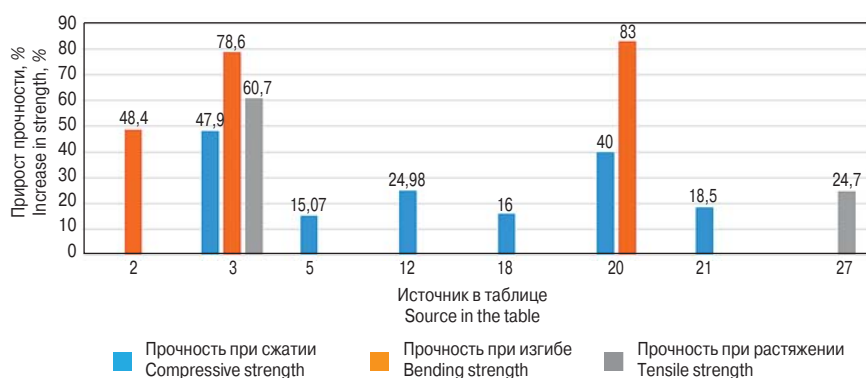


Рис. 11. Прирост прочностей при сжатии, изгибе и растяжении при модифицировании бетонной смеси ОГ

Fig. 11. Increase in pressure, bending and tensile strengths when modifying the concrete mixture with GO

It is necessary to note that many authors preferred not to disclose the numerical results of the studies, which did not allow obtaining a complete statistical situation. According to the available data, it can be said that, depending on the composition of concrete, the characteristics of GO and the method of its introduction into the composition of the concrete mixture, the values of pressure strength range from 23 to 103.0 MPa (Fig. 10, a), bending strength ranges from 4,1 to 18.2 MPa (Fig. 10, b), tensile strength ranges from 2.7 to 6.8 MPa (Fig. 10, c). However, due to the absolute difference in the compositions of concretes, this information is very conditional and does not allow an adequate comparative assessment and establishment of the patterns of the influence of certain components in conjunction with OG on the obtained results.

Due to the fact that only 8 articles [38–40, 43, 46–48, 51] provide information on the physical and mechanical characteristics of both compositions with GO and control ones, or simply indicate how a particular indicator increases, it is difficult to make any general conclusions. However, according to the available data (Fig. 11), it can be concluded that the increase in pressure strength during the use of OG is 15–47%, in bending it is 48–83% and in tension it is 24–60%. The very high values of the increase in bending strength are explained by the authors of the articles by the micro-reinforcing effect of the action of OG additive.

Despite the fact that the use of graphene oxide as a modifying additive for cement concrete is under studied, based on this analysis, it can be concluded that OG is one of the promising modifying components for cement composites.

Thus, the introduction of GO into the composition of the concrete mixture intensifies the process of cement hydration, affects the processes of structure formation of the cement matrix at the nano- and micro- levels and improves physical and mechanical characteristics. However, its direct introduction into the mixture not only does not ensure good dispersion in the matrix, but also increases the consumption and, as a consequence, the cost of the final product. It is shown that the effi-

вание в водной среде с применением УЗО при одно-временной стабилизации ОГ пластифицирующей добавкой в присутствии высокодисперсных добавок различной морфологии. Очевидным преимуществом использования ОГ является его более низкая стоимость по сравнению с другими УНМ, поскольку он синтезируется в больших количествах из недорогих частиц графита.

Заключение

В настоящей статье представлен анализ результатов исследований как российских, так и зарубежных авторов, работающих в направлении изучения оксида графена в качестве наномодифицирующей добавки для цементобетона, методов его диспергирования и введения в цементную матрицу, влияния ОГ на удобоукладываемость, процессы гидратации, структурообразования, механические характеристики и долговечность материала. Накопленный эмпирический материал позволил провести обобщение и структурирование имеющихся данных по таким критериям, как вид УНМ, его свойства как в виде исходного, так и в качестве сырьевого материала для синтеза ОГ; вид вяжущего и функциональных добавок; метод и способ стабилизации, введения и распределения ОГ в бетонной смеси; контролируемые параметры и физико-механические свойства бетона. Проанализированные физико-механические свойства бетонов, разработанных различными научными группами, позволили вывести граничные значения водоцементного отношения и подвижности цементного теста, прочности при сжатии, изгибе и растяжении.

В связи с тем, что тема модифицирования цементобетона оксидом графена все еще остается малоизученной и множество вопросов остаются открытыми, необходимо продолжить исследования в части:

- методов создания стабильной дисперсии ОГ и ее введения в цементную матрицу;
- способов повышения удобоукладываемости бетонной смеси, модифицированной ОГ;
- оценки механизма образования продуктов гидратации цемента и методов управления процессами гидратации;
- закономерностей изменения физико-механических характеристик от вида, методов введения и распределения ОГ, характера взаимодействия с другими модифицирующими добавками;
- оценки долговечности композитов с использованием ОГ.

Список литературы / References

1. Li X., Lu Z., Chuah S., Li W., Liu Y., Duan W.H., Li Z. Effects of graphene oxide aggregates on hydration degree, sorptivity, and tensile splitting strength of cement paste. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. Vol. 100, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.05.002>
2. Lu Z., Hou D., Ma H., Fan T., Li Z. Effects of graphene oxide on the properties and microstructures of the magnesium potassium phosphate cement paste. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 119, pp. 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.060>

ciency of GO is influenced by the methods of its dispersion, introduction and distribution in the concrete mixture. At the same time, the best result is shown by dispersion in water medium with the use of an ultrasonic device, while simultaneously stabilizing GO with a plasticizing additive in the presence of highly dispersed additives of various morphologies. The obvious advantage of the use of GO is its lower cost compared to other CNMs, since it is synthesized in large quantities from inexpensive graphite particles.

Conclusion

This article presents the analysis of the results of studies by both Russian and foreign authors studying graphene oxide as a nanomodifying additive for cement concrete, the methods of its dispersion and introduction into a cement matrix, the effect of GO on workability, hydration processes, structure formation, mechanical characteristics, durability of material etc.

The collected empirical material allowed generalizing and structuring the available data according to such criteria as the type of CNM, its properties both in the form of initial material and as a raw material for the synthesis of GO; type of binder and functional additives; type and method of stabilization, introduction and distribution of GO in concrete mix; controlled parameters and physical and mechanical properties of concrete. The analyzed physical and mechanical properties of concretes, developed by various scientific groups, allowed deriving the boundary values of the water-cement ratio and mobility of cement paste, pressure, bending and tensile strength.

Due to the fact that the topic of modifying cement concrete with graphene oxide is still not studied enough and many questions are open, it is necessary to continue research in the following directions:

- Methods of creating a stable dispersion of exhaust gas and its introduction into the cement matrix;
- Ways to increase the workability of the concrete mixture modified with GO;
- Assessment of the mechanism of formation of cement hydration products and methods of hydration process control;
- Patterns of changes in physical and mechanical characteristics depending on a type, methods of introduction and distribution of GO, the nature of interaction with other modifying additives;
- Assessment of the durability of composites using GO.

3. Lu Z., Li X., Hanif A., Chen B., Parthasarathy P., Yu J., Li Z. Early-age interaction mechanism between the graphene oxide and cement hydrates. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 152, pp. 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.176>
4. Pan Z., He L., Qiu L., Korayem A.H., Li G., Zhu J.W., Collins F., Li D., Duan W.H., Wang M.C. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite. *Cement and Concrete Composites*. 2015. Vol. 58, pp. 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001>
5. Wang Q., Wang J., Lu C., Liu B., Zhang K., Li C. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *New Carbon Materials*. 2015. Vol. 30, pp. 349–356. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60194-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60194-9)
6. Rafat Siddique, Ankur Mehta. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 50, pp. 116–129. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019>
7. Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff. Graphene-based composite materials. *Nature*. 2006. Vol. 442, pp. 282–286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>
8. Andy Nieto, Ankita Bisht, Debrupa Lahiri, Cheng Zhang, Arvind Agarwal. Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review. *International Materials Reviews*. 2017. Vol. 62. Iss. 5, pp. 241–302. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1219481>
9. Monica J. Hanus, Andrew T. Harris. Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*. 2013. Vol. 58. Iss. 7, pp. 1056–1102. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.001>
10. Chiu-wing Lam, John T. James, Richard McCluskey, Sivaram Arepalli, Robert L. Hunter. A Review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks. *Critical Reviews in Toxicology*. 2006. Vol. 36. Iss. 3, pp. 189–217. <https://doi.org/10.1080/10408440600570233>
11. Porwal H., Grasso S., Reece M.J. Review of graphene-ceramic matrix composites. *Advances in Applied Ceramics Structural, Functional and Bioceramics*. 2013. Vol. 112. Iss. 8, pp. 443–454. <https://doi.org/10.1179/174367613X13764308970581>
12. Owen C. Compton SonBinh T. Nguyen. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Nano – Micro Small*. 2010. Vol. 6, pp. 711–723. <https://doi.org/10.1002/smll.200901934>
13. Wencai Ren, Hui-Ming Cheng. The global growth of graphene. *Nature Nanotechnology*. 2014. Vol. 9, pp. 726–730. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.229>
14. Elham Abbasi, Abolfazl Akbarzadeh, Mohammad Kouhi, Morteza Milani. Graphene: Synthesis, bio-applications, and properties. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*. 2016. Vol. 44. Iss. 1, pp. 150–156. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.927880>
15. Samuel Chuah, Zhu Pan, Jay G. Sanjayan, Chien Ming Wang, Wen Hui Duan. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 73. Iss. 30, pp. 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040>
16. Chaoliang Tan, Xiehong Cao, Xue-Jun Wu, Qiyuan He, Jian Yang, Xiao Zhang, Junze Chen, Wei Zhao, Shikui Han, Gwang-Hyeon Nam, Melinda Sindoro, Hua Zhang. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. Iss. 9, pp. 6225–6331. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00558>
17. Li Zhao, Xinli Guo, Yuanyuan Liu, Chuang Ge, Zhongtao Chen, Liping Guo, Xin Shu, Jiaping Liu. Investigation of dispersion behavior of GO modified by different water reducing agents in cement pore solution. *Carbon*. 2018. Vol. 127, pp. 255–269. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.016>
18. Chen Z, Zhou X, Wang X, Guo P. Mechanical behavior of multilayer GO carbon-fiber cement composites. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 159, pp. 5–12. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.094>
19. Shenghua Lv STJL. Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness. *CrystEngComm*. 2014. Vol. 16, pp. 8508–8516.
20. Yuan Gao, Hong Wen Jing, Shu Jian Chen, Ming Rui Du, Wei Qiang Chen, Wen Hui Duan. Influence of ultrasonication on the dispersion and enhancing effect of graphene oxide-carbon nanotube hybrid nano-reinforcement in cementitious composite. *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 164, pp. 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.066>
21. Dan Li, Marc B. Müller, Scott Gilje, Richard B. Kaner, Gordon G. Wallace. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*. 2008. Vol. 3, pp. 101–105. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>
22. Yonathan Reches. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 175. Iss. 30, pp. 483–495. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214>
23. Florence Sanchez, Konstantin Sobolev. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24. Iss. 11, pp. 2060–2071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>
24. Maria S. Konsta-Gdoutos, Panagiotis A. Danoglidis, Maria G. Falara, Stephanos F. Nitodas. Fresh and mechanical properties, and strain sensing of nano-modified cement mortars: The effects of MWCNT aspect ratio, density and functionalization. *Cement and Concrete Composites*. 2017. Vol. 82, pp. 137–151. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.05.004>
25. Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff. Graphene-based polymer

- nanocomposites. *Polymer*. 2010. Vol. 52. Iss. 1, pp. 5–25. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>
26. Tapas Kuila, Saswata Bose, Chang Eui Hong, Md Elias Uddin, Partha Khanra, Nam Hoon Kim, Joong Hee Lee. Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method. *Carbon*. 2010. Vol. 49. Iss. 3, pp. 1033–1037. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.031>
27. Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, Rodney S. Ruoff. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*. 2010. Vol. 22. Iss. 46, pp. 5226–5226. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
28. Qiu L, Yang X, Gou X, Yang W, Ma Z, Wallace G.G., et al. Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives. *Chemistry – A European Journal*. 2010. Vol. 16 (35), pp. 10653–10658.
29. Lv S.H., et al., Effects of graphene oxide on fluidity of cement paste and structure and properties of hardened cement paste. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*. 2015. Vol. 46(4), pp. 4051–4056. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2015.04.010
30. Lv S.H., et al., Study on reinforcing and toughening of graphene oxide to cement-based composites. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*. 2013. Vol. 44 (15), pp. 2227–2231. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2013.15.021
31. Jianlin Luo, Shuaichao Chen, Qiuyi Li, Chao Liu, Song Gao, Jigang Zhang and Junbing Guo. Influence of graphene oxide on the mechanical properties, fracture toughness, and microhardness of recycled concrete. *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. Iss. 3, p. 325. <https://doi.org/10.3390/nano9030325>
32. Xu. Y, Zeng J., Chen W., Jin R., Li B., Pan. Z. A holistic review of cement composites reinforced with graphene oxide. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 171, pp. 291–302. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.147>
33. Shenghua Lv, Yujuan Ma, Chaochao Qiu, Ting Sun, Jingjing Liu, Qingfang Zhou. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>
34. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007. Vol. 6, pp. 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
35. Zhou C, Li F, Hu J, Ren M, Wei J, Yu Q. Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 134, pp. 336–345. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.147>
36. Zeyu Lu, Dongshuai Hou, Lingshi Meng, Guoxing Sun, Cong Lu, Zongjin Li Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/carbon nanotubes composites with enhanced mechanical properties. *RSC Advances*. 2015, pp. 100598–100605.
37. Lv S, Liu J, Sun T, Ma Y, Zhou Q. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 64, pp. 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.061>
38. Lingchao Lu. Piqi Zhao. Zeyu Lu. A short discussion on how to effectively use graphene oxide to reinforce cementitious composites. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 189, pp. 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.170>
39. Lv S., Ma Y., Qiu C., Sun T., Liu J., Zhou Q., Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>
40. Guojian Jing, Jiaming Wu, Tianyu Lei. From graphene oxide to reduced graphene oxide: Enhanced hydration and compressive strength of cement composites. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 248. 118699. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118699>
41. Sam Ghazizadeh, Philippe Duffour, Neal T. Skipper, Yun Bai. Understanding the behaviour of graphene oxide in Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 111, pp. 169–182. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.016>
42. Min Wang, Hao Yao. Comparison study on the adsorption behavior of chemically functionalized graphene oxide and graphene oxide on cement. *Materials*. 2020. Vol. 13 (15). 3274. <https://doi.org/10.3390/ma13153274>
43. Wu-Jian Long, Tao-Hua Ye, Li-Xiao Li, Gan-Lin Feng. Electrochemical characterization and inhibiting mechanism on calcium leaching of graphene oxide reinforced cement composites. *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9 (2). 288. <https://doi.org/10.3390/nano9020288>
44. Aleksandra Jamrozik, R. Wiśniowski, Stanislaw Stryczek. Effect of graphene oxide on properties of cement slurries. *Cement, Wapno, Beton*. 2018. Vol. 1, pp. 59–66.
45. Tanvir S. Qureshi, Daman K. Panesar. Impact of graphene oxide and highly reduced graphene oxide on cement based composites. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 20, pp. 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.176>
46. Arash Radman, Nazanin Joorabchi. Property assessment of concretes with graphene oxide mixed cement. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 652. 012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/652/1/012043>
47. Tanvir Qureshi, Daman K Panesar. A comparison of graphene oxide, reduced graphene oxide and pure graphene: early age properties of cement composites. *Conference: 2nd RILEM Spring Convention & International Conference on Sustainable Materials, Systems and Structures. (SMSS2019)*.
48. Yuxia Suo, Rongxin Guo, Haiting Xia, Yang Yang, Feng Yan, and Qianmin Ma. Study on modification mechanism of workability and mechanical properties

- for graphene oxide-reinforced cement composite. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2020. Vol. 10, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1177/1847980420912601>
49. Henrik Eeg Kjaernsmo, Samdar Kakay, Kjell T Fossa, John Gronli. The Effect of Graphene Oxide on Cement Mortar. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 362 (1). 012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/362/1/012012>
50. Yidong Xu. The role of graphene oxide on the hydration process and chemical shrinkage of cement composites. *Ceramics Silikaty*. 2020. Vol. 64 (3), pp. 1–3. <https://doi.org/10.13168/cs.2020.0020>
51. Babak, F., Abolfazl H., Alimorad R., Parviz G. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites. *Science World Journal*. 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/276323>
52. Horszczaruk E., Mijowska E., Kalenczuk R.J., Aleksandrak M., Mijowska S. Nanocomposite of cement/graphene oxide-impact on hydration kinetics and Young's modulus. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 78, pp. 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.009>
53. Li X., Liu Y.M., Li W.G., Li C.Y., Sanjayan J.G., Duan W.H., Li Z. Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 145, pp. 402–410. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.058>
54. Li X., Wang L., Liu Y., Li W., Dong B., Duan W.H. Dispersion of graphene oxide agglomerates in cement paste and its effects on electrical resistivity and flexural strength. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 92, pp. 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.008>
55. Lu C., Lu Z., Li Z., Leung C.K.Y. Effect of graphene oxide on the mechanical behavior of strain hardening cementitious composites. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 120, pp. 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.122>
56. Lu L., Zhao P., Lu Z. A short discussion on how to effectively use graphene oxide to reinforce cementitious composites. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 189, pp. 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.170>
57. Lu Z., Hanif A., Ning C., Shao H., Yin R., Li Z. Steric stabilization of graphene oxide in alkaline cementitious solutions: mechanical enhancement of cement composite. *Materials and Design*. 2017. Vol. 127, pp. 154–161. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.083>
58. Lu Z., Hanif A., Sun, G., Liang R., Parthasarathy P., Li Z. Highly dispersed graphene oxide electrodeposited carbon fiber reinforced cement-based materials with enhanced mechanical properties. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 87, pp. 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.01.006>
59. Lu Z., Hou D., Hanif A., Hao W., Li Z., Sun G. Comparative evaluation on the dispersion and stability of graphene oxide in water and cement pore solution by incorporating silica fume. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 94, pp. 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.08.011>
60. Meisam Valizadeh Kiamahalleh, Aliakbar Gholampour, Diana N.H. Tran, Togay Ozbakkaloglu, Dusan Losic. Physiochemical and mechanical properties of reduced graphene oxide-cement mortar composites: Effect of reduced graphene oxide particle size. *Construction and Building Materials*. Vol. 250. 118832. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118832>
61. Mohammed A., Sanjayan J.G., Duan W.H., Nazari A. Incorporating graphene oxide in cement composites: a study of transport properties. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 84, pp. 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083>
62. Shang Y., Zhang D., Yang C., Liu Y., Liu Y. Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 96, pp. 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.181>
63. Zhou C., Li F., Hu J., Ren M., Wei J., Yu Q. Enhanced mechanical properties of cement paste by hybrid graphene oxide/carbon nanotubes. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 134, pp. 336–345. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.147>
64. Kavya Vallurupalli, Weina Meng, Jianhui Liu, Kamal H. Khayat. Effect of graphene oxide on rheology, hydration and strength development of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 265. 120311. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120311>
65. Pei C., Zhou X.Y., Zhu J.H., Su M.N., Wang Y.C. Synergistic effects of a novel method of preparing graphene/polyvinyl alcohol to modify cementitious material. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 258. 119647. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119647
66. Jing G., Ye Z., Wu J., Wang S., Cheng X., Strokova V., Nelyubova V. Introducing reduced graphene oxide to enhance the thermal properties of cement composites. *Cement and concrete composites*. 2020. Vol. 109. 103559. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103559>
67. Aliakbar Gholampour, Meisam Valizadeh Kiamahalleh, Diana N.H. Tran, Togay Ozbakkaloglu, Dusan Losic. From graphene oxide to reduced graphene oxide: impact on the physiochemical and mechanical properties of graphene-cement composites. 2017. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. Vol. 9. Iss. 49, pp. 43275–43286. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16736>
68. Sekhar C. Ray. Chapter 2 – Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials. micro and nano technologies. 2015, pp. 39–55. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37521-4.00002-9>
69. Youli Lin, Hongjian Du. Graphene reinforced cement composites: A review. *Construction and*

- Building Materials*. 2020. Vol. 265, 120312. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120312>
70. Tkachev S.V., Buslaeva E.Yu., Naumkin A.V., Kotova S.L., Laure I.V., Gubin S.P. Reduced graphene oxide. *Inorganic Materials*. 2012. Vol. 48, No. 8, pp. 796–802. DOI: 10.1134/S0020168512080158
71. Meisam Valizadeh Kiamahalleh, Aliakbar Gholampour, Diana N.H. Tran, Togay Ozbakkaloglu, Dusan Losic. Physicochemical and mechanical properties of reduced graphene oxide-cement mortar composites: Effect of reduced graphene oxide particle size. *Construction and Building Materials*. Vol. 250. 118832. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118832>
72. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. Vol. 306. Iss. 5696, pp. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
73. Ezzatollah Shamsaei, Felipe Basquiroto de Souza, Xupei Yao, Emad Benhelal, Abozar Akbari, Wenhui Duan. Graphene-based nanosheets for stronger and more durable concrete: A review. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 183, pp. 642–660. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.201>
74. Cristina Gómez-Navarro, Marko Burghard, Klaus Kern. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets. *Nano Letters*. 2008. Vol. 7. Iss. 7, pp. 2045–2049. <https://doi.org/10.1021/nl801384y>
75. Karthik Chintalapudi, Rama Mohan Rao Pannem. An intense review on the performance of graphene oxide and reduced graphene oxide in an admixed cement system. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 259. 120598. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120598>
76. Samuel Chuah, Wengui Li, Shu JianChen, Jay G.Sanjayan, Wen Hui Duan. Investigation on dispersion of graphene oxide in cement composite using different surfactant treatments. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 161, pp. 519–527. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.154>
77. Seda Yeşilmen, YazınAl-Najjar, Mohammad Hatam Balav, Mustafa Şahmaran, Gürkan Yıldırım, Mohamed Lachemi. Nano-modification to improve the ductility of cementitious composites. *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 76, pp. 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.026>
78. Bernardo Marinho, Marcos Ghislandi, Evgeniy Tkalya, Cor E. Koning, Gijsbertusde With. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology*. 2012. Vol. 221, pp. 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.024>
79. Kim H.K., Nam I.W., Lee H.K. Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume. *Composite Structures*. 2014. Vol. 107, pp. 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.07.042>
80. Yonggang Jin, Stephen C. Hawkins, Chi P. Huynh, Shi Su. Carbon nanotube modified carbon composite monoliths as superior adsorbents for carbon dioxide capture. *Energy & Environment Science*. 2013. Vol. 6. Iss. 9, pp. 2591–2596. <https://doi.org/10.1039/C3EE24441E>
81. Frank Collins, John Lambert, Wen Hui Duan. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures. *Cement and Concrete Composites*. 2012. Vol. 34. Iss. 2, pp. 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.09.013>
82. Ткачев С.В. Восстановленный оксид графена: получение, строение, свойства. Дис. ... канд. хим. наук. Москва. 2012. 132 с.
82. Tkachev S.V. Reduced graphene oxide: preparation, structure, properties. Cand. Diss. (Chemistry). Moscow. 2012. 132 p. (In Russian).
83. Michael J. McAllister, Je-Luen Li, Douglas H. Adamson, Hannes C. Schniepp, Ahmed A. Abdala, Jun Liu, Margarita Herrera-Alonso, David L. Milius, Roberto Car, Robert K. Prud'homme, and Ilhan A. Aksay. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*. 2007. Vol. 19. Iss. 18, pp. 4396–4404. <https://doi.org/10.1021/cm0630800>
84. Sean E. Lowe, Yu Lin Zhong. Challenges of industrial-scale graphene oxide production. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications Chapter*. 2016. Vol. 13. <https://doi.org/10.1002/9781119069447.ch13>
85. Li W., Li X., Chen S.J., Liu Y.M., Duan W.H., Shah S.P. Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 136, pp. 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.066>
86. Li W., et al. Effects of nanoalumina and graphene oxide on early-age hydration and mechanical properties of cement paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2017. Vol. 29 (9). DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001926
87. Lv S., et al. Regulation of go on cement hydration crystals and its toughening effect. *Magazine of Concrete Research*. 2013. Vol. 65 (20), pp. 1246–1254. <https://doi.org/10.1680/macr.13.00190>
88. Li Zhao, Xinli Guo, Chuang Ge, Qi Li, Liping Guo, Xin Shu, Jiaping Liu. Mechanical behavior and toughening mechanism of polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide reinforced cement composites. *Composites Part B: Engineering*. 2017. Vol. 113, pp. 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.01.056>
89. Lv S., Zhang J., Zhu L., Jia C. Preparation of cement composites with ordered microstructures via doping with graphene oxide nanosheets and an investigation of their strength and durability. *Materials*. 2016. Vol. 9 (11). 924. DOI: 10.3390/ma9110924

90. Lv S., Hu H., Zhang J., Luo X., Lei Y., Sun L. Fabrication of GO/cement composites by incorporation of few-layered GO nanosheets and characterization of their crystal/chemical structure and properties. *Nanomaterials*. 2017. Vol. 7 (12). 457. DOI: 10.3390/nano7120457
91. Tong T., Fan Z., Liu Q., Wang S., Tan S., Yu Q. Investigation of the effects of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the micro- and macro-properties of cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 106, pp. 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.092>
92. Li Zhao, Xinli Guo, Chuang Ge, Qi Li, Liping Guo, Xin Shu, Jiaping Liu. Investigation of the effectiveness of PC@GO on the reinforcement for cement composites. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 113, pp. 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.090>
93. Lv S.H., Deng L.J., Yang W.Q., Zhou Q.F., Cui Y.Y. Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites. *Cement and Concrete Composites*. 2016. Vol. 66, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.11.007>
94. Xiangyu Li, Asghar Habibnejad Korayem, Chenyang Li, Yanming Liu, Hongsen He, Jay G. Sanjayan, Wen Hui Duan. Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: A study of dispersion and compressive strength. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 123, pp. 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.022>
95. Shuya Bai, Linhua Jiang, Ning Xu, Ming Jin, Shaobo Jiang. Enhancement of mechanical and electrical properties of graphene/cement composite due to improved dispersion of graphene by addition of silica fume. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 164, pp. 433–441. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.176>
96. Qin Wang, Xinyou Cui, Jian Wang, Shiyu Lv, Chunxiang Lv, Yichen Dong. Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 138, pp. 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.126>
97. Baoguo Han, Qiaofeng Zheng, Shengwei Sun, Sufen Dong, Liqing Zhang, Xun Yu, Jinping Ou. Enhancing mechanisms of multi-layer graphenes to cementitious composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. Vol. 101, pp. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.016>
98. Sungjin Park, Kyoung-Seok Lee, Gulay Bozoklu, Weiwei Cai, Son Binh T. Nguyen, and Rodney S. Ruoff. Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS Nano*. 2018. Vol. 2, Iss. 3, pp. 572–578. <https://doi.org/10.1021/nn700349a>
99. Lei Wu, Lin Liu, Bin Gao, Rafael Muñoz-Carpena, Ming Zhang, Hao Chen, Zuhao Zhou, Hao Wang. Aggregation kinetics of graphene oxides in aqueous solutions: experiments, mechanisms, and modeling. *Langmuir*. 2013. Vol. 29, Iss. 49, pp. 15174–15181. <https://doi.org/10.1021/la404134x>
100. Xiangyu Li, Chenyang Li, Yanming Liu, Shu Jian Chen, C.M. Wang, Jay G. Sanjayan & Wen Hui Duan. Improvement of mechanical properties by incorporating graphene oxide into cement mortar. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 2018. Vol. 25, Iss. 15–16: Special Issue of the Mechanics of Advanced Materials and Structures, Honoring Professor J.N. Reddy on his 70th Birthday, pp. 1313–1322. <https://doi.org/10.1080/15376494.2016.1218226>
101. Florence Sanchez, Chantal Ince. Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites. *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69, Iss. 7–8, pp. 1310–1318. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.03.006>
102. Shuya Bai, Linhua Jiang, Ning Xu, Ming Jin, Shaobo Jiang. Enhancement of mechanical and electrical properties of graphene/cement composite due to improved dispersion of graphene by addition of silica fume. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 164, pp. 433–441. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.176>
103. Liu Q., Xu Q., Yu Q., Gao R., Tong T. Experimental investigation on mechanical and piezoresistive properties of cementitious materials containing graphene and graphene oxide nanoplatelets. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 127, pp. 565–576. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.024>
104. Sharma S., Kothiyal N.C. Comparative effects of pristine and ball-milled graphene oxide on physico-chemical characteristics of cement mortar nanocomposites. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 115, pp. 256–268. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.019>
105. Wang M., Wang R., Yao H., Farhan S., Zheng S., Du C. Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 126, pp. 730–739. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.092>
106. Kang D., Seo K.S., Lee H.Y., Chung W. Experimental study on mechanical strength of GO-cement composites. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 131, pp. 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.083>
107. Mokhtar M.M., Abo-El-Enein S.A., Hassaan M.Y., Morsy M.S., Khalil M.H. Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 138, pp. 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.021>
108. Hou D., Lu Z., Li X., Ma H., Li Z. Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: structure, dynamics and reinforcement mechanisms. *Carbon*. 2017. Vol. 115, pp. 188–208. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.013>



КОМПОЗИТ-ЭКСПО

Тринадцатая международная специализированная выставка

30.03 - 01.04.2021

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 1

Основные разделы выставки:

- Сырье для производства композитных материалов, компоненты: Наполнители и модификаторы
- Стеклопластик (пластик, армированный стекловолокном), углеродный пластик (пластик, армированный углеродным волокном), графитопластик, базальтопластик, базальтовые волокна, древесно-полимерный композит (ДПК), искусственный камень, искусственный мрамор, металлокомпозиты, нанокompозиты, биокомпозиты и т.д.
- Полуфабрикаты (препреги)
- Инженерные пластики
- Промышленные (готовые) изделия из композитных материалов
- Оборудование и технологическая оснастка для производства композитных материалов
- Инструмент для обработки композитных материалов
- Измерительное и испытательное оборудование
- Компьютерное моделирование

Специальный раздел выставки: КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ



Параллельно проводится выставка: **ПОЛИУРЕТАНЭКС**
Двенадцатая международная специализированная выставка
www.polyurethanex.ru

Информационная поддержка:



Дирекция:

Выставочная Компания «Мир-Экспо»
115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507
Тел.: 8 495 988-1620 | E-mail: info@composite-expo.ru | Сайт: www.composite-expo.ru

YouTube [youtube.com/user/compoexporussia](https://www.youtube.com/user/compoexporussia) @compoexporus @ocompo

Организатор:



ПОЛИУРЕТАНЭКС

Двенадцатая международная специализированная выставка

30 марта - 1 апреля 2021

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 1

Основные разделы выставки:

- Сырье для производства полиуретанов
- Оборудование и станки для производства и переработки полиуретанов
- Обслуживание
- Тестовое оборудование
- Конечная продукция
- Производство лакокрасочных материалов (ЛКМ)
- Использование полиуретанов в:
 - машиностроении, - автомобилестроении, - строительстве (теплоизоляция),
 - железнодорожном транспорте (вкл. вагоностроение), - авиационном транспорте, - трубопроводном транспорте, - электротехнике, - изготовлении товаров бытового назначения, - обувной промышленности, - легкой промышленности, - медицине, - мебельной промышленности, - химической промышленности, - строительной индустрии, - горнообогатительной промышленности, - металлургии.

Специальный раздел выставки: КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ



Параллельно проводится выставка: **КОМПОЗИТ-ЭКСПО**
13-я международная специализированная выставка
www.composite-expo.ru

Информационная поддержка:



Дирекция:

Выставочная Компания «Мир-Экспо»
115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507
Тел.: 8 495 988-1620 | E-mail: info@polyurethanex.ru | Сайт: www.polyurethanex.ru

YouTube [youtube.com/user/polyexporu](https://www.youtube.com/user/polyexporu) @polyexporus

Организатор:



А.П. СКРЯБИН, магистр (skryabin.aleshka@mail.ru), Г.Д. ФЕДОРОВА, канд. техн. наук (fedorovagd@mail.ru)
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова (677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58)

Прогнозирование прочности цементных композитов с оксидом графена методом конечных элементов

Исследована возможность связи между молекулярной и структурной механикой цементных композитов на основе портландцемента марки ПЦ500 Д0 Н цементного завода ОАО ПО «Якутцемент» ($C_3A = 6,98\%$, НГЦТ = 26,25%) и суспензии оксида графена, приготовленной по технологическому регламенту лаборатории «Графеновые технологии» СВФУ им. М.К. Аммосова. Для создания теории методики прогнозирования разработана схема усреднения свойств межатомных связей для получения деформационных характеристик цементного камня с листами оксида графена, с дальнейшей гомогенизацией и расчетом макромодели цементного композита методом конечных элементов. Для определения сходимости использовалось программное обеспечение Ansys 2020 R1 и эмпирические результаты ранее проведенных экспериментов кафедры «Промышленное и гражданское строительство» СВФУ. Установлено, что гомогенизированная модель имеет предел прочности 48,8 МПа, а фактические образцы имеют прочность при сжатии от 58 до 62 МПа. Таким образом, данная теория прогнозирования требует существенной доработки и верификации на эмпирических данных. Для выполнения таких исследований требуется создание междисциплинарной универсальной научной группы из числа аспирантов кафедр химии, математики, строительных материалов.

Ключевые слова: оксид графена, гомогенизация, цементное тесто, коэффициент Пуассона, прочность, микроструктура, метод конечных элементов.

Для цитирования: Скрябин А.П., Федорова Г.Д. Прогнозирование прочности цементных композитов с оксидом графена методом конечных элементов // *Строительные материалы*. 2021. № 1–2. С. 91–97. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-91-97>

A.P. SCRYABIN, Master (skryabin.aleshka@mail.ru), G.D. FEDOROVA, Candidate of Sciences (Engineering) (fedorovagd@mail.ru)
North-Eastern Federal University in Yakutsk (58, Belinskogo Street, Yakutsk, 677000, Russian Federation)

Forecasting Strength Cement Composites with Graphene Oxide by Finite Element Method

Possibility of connection between molecular and structural mechanics of cement composites based on brand of Portland cement PC 500 D0 H of cement plant JSC “Yakutcement” ($C_3A = 6,98\%$, normal consistency of a cement paste = 26,25%) and graphene oxide suspension prepared in accordance with the Ammosov North-Eastern Federal University (NEFU) “Graphene technologies” laboratory production procedures is investigated. For developing a forecasting technique theory, a scheme for averaging the interatomic bonds properties to obtain the stress-strain characteristics of a cement with graphene oxide sheets with further homogenization and calculation of the cement composite macromodel using the finite element method was developed. To determine the convergence, Ansys 2020 R1 software and empirical results of previously conducted experiments of the NEFU Department of Industrial and Civil Engineering were used. It was found that the homogenized model has a tensile strength of 48.8 MPa, and the actual samples have a compressive strength of 58 to 62 MPa. Thus, this forecasting theory requires significant refinement and verification on empirical data. To carry out such research, it is necessary to create an interdisciplinary universal scientific group from among post-graduate students of the Chemistry, Mathematics, and Construction Materials Departments.

Keywords: graphene oxide, homogenization, cement paste, Poisson's ratio, strength, microstructure, finite element method.

For citation: Skryabin A.P., Fedorova G.D. Forecasting strength cement composites with graphene oxide by finite element method. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 1–2, pp. 91–97. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-91-97>

Оксид графена (ОГ) состоит из соединения углерода, водорода и кислорода в различных соотношениях, образуется при обработке графита сильными окислителями (рис. 1). Чаще всего это гексагональная (сотовая) решетка со специфической двумерной структурой с разными кислородсодержащими функциональными группами [1]. Графен имеет уникальные механические свойства, такие как высокий модуль Юнга (1 ТПа), предел прочности (130 ГПа) и высокая удельная площадь поверхности [2]. Основной перспективной характеристикой являются высокие деформативные свойства, которые дают возможность использования в качестве армирующего элемента в различных композиционных системах [3–6].

В ранее проведенных экспериментальных исследованиях [7–10] были получены результаты, показывающие повышение прочностных свойств композитной системы «цемент – оксид графена». Установлено, что существует технологическая проблема равномер-

Graphene oxide (GO) is a compound of carbon, hydrogen and oxygen in various ratios which form when graphite is treated with strong oxidizing agents (Fig. 1). It is often a hexagonal (honeycomb) lattice with a particular 2D structure with different oxygen-containing functional groups [1]. Graphene has unique mechanical properties, such as high Young's modulus (1 TPa), tensile strength (130 GPa), and high specific surface area [2]. Its main promising characteristic is high stress-strain properties, which make it possible to use it as a reinforcing element in various composite systems [3–6].

In previous experimental studies [7–10] results were obtained showing an increase in the strength properties of the composite system “cement – graphene oxide”. It is found that there is a technological issue of even distribution of GO films over the entire cement mortar structure, which is a complex and uncontrolled process. This, in turn, reduces the precision of GO effect on strength properties. If we consider the results of the studies [7–10] and compare them with the

ного распределения пленок ОГ по всей структуре цементного раствора – сложный и не контролируемый процесс. Это в свою очередь снижает точный характер влияния ОГ на прочностные свойства. Если рассматривать результаты работ [7–10] и сравнить с результатами [11–13], то можно заметить, что при добавлении ОГ в количестве 0,05 мас. % от массы цемента предел прочности отличается. Если не учитывать способы приготовления по разным техническим регламентам и разные характеристики сырья, то результат будет соответствовать. Но если учитывать все аспекты возможных исходов эмпирических данных, то для снижения неточностей необходима методика прогнозирования.

В связи с этим основной задачей исследования является обеспечение возможности автоматизированного проектирования цементных композитов с нанодобавками, с созданием корректной вычислительной процедуры для придания определенных физико-механических характеристик при условии неопределенной ясности воздействия добавок. Численное моделирование мелких структур материалов осложняется большой масштабной разницей. Метод конечных элементов может быть использован для подробного моделирования структуры материала в макромодели, но объем расчетов составит практически бесконечное множество. Для решения задачи применен метод гомогенизации, который является стандартным подходом в анализе структурных конечных элементов для наноструктурированных композиционных материалов; аналогичные работы проведены авторами [14–16]. Метод заключается в усреднении свойств многомасштабного структурного материала с частично определенными характеристиками компонентов без использования в вычислениях подробной микроструктуры, что дает снижение ресурсоемкости вычислений.

За основу моделирования взяты образцы с ОГ, изготовленные на местном портландцементе марки ПЦ500 Д0 Н цементного завода ОАО ПО «Якутцемент»; характеристики приведены в работе [8]. Также использовалась суспензия оксида графена лаборатории «Графеновые технологии» СВФУ. Размер нанолayers ОГ от 0,7 до 1,3 мкм; толщина от 1,5 до 10 нм; технология синтеза описана в работе [17]. Испытание цемента выполнялось в соответствии с ГОСТ 310.

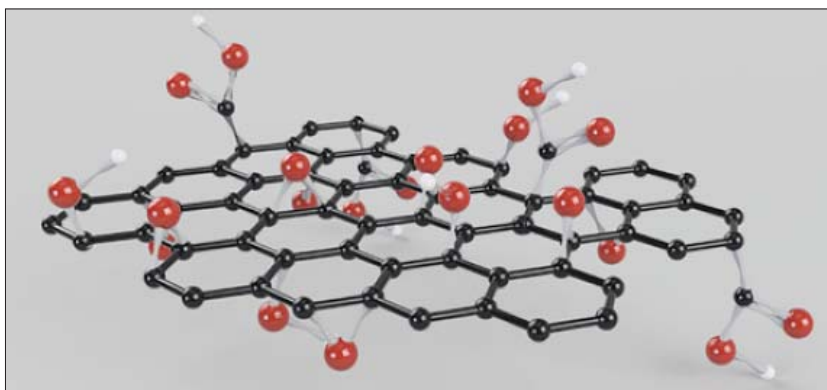


Рис. 1. Общий вид структуры оксида графена
Fig. 1. General graphene oxide structure

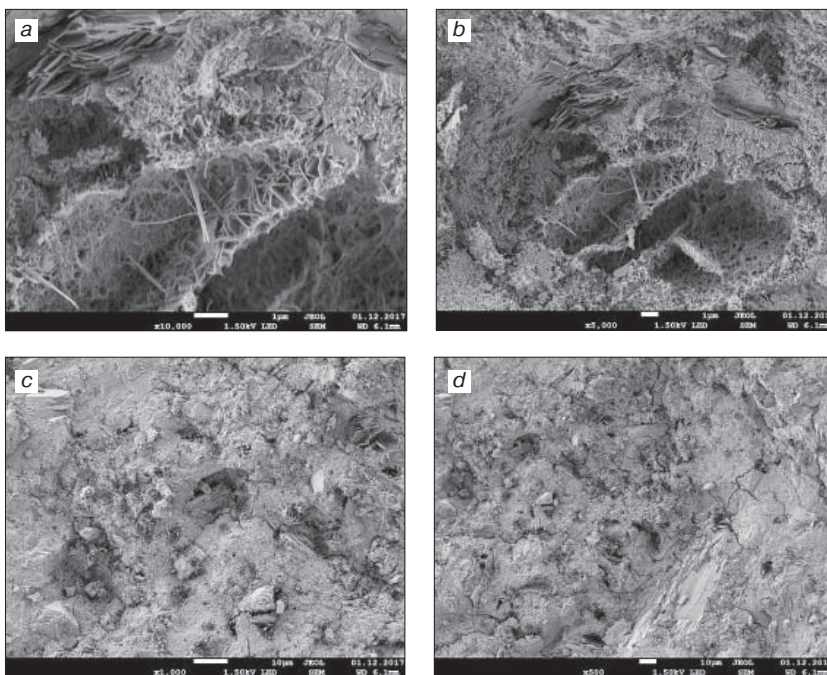


Рис. 2. СЭМ снимки исследуемых образцов с ОГ в возрасте 28 сут: а – увеличение 10000, масштаб 1 мкм; б – увеличение 5000, масштаб 1 мкм; в – увеличение 1000, масштаб 10 мкм; д – увеличение 500, масштаб 10 мкм

Fig. 2. SEM images of test samples with GO at 28 days: a – magnification of 10000 scale 1 μm; b – magnification of 5000 scale 1 μm; c – magnification of 1000 scale 10 μm; d – magnification of 500 scale 10 μm

results of other studies [11–13], it can be seen that when adding GO of 0.05 wt% the tensile strength differs. If preparation methods of different technical regulations and different characteristics of raw materials are not taken into account, the results differ correspondingly. But if all aspects of possible empirical data outcomes are taken into account, a forecasting technique is necessary to reduce inaccuracies.

In this regard, the main aim of the study is to make computer-aided design of cement composites with nano additives possible with the development of a proper computational procedure for ensuring certain physical and mechanical characteristics under conditions of uncertain clarity of the additives effect. Numerical modeling of materials small structures is complicated by a large difference of scale. The finite element method can be used for detailed modeling of the material structure in a macromodel, but the number of calculations will be almost infinite. To solve the

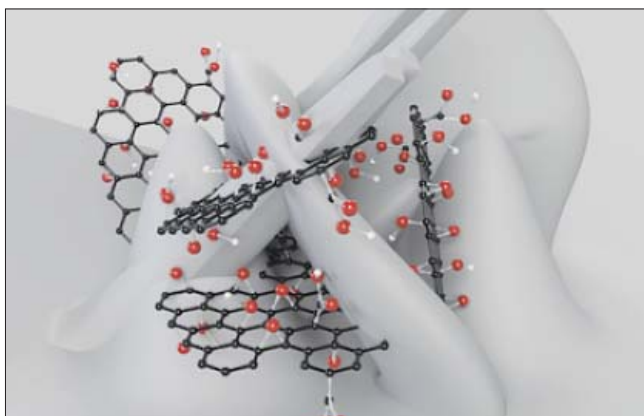


Рис. 3. Теоретический вариант взаимодействия ОГ с продуктами гидратации

Fig. 3. Theoretical version of GO interaction with hydration products

Для изучения морфологической структуры были выполнены снимки на электронном микроскопе JEOL F7500 (рис. 2). При исследованиях такого характера на данном типе микроскопа возникает сложность вакуумизации образцов, что снижает четкость на больших увеличениях. Скорее всего, это связано с пористой структурой цементного камня, наличием свободных пылевых частиц и остаточной влажностью образцов. В связи с этим четкость картины падает на 1-м мкм, что практически в тысячу раз больше, чем размер листа ОГ. Тем не менее для оценки эффективных механических свойств композита «цемент – оксид графена» при помощи компьютерного моделирования деформирования представительного объема цемента используем усредненную теорию авторов [18–20], где утверждается, что оксид графена выступает катализатором образования цветкоподобных кристаллов гидросиликатов кальция, состоящих из стержнеподобных многогранных кристаллов. Кислородсодержащие группы на поверхности ОГ вступают в реакцию с активными группами продуктов гидратации цемента, тем самым создавая места скопления ОГ с C–S–H, что дает эффект уплотнения стержневых структур (рис. 3). Это в свою очередь вызывает увеличение прочности при сжатии.

Для вычисления жесткости связи между ОГ и гелями C–S–H применили методику работы [21]. Авторы рассчитывают модуль Юнга графеновых листов. Основная цель данной работы – установка связи между молекулярной механикой и механикой сплошных сред путем расчета параметров межатомных связей по аналогии с балочными системами; расчетная схема представлена на рис. 4, а–с.

Между ОГ с ее группами –COOH и SiO₄ предположительно возникает ионная связь. Соответственно ОГ будет находиться в межслойном пространстве гелей C–S–H, образуя кислородные мостики (рис. 4, d). Так как CaO нейтрален, структурообразующая связь возникает между –O–O– группы –COOH, где происходит выбивание водорода –H. Соответственно, для дальнейшей гомогенизации необходимо определить ортотропные механические

problem, the homogenization method is used, which is a standard approach in the analysis of structural finite elements for nanostructured composite materials, similar studies were carried out by the authors [14–16]. The method consists in averaging the properties of a multiscale structural material with partially defined characteristics of the components, without using a detailed microstructure in calculations, which reduces the resource intensity of calculations.

The modeling is based on samples with GO, which were produced using the local Portland cement brand PC 500 D0 H of the cement plant of JSC “Yakutcement”, the characteristics of which are given in a study [8]. A GO suspension from the NEFU “Graphene technologies” laboratory was also used. The size of the GO nanosheets varies from 0.7 to 1.3 μm, the thickness varies from 1.5 to 10 nm, the synthesis technology is described in paper [17]. Cement testing was performed in accordance with GOST 310.

To study the morphological structure, images were obtained using JEOL F7500 electron microscope (Fig. 2). In such studies, when using this type of JEOL F7500 microscope, it is difficult to vacuum samples, which reduces clarity in high magnifications. Most likely, this is due to the porous structure of the cement stone, loose dust particles, and residual moisture of the samples. In this regard, the image clarity decreases on the scale of 1 μm, which is almost a thousand times larger than the size of a GO sheet. Nevertheless, to evaluate the “cement – GO” composite’s effective mechanical properties using computer stress-strain modeling for a representative cement volume, we use the averaged theory of the authors [18–20], which states that GO acts as a catalyst for the formation of flower-like calcium hydrosilicate crystals consisting of rod-like polyhedral crystals, where oxygen-containing groups on the GO surface react with the active groups of cement hydration products. Thus, creating accumulation spots of GO with C–S–H, which gives the effect of compaction of rod structures (Fig. 3). This in turn increases compressive strength.

To calculate the bond stiffness between GO and C–S–H gels, the work method from a study was used [21]. The author calculates the Young’s modulus of graphene sheets. The main purpose of this work is to establish the connection between molecular mechanics and continuum mechanics by calculating the parameters of atomic bonds by analogy with beam systems; the calculation scheme is presented in Fig. 4, a–c.

An ionic bond is assumed to occur between the GO and its groups –COOH and SiO₄. Accordingly, GO will be located in the interlayer space of C–S–H gels forming oxygen bridges (Fig. 4, d). Since CaO is neutral, a structure-forming bond occurs between the –O–O– of –COOH group, where hydrogen –H is knocked out. Therefore, for further homogenization it is necessary to determine the orthotropic mechanical properties of C–S–H gels with GO. Homogenization properties will derive from relative elastic properties of GO itself and the elastic properties of bonds arising in reaction with cement hydration products. In this paper, the oxygen bridge between SiO₄ atoms and –COO groups is considered, and equations 1–2 are used to calculate the properties:

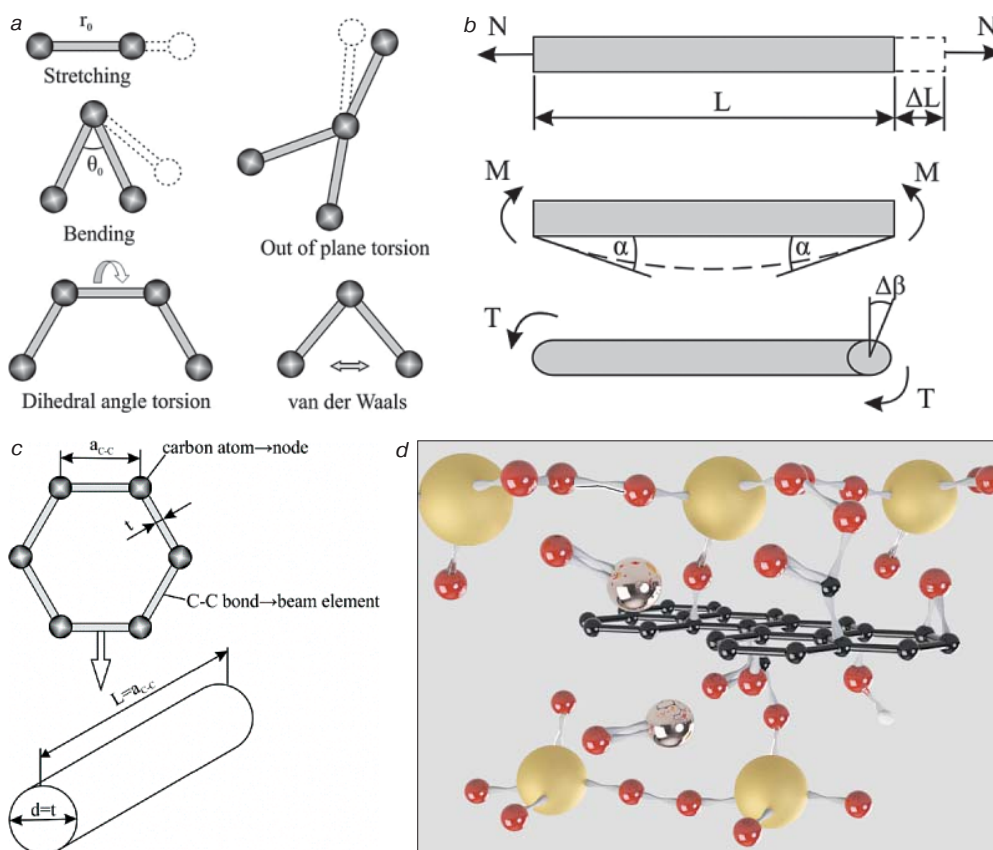


Рис. 4. Расчетные схемы: а – расчетная схема теории молекулярной механики (межатомные взаимодействия); б – расчетная схема теории структурной механики (напряжения, изгиб и кручение элемента); в – переход расчетных схем; д – расчетная схема ОГ с C-S-H

Fig. 4. Calculation schemes: a – calculation scheme of molecular mechanics theory (interatomic interactions); b – calculation scheme of structural mechanics theory (stress, curve and rotation); c – transition of calculation schemes; d – calculation scheme of GO with C-S-H

свойства гелей C-S-H с ОГ, показатели которых будут исходить от условных упругих свойств самого ОГ и упругих свойств связей, возникающих при реакции с продуктами гидратации цемента. В данной работе рассмотрен кислородный мостик между атомами SiO_4 и группами $-\text{COO}$, для вычисления свойств использованы уравнения (1), (2):

$$d = 4\sqrt{\frac{k_0}{k_r}}, \quad E = \frac{k_r^2 L}{4\pi k_0}, \quad G = \frac{k_r^2 k_r L}{8\pi k_0^2}; \quad (1)$$

$$\frac{EA}{L} = k_r, \quad \frac{EI}{L} = k_0, \quad \frac{GJ}{L} = k_\tau. \quad (2)$$

Для расчета были использованы характеристики кислородных соединений [22], где длина мостика

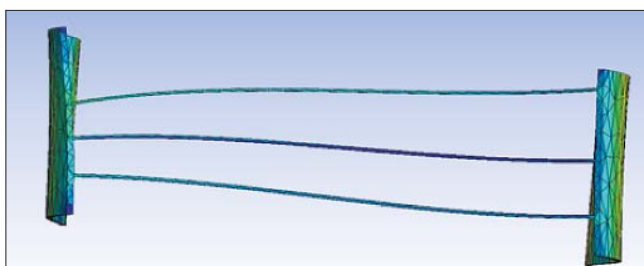


Рис. 6. Расчет связей МКӨ
Fig. 6. Bonds FEM calculation

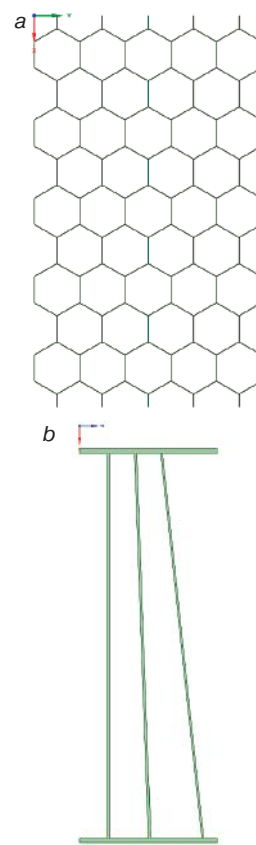


Рис. 5. Использование Ansys: а – двумерная модель ОГ; б – трехмерная модель связей

Fig. 5. Ansys application: a – 2D GO model; b – 3D bonds model

$$d = 4\sqrt{\frac{k_0}{k_r}}, \quad E = \frac{k_r^2 L}{4\pi k_0}, \quad G = \frac{k_r^2 k_r L}{8\pi k_0^2}; \quad (1)$$

$$\frac{EA}{L} = k_r, \quad \frac{EI}{L} = k_0, \quad \frac{GJ}{L} = k_\tau. \quad (2)$$

For the calculation, the characteristics of oxygen compounds were used [22], where the bridge length is 660 nm, the diameter is 36 nm, which, when calculating the elastic modulus of a given beam diameter, will be $E=189$ GPa and $G=9.48$ GPa.

To model the interaction of SiO_4 with GO, the Young's modulus $E=1000$ GPa and the Poisson's ratio 0.345 were used for graphene [16]. The model follows the law of ideal elastic-plastic deformation. For the simulation, the 40 by 20 nm spot was taken and the Ansys package was used (Fig. 5, a, b).

For further homogenization, Material Designer package was used. Based on the obtained results of the bond characteristics (Fig. 6), the orthotropic characteristics of C-S-H gels are calculated (Fig. 7). For the initial elastic modulus of cement $E_{0,CS}$ 20000 MPa is assumed, which according to [23] approximately corresponds to the cement ultimate strength of 65 MPa; the initial elastic modulus of the contact zone $E_{0,TZ}$ is 0.7. The Poisson's ratio is assumed to be 0.15 [24].

To obtain a similar result with previously conducted experiments, the cement mortar preparation method was recreated, namely, the uniform random distribution of GO with a dosage of 0.05 wt% was taken into account.

660 нм, диаметр 36 нм, что при расчете модулей упругости данного диаметра балки составит $E=189$ ГПа и $G=9,48$ ГПа.

Для моделирования взаимодействия SiO_4 с ОГ для графена приняты модуль Юнга $E=1000$ ГПа, коэффициент Пуассона 0,345 [16]. Модель подчиняется закону идеально упругопластического деформирования. Для моделирования взята область 40 на 20 нм и использован пакет Ansys (рис. 5, а, б).

Для дальнейшей гомогенизации использован пакет Material Designer. По полученным результатам характеристик связей (рис. 6) производим расчет ортотропных характеристик гелей С–S–Н (рис. 7). Для начального модуля упругости цементного камня $E_{0,CS}$ принято 20000 МПа, что по [23] примерно соответствует пределу прочности цементного камня 65 МПа; начальный модуль упругости контактной зоны $E_{0,TZ}$ равен 0,7. Коэффициент Пуассона принят 0,15 [24].

Для получения аналогичного результата с ранее проведенными экспериментами воссоздана методика приготовления цементного раствора, а именно учтено равномерное хаотичное распределение ОГ с дозировкой 0,05% от массы цемента. Также учтена методика испытаний образцов при сжатии по ГОСТ 310, размер образца составляет 20×20×20 мм (рис. 8).

По полученным результатам выявлены нестыковки по прочностным показателям. Гомогенизированная модель имеет предел прочности 48,8 МПа, а фактические образцы имеют прочность при сжатии от 58 до 62 МПа. Вероятно, это можно объяснить снижением плотности при поэтапной гомогенизации; после окончания цикла она составила 1750 кг/м³, когда как фактические образцы имеют показатель 1890–1960 кг/м³. При этом на образце с ОГ наблюдается внецентренное распределение напряжений и деформаций на отдельных участках, что свидетельствует о приобретении квазиизотропных свойств реального композита.

Таким образом, данная теория прогнозирования требует существенной доработки и верификации на эмпирических данных. Необходима также четкая теория взаимодействия молекулярной и структурной механики цементных композитов. Для выполнения таких исследований требуется создание междисциплинарной универсальной научной группы из числа аспирантов кафедр химии, математики, строительных материалов.

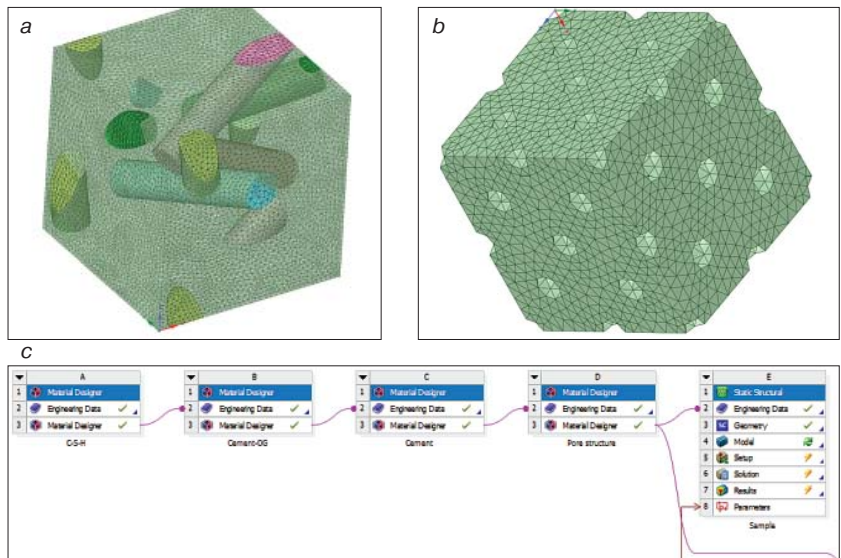


Рис. 7. Этапы гомогенизации: а – участок цементного камня с содержанием плотных участков с ОГ и продуктов гидратации; б – конечная структура цементного камня с содержанием пустотных включений и пор; в – шаги гомогенизации в пакете Material Designer

Fig. 7. Homogenization stages: а – cement section containing dense sections with GO and hydration products; б – final structure of cement with the content of void inclusions and pores; в – homogenization steps in the Material Designer package

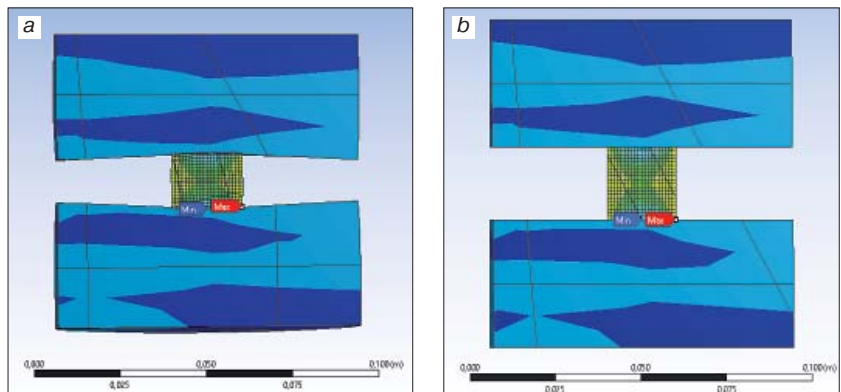


Рис. 8. Испытание образцов на Static Structural: а – гомогенизированный образец; б – стандартный образец с заданной прочностью

Fig. 8. Testing samples in Static Structural: а – homogenized sample; б – standard sample with given strength

Also, the method of testing samples for compression according to GOST 310 is taken into account, the sample size is 20×20×20 mm (Fig. 8).

According to the results obtained, there are discrepancies in strength indicators. The homogenized model has a tensile strength of 48.8 MPa, and the actual samples have a compressive strength of 58 to 62 MPa. This is likely due to a decrease in density during gradual homogenization, after the end of the cycle it was 1750 kg/m³, while the actual samples have density of 1890–1960 kg/m³. But at the same time, eccentric distribution of stresses and strains in individual sections of the sample with GO, which indicates the acquisition of quasi-isotropic properties of a real composite.

Thus, this forecasting theory requires significant refinement and verification on empirical data. A clear theory of the interaction of the molecular and structural mechanics of cement composites is also needed. To carry out such research, it is necessary to create an interdisciplinary universal scientific group from among post-graduate students of the Chemistry, Mathematics, and Construction Materials Departments.

Список литературы

1. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // *Chemical Society Review*. 2010. Vol. 39. pp. 228–240. DOI: 10.1039/b917103g
2. Ovid'ko I.A. Mechanical properties of graphene // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2013. Vol. 34. No. 1, pp. 1–11. http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13413/01_13413_ovidko.pdf
3. Kim Y., Lee, J., Yeom M.S., Shin J.W. and etc. Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites // *Nature Communications*. 2013. No. 4. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3114>
4. Bartolucci S.F., Paras J., Rafiee M.A. and etc. Graphene-aluminum composites // *Materials Science and Engineering: A*. 2011. Vol. 528, pp. 7933–7937. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.043>
5. Wang J., Li Z., Fan G., Pang H., Chen Z. and Zhang D. Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites // *Scripta Materialia*. 2012. Vol. 66, pp. 594–597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.012>
6. Koltsova T.S., Nasibulina L.I., Anoshkin I.V. and etc. New hybrid copper composite materials based on carbon nanostructures // *Journal of Materials Science and Engineering B*. 2012. No. 2, pp. 240–246.
7. Федорова Г.Д., Баишев К.Ф., Скрябин А.П. Оксид графена как перспективный наноматериал для цементных композитов // *Научное обозрение*. 2017. № 12. С. 36–40.
8. Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Скрябин А.П., Баишев К.Ф. Влияние оксида графена на прочность при сжатии цементного камня // *Строительные материалы*. 2018. № 1–2. С. 11–17. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-11-17>
9. Федорова Г.Д., Скрябин А.П., Александров Г.Н. Изучение влияния оксида графена на прочность цементного раствора на основе местного речного песка // *Строительные материалы*. 2019. № 1–2. С. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-16-22>
10. Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Скрябин А.П. Активация структурообразующих свойств оксида графена в цементных композитах // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 17–23. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-17-23>
11. Peng Hui, Ge Yaping, Cai C.S. etc. Mechanical properties and microstructure of grapheme oxide cement-based composites // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 194, pp. 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.234>
12. Wu-Jian Long, Jing-Jie Wei, Feng Xing etc. Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism // *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 93, pp. 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.001>
13. Zhao Li, Guo Xinli, Liu Yuanyuan, Zhao Yuhong etc. Hydration kinetics, pore structure, 3D network calcium

References

1. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Review*. 2010. Vol. 39, pp. 228–240. DOI: 10.1039/b917103g
2. Ovid'ko I.A. Mechanical properties of graphene. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2013. Vol. 34. No. 1, pp. 1–11. http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13413/01_13413_ovidko.pdf
3. Kim Y., Lee, J., Yeom M.S., Shin J.W. and etc. Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites. *Nature Communications*. 2013. No. 4. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3114>
4. Bartolucci S.F., Paras J., Rafiee M.A. and etc. Graphene-aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2011. Vol. 528, pp. 7933–7937. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.043>
5. Wang J., Li Z., Fan G., Pang H., Chen Z. and Zhang D. Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites. *Scripta Materialia*. 2012. Vol. 66, pp. 594–597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.012>
6. Koltsova T.S., Nasibulina L.I., Anoshkin I.V. and etc. New hybrid copper composite materials based on carbon nanostructures. *Journal of Materials Science and Engineering: B*. 2012. No. 2, pp. 240–246.
7. Fedorova G.D., Baishev K.F., Scryabin A.P. Graphene oxide as a promising nanomaterial for cement. *Nauchnoe obozrenie*. 2017. No. 12, pp. 36–41. (In Russian).
8. Fedorova G.D., Alexandrov G.N., Scryabin A.P., Baishev K.F. Influence of grapheme oxide on compressive strength of cement paste. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 11–17. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-11-17>
9. Fedorova G.D., Skriabin A.P., Aleksandrov G.N. The study of the influence of graphene oxide on the strength of cement stone using river sand. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 1–2, pp. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-16-22>
10. Fedorova G.D., Aleksandrov G.N., Scryabin A.P. Activation of structure-forming properties of graphene oxide in cement composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 17–23. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-17-23>
11. Peng Hui, Ge Yaping, Cai C.S. etc. Mechanical properties and microstructure of grapheme oxide cement-based composites. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 194, pp. 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.234>
12. Wu-Jian Long, Jing-Jie Wei, Feng Xing etc. Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 93, pp. 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.001>
13. Zhao Li, Guo Xinli, Liu Yuanyuan, Zhao Yuhong etc. Hydration kinetics, pore structure, 3D network calcium

- silicate hydrate, and mechanical behavior of graphene oxide reinforced cement composites // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 190, pp. 150–163. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.105>
14. Наседкин А.В. Конечно-элементная гомогенизация наноструктурированных пьезоэлектрических композитов с интерфейсными межфазными границами // *Материалы X Всероссийской конференции по механике деформируемого твердого тела*. 2017. Т. 2. С. 98–101.
 15. Соколов А.П., Першин А.Ю., Козлов А.В., Кириллов Н.Д. Гомогенизация многоуровневых многокомпонентных гетерогенных структур для определения физико-механических характеристик композиционных материалов // *Физическая мезомеханика*. 2018. Т. 21. № 5. С. 90–107.
 16. Семенов Б.Н. Моделирование механических характеристик нанокompозитов «(нано)металл-графен» методом конечных элементов // *Физика и механика материалов*. 2017. Т. 30. № 1. С. 86–92.
 17. Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Смагулова С.А. К вопросу применения оксида графена в цементных системах // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 21–26.
 18. Shenghua Lv, Yujuan Ma, Chaochao Qiu, Ting Sun, Jingjing Liu, Qingfang Zhou. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>
 19. Min Wang, Rumin Wang, Hao Yao, Shameel Farhan, Shuirong Zhenga, Congcong Du. Study on the three di-mensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 126, pp. 730–739. <https://doi.org/10.1016/j.con-buildmat.2016.09.092>.
 20. Min Wang, Hao Yao, Rumin Wang, Shuirong Zheng. Chemically functionalized graphene oxide as the additive for cement–matrix composite with enhanced fluidity and toughness // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 150, pp. 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.conbuild-mat.2017.05.217>
 21. Pavol Lengvarský, Jozef Bocko. Prediction of young's modulus of graphene sheets by the finite element method // *American Journal of Mechanical Engineering*. 2015. Vol. 3. No. 6, pp 225–229. <http://pubs.sciepub.com/ajme/3/6/14>
 22. Няпшев И.А., Щербин Б.О., Анкудинов А.В., Кумзеров Ю.А., Неведомский В.Н., Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Механические свойства наносвитковнаоснове $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2011. Т. 2. № 2. С. 48–57.
 23. Несветаев Г.В., Халезин С.В. Модель для оценки влияния рецептурных факторов на коэффициент ползучести бетона // *Интернет-журнал «Наукovedение»*. 2017. Т. 9. № 1. <http://naukovedenie.ru/PDF/04TVN117.pdf>
 24. Коробов И.Ю., Попов С.Н. Оценка степени влияния времени твердения и воздействия глинокислотного реагента на упругопрочностные свойства цементного камня // *Актуальные проблемы нефти и газа*. 2019. № 4 (27). С. 1–10.
 - silicate hydrate, and mechanical behavior of graphene oxide reinforced cement composites. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 190, pp. 150–163. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.105>
 14. Nasedkin A.V. Finite element homogenization of nanostructured piezoelectric composites with interface phase boundaries. *Materials of Xth All-Russian conference on mechanics of deformable solid body*. Samara: SSTU. 2017. Vol. 2, pp. 98–101. (In Russian).
 15. Sokolov A.P., Pershin A. Ya., Kozov A.V., Kirillov N.D. Homogenization of multilevel multicomponent heterogeneous structures for determining the physical and mechanical characteristics of composites. *Physical Mesomechanics*. 2018. Vol. 21. No. 5, pp. 90–107. (In Russian)
 16. Semenov B.N. Finite-element models of mechanical characteristics of “(nano)metal-graphene” nanocomposites. *Materials Physics and Mechanics*. 2017. Vol. 30. No. 1, pp. 86–92. (In Russian).
 17. Fedorova G.D., Alexandrov G.N., Smagulova S.A. The study of grapheme oxide use in cement systems. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 21–26.
 18. Shenghua Lv, Yujuan Ma, Chaochao Qiu, Ting Sun, Jingjing Liu, Qingfang Zhou. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>
 19. Min Wang, Rumin Wang, Hao Yao, Shameel Farhan, Shuirong Zhenga, Congcong Du. Study on the three di-mensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 126, pp. 730–739. <https://doi.org/10.1016/j.con-buildmat.2016.09.092>.
 20. Min Wang, Hao Yao, Rumin Wang, Shuirong Zheng. Chemically functionalized graphene oxide as the additive for cement–matrix composite with enhanced fluidity and toughness. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 150, pp. 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.conbuild-mat.2017.05.217>
 21. Pavol Lengvarský, Jozef Bocko. Prediction of young's modulus of graphene sheets by the finite element method. *American Journal of Mechanical Engineering*. 2015. Vol. 3. No. 6, pp 225–229. <http://pubs.sciepub.com/ajme/3/6/14>
 22. Nyapshaev I., Shcherbin B., Ankudinov A. and etc. Mechanical properties of nanowires based on $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. *Nanosistemy: fizika, khimiya, matematika*. 2011. Vol. 2. No. 2, pp. 48–57. (In Russian).
 23. Nesvetaev G.V., Halezin S.V. Model to predict the effect of composition factors on concrete creep coefficient. *Internet-journal Naukovedenie*. 2017. Vol. 9. No. 1. <http://naukovedenie.ru/PDF/04TVN117.pdf> (In Russian).
 24. Korobov I.Yu., Popov S.N. Evaluation of the degree of the effect of hardening time and the influence of the clay acid reagent on the elastic-strength properties of cement stone. *Aktual'nye problemy nefiti i gaza*. 2019. No. 4 (27), pp. 1–10. (In Russian).

И.А. СТАРОВОЙТОВА¹, канд. техн. наук (irina-starovoitova@yandex.ru);
А.Р. ШАКИРОВ², инженер (alma-94@mail.ru); Е.С. ЗЫКОВА¹, инженер (barblzka@mail.ru),
А.Н. СЕМЁНОВ¹, инженер (director@recon-rec.ru);
А.М. СУЛЕЙМАНОВ², д-р техн. наук (alfred-sulejmanov@yandex.ru)

¹ ООО «Научно-производственная фирма «РЕКОН» (420095, г. Казань, ул. Восстания, 100, Технополис «Химград», стр. 7)

² Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

Исследование физико-механических характеристик модифицированных клеевых связующих для систем внешнего армирования строительных конструкций

В строительной практике для усиления конструкций наряду с другими технологиями широко применяются методы внешнего армирования полимерными композитными материалами. Авторами разработаны модифицированные клеевые связующие на эпоксидной основе для применения при устройстве систем внешнего армирования строительных конструкций. Введение в состав многослойных УНТ в количестве от 0,001 до 0,01 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидной смолы приводит к увеличению адгезионных характеристик клея, прочности при растяжении и изгибе, при сохранении технологичности. Исследована температурно-временная зависимость ползучести железобетонной балки, усиленной системой внешнего армирования на основе разработанного клеевого связующего и углеродной ткани; проведено сравнение полученных показателей с промышленным аналогом. Построенные кривые ползучести свидетельствуют об идентичном характере процесса деформаций при нагружении на каждом температурном этапе. При этом для железобетонной балки, усиленной углеродной тканью и клеем РекАРМ-Б, отмечена меньшая деформативность в исследованных температурных интервалах.

Ключевые слова: системы внешнего армирования, эпоксидные клеевые связующие, модификация, адгезия, прочность при растяжении, прочность при изгибе, ползучесть.

Для цитирования: Старовойтова И.А., Шакиров А.Р., Зыкова Е.С., Семёнов А.Н., Сулейманов А.М. Исследование физико-механических характеристик модифицированных клеевых связующих для систем внешнего армирования строительных конструкций // *Строительные материалы*. 2021. № 1–2. С. 98–104. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-98-104>

I.A. STAROVOITOVA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (irina-starovoitova@yandex.ru); A.R. SHAKIROV², Engineer (alma-94@mail.ru);

E.S. ZYKOVA¹, Engineer (barblzka@mail.ru), A.N. SEMENOV¹, Engineer (director@recon-rec.ru),

A.M. SULEIMANOV², Doctor of Sciences (Engineering) (alfred-sulejmanov@yandex.ru)

¹ LLC «Scientific Production Firm (SPF) «RECON» (100, build 7, Technopolis «Himgrad», Vosstaniya Street, Kazan, 420033, Russian Federation)

² Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Research of Physical and Mechanical Characteristics of Modified Adhesive Binders for Structural Reinforcement Systems of Building Structures

In construction practice, along with other technologies, methods of external reinforcement with polymer composite materials are widely used to strengthen structures. The authors developed modified epoxy-based adhesive binders to use in the construction of external reinforcement systems for building structures. The introduction of epoxy resin into the composition of multilayer CNTs in an amount from 0.001 to 0.01 wt. h. per 100 wt. h. leads to an increase in the adhesive characteristics of the adhesive, tensile and bending strength, while maintaining manufacturability. The temperature-time dependence of the creep of a reinforced concrete beam reinforced with an external reinforcement system based on the developed adhesive binder and carbon fabric is studied, and the obtained indicators are compared with an industrial analog. The constructed creep curves indicate the identical nature of the deformation process under loading at each temperature stage. At the same time, for a reinforced concrete beam strengthened with carbon fabric and RecARM-B glue, less deformability was noted in the studied temperature ranges.

Keywords: structural reinforcement system, epoxy adhesive binders, modification, adhesion, tensile strength, flexural strength, creep flow.

For citation: Starovoitova I.A., Shakirov A.R., Zykoza E.S., Semenov A.N., Suleimanov A.M. Research of physical and mechanical characteristics of modified adhesive binders for structural reinforcement systems of building structures. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 1–2, pp. 98–104. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-98-104>

В настоящее время в строительной практике для усиления конструкций наряду с другими технологиями широко применяются методы внешнего армирования полимерными композитными материалами (ПКМ).

Применение систем внешнего армирования (СВА) композитными материалами в ряде случаев позволяет усилить строительные конструкции на этапах:

– проектирования – для обеспечения увеличенной сейсмостойкости, повышенной прочности и долговечности;

Along with other technologies, methods of structural reinforcement with polymer composite materials (PCM) are widely used for reinforcement of structures in today's construction practice. In some cases, structural reinforcement systems (SRS) can strengthen building structures at the following stages:

– design stage: they are used to enhance seismic resistance, increase strength and life;
– construction stage: they are used to correct design errors or failures to comply with construction practices;
– operation stage: they are used to ensure strength and bearing capacity when service loads change; minimize

– строительства – для устранения проектных ошибок или нарушений в технологии производства строительных работ;

– эксплуатации – для обеспечения прочности и несущей способности при изменении эксплуатационных нагрузок, для минимизации и ликвидации последствий процессов старения, исключения возникновения предаварийных и аварийных ситуаций.

Основными компонентами СВА являются армирующий элемент (ткани, ленты, холсты и ламели из углеродного, стеклянного или базальтового волокна) и адгезив – клеющее связующее (как правило, эпоксидное, реже винилэфирное). В течение последних 5–7 лет наряду с импортными продуктами для устройства СВА от компаний Sika, BASF, Mapei и др. на российском рынке появилась широкая линейка армирующих элементов на основе углеродных волокон производства компании UMATEX Госкорпорации «Росатом».

Основное внимание исследователей в области СВА сосредоточено на изучении прочности и деформативности элементов конструкций при усилении, анализу технической документации по проектированию систем усиления и уточнению методик расчета, описанию опыта практического использования СВА при усилении бетонных, железобетонных, кирпичных и других конструкций [1–6].

Поведение композиционных материалов в нагруженном состоянии определяется процессами деформации и разрушения, которые напрямую зависят от вида связующего и армирующего наполнителя, объемного соотношения данных компонентов, их физико-механических, физико-химических и теплофизических характеристик, межфазной адгезии в системах «армирующее волокно – клеющее связующее – материал усиливаемой конструкции», от направления укладки армирующих волокон при устройстве элемента усиления и др.

Работ в области изучения и оптимизации характеристик эпоксидных клеев для СВА, исследований работы адгезионных соединений, ползучести и долговечности СВА существенно меньше [7–9]. При этом именно клеющее связующее обеспечивает межфазную адгезию и создает условия для совместной работы отдельных волокон и всей системы усиления в целом после отверждения ПКМ.

Ранее авторами [10, 11] были разработаны клеевые связующие на эпоксидной основе RecARM – для совместного применения с армирующими материалами на основе углеродных волокон (тканями, холстами, лентами) при устройстве СВА. Данные клеевые составы обладают технологичностью для выполнения работ по усилению конструкций совместно со стекло- или углетканями или холстами (вязкость готовой клеевой композиции при 25°C ~3000–5000 мПа·с, время жизнеспособности композиций в объеме приготвления (от 0,2–0,5 до 3–5 кг) при 20°C не менее 40 мин), по прочностным характеристикам клеи соответствуют требованиям, предъявляемым СП 164.1325800.2014 (модуль упругости

and eliminate effects of ageing processes, exclude the risk of pre-emergency and emergency situations.

SRS main components are as follows: reinforcement element (fabrics, tapes, cloth, and lamellae made of carbon, glass, or basalt fiber) and adhesive binder (usually it is epoxy adhesive binder, less commonly – vinyl ester adhesive binder). Along with the imported products from Sika, BASF, Mapei, etc. for SRS, a wide range of carbon fiber reinforcements made by UMATEX (Rosatom State Corporation) has entered the Russian market over the past 5–7 years.

SRS researchers tend to focus on the study of strength and deformability of reinforced structural elements, analysis of design documentation for reinforcement systems and correction of calculation procedures, description of experience of using SRS for reinforcement of concrete, reinforced concrete, brick and other structures [1–6].

The behavior of composite materials under load is influenced by deformation and deterioration processes, which directly depend on the type of binder and reinforcing filler, volume ratio of these components, their physical mechanical, physical chemical, and thermal characteristics; interfacial adhesion in “reinforcement fiber-adhesive binder-reinforced structure material” systems; direction of reinforcement fibers in the installed reinforcement element, etc.

There are significantly fewer papers that focus on the study and optimization of the characteristics of epoxy adhesives for SRS, investigation of the behavior of SRS adhesive bonds, creep and durability [7–9]. However, it is the adhesive binder that provides the interfacial adhesion and makes it possible for individual fibers and reinforcement system as a whole to work together after PCM curing.

Earlier [10, 11], we developed RecARM epoxy adhesive binders to be used in combination with reinforcing carbon fiber materials (fabrics, cloth, tapes) for SRS. These adhesives are workable to strengthen structures together with glass fiber or carbon fiber fabrics or cloth (prepared adhesive composition has a viscosity of approximately 3000–5000 mPa·s at 25°C, a life time of minimum 40 minutes in a prepared amount (from 0.2–0.5 to 3–5 kg) at 20°C), strength properties of the adhesives comply with Code of Practice SP 164.1325800.2014 (modulus of compression of minimum 2000 MPa, sheer strength (against steel) of minimum 10 MPa).

The objective of this stage was to study the physical mechanical characteristics of modified adhesives (tensile strength, flexural strength and modulus) and creep of SRS reinforced concrete beams.

The addition of multi-walled carbon nanotubes to the epoxy binder [11] improved the adhesion characteristics of the adhesives (table 1) significantly. In the range of optimal nanoparticle concentrations, the adhesive strength when peeling off from the concrete surface increased by 30–45%, when peeling off from steel – by 50–80%, when shearing against steel – by 80–95%.

These experimental studies used RecARM-B adhesive binder [10, 11] based on epoxy resin, reactive diluent,

**Таблица 1
Table 1**

**Адгезионные характеристики модифицированных эпоксидных клеев
Adhesion characteristics of modified epoxy adhesives**

Показатель Property name	Содержание МУНТ, мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидной смолы Content of multi-walled carbon nanotubes (weight fractions per 100 weight fractions of epoxy resin)						
	0	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05
Адгезионная прочность при отрыве от поверхности бетона, МПа Adhesive strength when peeling off from the concrete surface, MPa	2,7–3,2	3,3–4	3,8–4,6	4–4,2	3,5–3,6	3,4–3,5	3–3,2
Характер разрушения Failure mode	Когезионный (по бетону) Cohesive (in concrete)						
Адгезионная прочность при отрыве от стали, МПа Adhesive strength when peeling off from steel, MPa	19–23	25–26,5	28–31,5	32–35	35–38	30,5–35	24–29
Характер разрушения Failure mode	Адгезионно-когезионный (по клею, по плоскости склеивания) Adhesive-cohesive (at the adhesive layer, at the bonding surface)						
Адгезионная прочность при сдвиге к стали, МПа Adhesive strength when shearing against steel, MPa	11,5–12	15–16	18–20,5	20,5–23,5	21–23	19–19,5	14,5–16
Характер разрушения Failure mode	Адгезионно-когезионный (по клею, по плоскости склеивания) Adhesive-cohesive (at the adhesive layer, at the bonding surface)						

при сжатии не менее 2000 МПа, прочность при сдвиге к стали не менее 10 МПа).

Целью данного этапа работы – изучение физико-механических характеристик модифицированных клеев (прочности при растяжении, прочности и модуля упругости при изгибе) и исследование ползучести усиленных СВА железобетонных балок.

Введение многослойных УНТ в состав эпоксидной основы клея [11] позволило существенно повысить адгезионные характеристики клеев (табл. 1). Наличие диапазона значений в данной таблице обусловлено применением смесового отвердителя с варьируемым соотношением алифатических и ароматических аминов [11]. В области оптимальных концентраций наночастиц адгезионная прочность при отрыве от поверхности бетона возросла на 30–45%, при отрыве от стали – на 50–80%, при сдвиге к стали – на 80–95%.

Для проведения данных экспериментальных исследований было использовано клеевое связующее РекАРМ-Б [10, 11] на основе эпоксидной смолы, активного разбавителя, пластифицирующей и реологической добавки (компонент А) и смеси алифатических и ароматических аминов в соотношении ~1:1 (компонент Б).

Физико-механические испытания клеев проводились в соответствии с действующей нормативной документацией (ГОСТ 14760–69, ГОСТ 14759–69, ГОСТ 32656–2017, ГОСТ 4648–2014) после отверждения клеев в течение не менее 5–7 сут при температуре $+(20\pm 2)^\circ\text{C}$.

Представленные на рис. 1, 2 зависимости прочности при растяжении и изгибе отвержденного клея от содержания многослойных УНТ носят экстре-

plasticizer, and rheology agent (component А), and mixture of aliphatic and aromatic amines with a ratio of ~1:1 (component В).

Physical mechanical characteristics of the adhesives were tested according to the applicable regulatory documents (GOST 14760–69, GOST 14759–69, GOST 32656–2017, GOST 4648–2014) after the adhesives were set within minimum 5–7 days at a temperature of $+(20\pm 2)^\circ\text{C}$.

The relationships between tensile and flexural strength of the cured adhesive and the content of multi-walled carbon nanotubes (fig. 1, 2) are of an extremal nature: maximum tensile strength of ~54.5 MPa is achieved at a nanoparticle concentration of 0.01 weight fractions per 100 weight fractions of resin, maximum flexural strength of ~97 MPa is achieved at a concentration of 0.025 weight fractions of carbon nanotubes per 100 weight fractions of resin. The flexural modulus increases from 1750 MPa to 2100–2200 MPa at a carbon nanotube concentration of 0.0025–0.0075 weight fractions per 100 weight fractions of resin.

Workability, strength and adhesion characteristics of the developed modified adhesive binders correspond to the requirements of the regulatory documents and quality indices of the commercial equivalents, they can be recommended to be used for SRS of building structures.

Among the significant indices that define durability of SRS reinforced building structures is creep of the system, which depends on creep of the adhesive binder when subjected to operational factors. Moreover, it is essential to be able to adjust this rheological property within a certain range depending on the given operating conditions.

мальный характер: максимальная прочность при растяжении ~54,5 МПа достигается при концентрации наночастиц 0,01 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы; максимальная прочность при изгибе ~97 МПа достигается при 0,025 мас. ч. УНТ на 100 мас. ч. смолы. Модуль упругости при изгибе возрастает с 1750 до 2100–2200 МПа при содержании УНТ от 0,0025 до 0,0075 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

По технологичности, прочностным и адгезионным характеристикам разработанные модифицированные клеевые связующие соответствуют предъявляемым нормативной документацией требованиям и показателям качества промышленных аналогов и могут быть рекомендованы для применения в СВА строительных конструкций.

В число значимых показателей, определяющих долговечность усиленных СВА строительных конструкций, входит ползучесть системы, которая зависит от ползучести клеевого связующего при воздействии эксплуатационных факторов. Причем это реологическое свойство адгезива необходимо уметь регулировать в определенном диапазоне.

Авторами [12] была разработана методика (инструментарий), позволяющая в ускоренном режиме и строго регламентированных условиях испытания определять эксплуатационные характеристики составов по параметру ползучести. Метод основан на принципе температурно-временной аналогии (ТВА), хорошо апробированной на материалах различной природы.

Для проведения испытаний на ползучесть при изгибе были изготовлены железобетонные балки из бетона класса В15 размером 120×140×1000 мм. Внутреннее армирование балок выполнено в нижней зоне двумя стержнями $\varnothing 8$ А400, внешнее армирование заключалось в усилении одним слоем углеродной ленты FibARM Tape-230/120, пропитанной эпоксидными клеевыми составами.

В качестве клеевых связующих при устройстве СВА были использованы разработанные составы РекАРМ-Б и промышленный аналог – FibARM Resin 230+.

При испытаниях величина нагрузки была принята как 70% от разрушающей $P_{разр}=40$ кН. Уровень

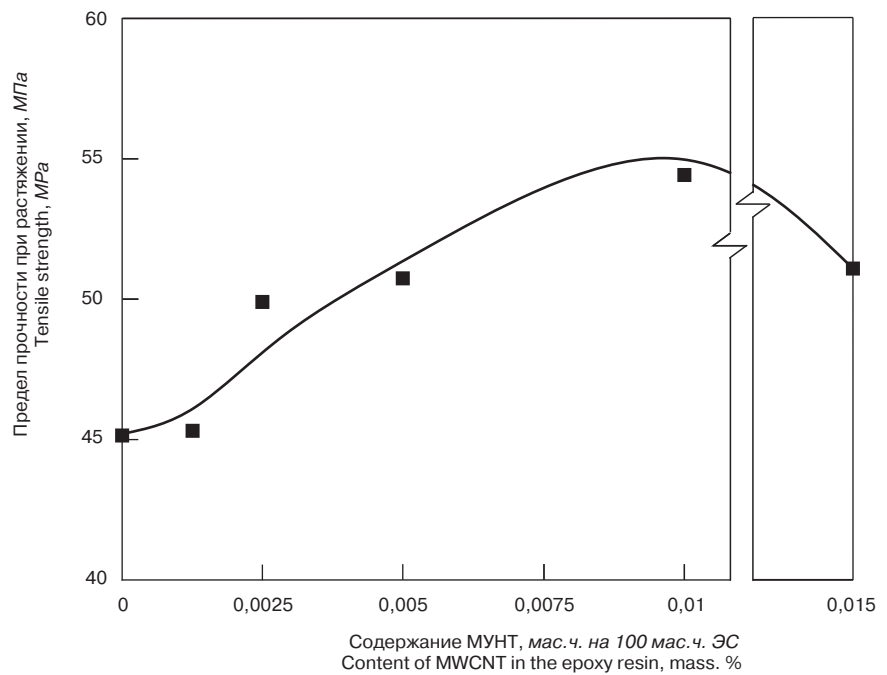


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении от содержания многослойных УНТ

Fig. 1. Relationship between tensile strength and content of multi-walled carbon nanotubes

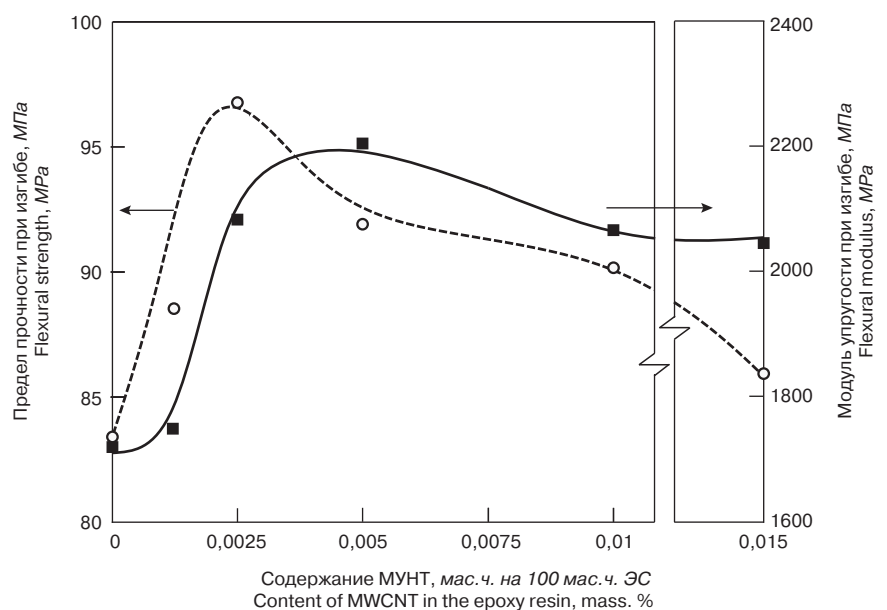


Рис. 2. Зависимости прочности и модуля упругости при изгибе от содержания многослойных УНТ

Fig. 2. Relationship between flexural strength and modulus and content of multi-walled carbon nanotubes

The authors [12] developed the procedure (set of tools) to define performance characteristics of the compounds by creep in accelerated mode and under strictly regulated test conditions. The method is based on the principle of temperature-time analogy, which showed good results for different kinds of materials.

For flexural creep testing, reinforced concrete beams were made from B15 concrete, their size was 120×140×1000 mm. The beams were strengthened with two bars $\varnothing 8$ А400 in the lower part (inside) and one layer

Таблица 2
Table 2

Температурные режимы и деформации прогиба при испытании усиленных балок на ползучесть
Temperature conditions and flexural deformations for the reinforced beams during creep testing

Температура выдержки усиленной балки при воздействии постоянной нагрузки, °C Curing temperature of reinforced beam under constant load, °C	Время выдержки, ч Curing time, h	Диапазон деформаций прогиба в течение температурного этапа (деформация в середине этапа – через 1 ч нагружения) для системы усиления на основе клея Range of flexural deformations during the temperature cycle (deformation in the middle of the cycle – after one (1) hour under load) for adhesive-based reinforcement system	
		РекАРМ-Б RekARM-B	FibARM Resin 230+ FibARM Resin 230+
+25	2	0,03–0,08 (0,06)	0,06–0,18 (0,16)
+30		0,08–0,14 (0,12)	0,18–0,25 (0,23)
+35		0,14–0,17 (0,16)	0,25–0,32 (0,31)
+40		0,17–0,26 (0,24)	0,32–0,46 (0,44)
+45		0,26–0,41 (0,39)	0,46–0,56 (0,54)
+50		0,41–0,52 (0,51)	0,56–0,6 (0,59)
+55		0,52–0,59 (0,58)	0,6–0,62 (0,61)



Рис. 3. Фото испытательного стенда на ползучесть, установленного в термовакуумной камере STBV-1000-IV (ILKA)

Fig. 3. Creep test bench installed in the thermal vacuum chamber STBV-1000-IV (ILKA)

контролируемого нагружения образцов, усиленных композиционными материалами, при испытаниях на ползучесть был не ниже их расчетной несущей способности, определяемой с учетом рекомендаций СП 164.1325800.2014.

Исследование температурно-временной зависимости ползучести железобетонной балки, усиленной СВА, проводилось при ступенчатом изменении температуры под постоянной нагрузкой. Температура выдержки и соответствующие деформации прогиба приведены в табл. 2. Продолжительность одного температурного цикла составляла 2 ч.

Испытания на ползучесть были проведены в термовакуумной камере STBV-1000-IV (ILKA) (рис. 3).

По результатам сравнительного экспериментального исследования ползучести железобетонной балки, усиленной СВА на адгезивах РекАРМ-Б и FibArm 230+, построены обобщенные кривые ползучести железобетонной балки, усиленной СВА для заданного термосилового условия эксплуатации (рис. 4).

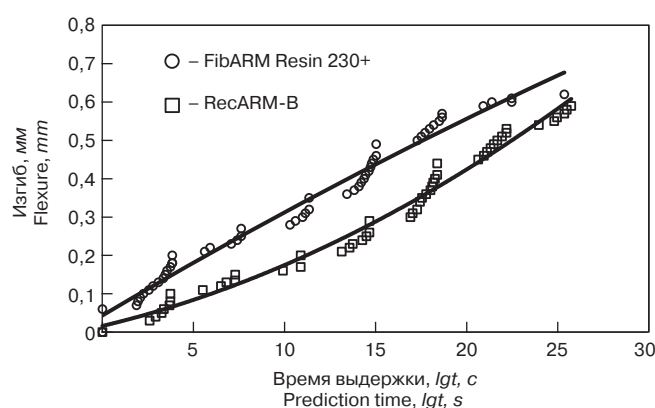


Рис. 4. Обобщенная кривая ползучести железобетонной балки, усиленной СВА на адгезиве RecARM-B и FibArm 230+

Fig. 4. Master creep curve for the reinforced concrete beam which has been reinforced with SRS based on RecARM-B and FibArm 230+ adhesives

of FibARM Tape-230/120 carbon fiber tape impregnated with epoxy adhesives (outside).

The developed compounds RecARM-B and commercial equivalent FibARM Resin 230+ were used as adhesive binders for SRS.

The test load was 70% of breaking load $P_{break}=40$ kN. The level of controlled load for the composite-reinforced samples during the creep testing was not lower than their design bearing capacity which was calculated according to the recommendations given in SP 164.1325800.2014.

The temperature-time relationship for creep of the SRS reinforced concrete beam was studied under constant load with temperature changing gradually. Table 2 shows the curing temperatures and corresponding flexural deformations. The duration of one temperature cycle was 2 hours.

The creep tests were performed in the thermal vacuum chamber STBV-1000-IV (ILKA) (Fig. 3).

The master creep curves were plotted for the specified temperature load conditions using the results of

Из данных табл. 2 и графика на рис. 4 видно, что полученные кривые подобны. Это является показателем того, что испытуемый образец в заданных интервалах температуры ведет себя как терморхеологически простая система. В исследованном интервале температуры не нарушается реология материалов. При этом следует отметить, что система на клеевом связующем РекАРМ-Б отличается меньшими значениями прогибов в сравнении с промышленным аналогом.

Данный подход (получение температурно-временных зависимостей ползучести для железобетонных балок, усиленных СВА, при воздействии постоянных нагрузок) может быть использован для прогнозирования долговечности усиленных элементов строительных конструкций по второму предельному состоянию.

Выводы

В результате проведенных исследований физико-механических характеристик разработанных клеевых связующих для устройства систем внешнего армирования и усиленной железобетонной балки можно сделать следующие выводы:

– по основным прочностным характеристикам и адгезии к бетону и стали модифицированные эпоксидные клеи (РекАРМ) соответствуют требованиям нормативной документации и свойствам промышленных аналогов;

– введение в состав основы клея дисперсии многослойных УНТ в количестве 0,0025–0,01 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидной смолы приводит к увеличению адгезионных характеристик, прочности при растяжении и изгибе;

– сравнительные экспериментальные исследования ползучести железобетонной балки, усиленной СВА на адгезивах РекАРМ-Б и FibArm 230+, и построенные обобщенные кривые ползучести свидетельствуют об идентичном характере процесса деформаций при нагружении на каждом температурном этапе. При этом для железобетонной балки, усиленной углеродной тканью и клеем РекАРМ-Б, отмечена меньшая деформативность на исследованных температурных интервалах.

Список литературы

1. Шилин А.А., Пшеничный В.А., Картузов Д.В. Внешнее армирование железобетонных конструкций композиционными материалами. М.: Стройиздат, 2007. 179 с.
2. Евдокимов А.А., Имаметдинов Э.Ш., Малаховский С.С. Усиление строительных конструкций из бетона системой внешнего армирования из углепластика // *Труды ВИАМ*. 2020. № 10 (92). С. 73–80. DOI: <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-10-73-80>.
3. Рубин О.Д., Лисичкин С.Е., Фролов К.Е. Результаты экспериментальных исследований

the comparative experimental study of creep for the reinforced concrete beam which was reinforced with SRS based on RecARM-B and FibArm 230+ adhesives (Fig. 4).

It is evident from the data in table 2 and the plot in fig. 4 that the resulting curves are similar. It indicates that the test sample behaves as a thermorheologically simple system within the specified temperature ranges. Rheology of the materials is not affected within the studied temperature range. It should also be noted that the system based on RecARM-B adhesive binder featured a lower flexure as compared to the commercial equivalent.

This approach (generation of temperature-time relationships for creep of SRS reinforced concrete beams under constant load) can be used to predict durability of reinforced elements of building structures for serviceability limit state.

Conclusion

The following conclusions can be drawn from the studies of the physical mechanical characteristics of the developed adhesive binders for structural reinforcement systems and reinforced concrete beam:

– main strength properties of modified epoxy adhesives (RecARM) and their adhesion to concrete and steel correspond to the requirements of the regulatory documents and properties of commercial equivalents;

– addition of dispersion of multi-walled carbon nanotubes to binder (0.0025–0.01 weight fractions per 100 weight fractions of epoxy resin) improves adhesion characteristics, tensile and flexural strength;

– comparative experimental studies of creep for the reinforced concrete beam, which has been reinforced with SRS based on RecARM-B and FibArm 230+ adhesives, and the plotted master creep curves indicate that the deformation process is similar under load in every temperature cycle. However, the reinforced concrete beam reinforced with carbon fiber fabric and RecARM-B adhesive features lower deformability within the studied temperature ranges.

References

1. Shilin A.A., Pshenichnyi V.A., Kartuzov D.V. Vneshnee armirovanie zhelezobetonnykh konstruktsij kompozitsionnymi materialami [External reinforcement of reinforced concrete structures with composite materials]. Moscow: Stroyizdat. 2007. 179 p.
2. Evdokimov A.A., Imametdinov E.Sh., Malakhovskii S.S. Reinforcement of concrete building structures with structural carbon fiber reinforcement system. *Trudy VIAM*. 2020. No. 10 (92), pp. 73–80. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-10-73-80>
3. Rubin O.D., Lisichkin S.E., Frolov K.E. Results of experimental studies of reinforced concrete structures of hydraulic structures reinforced with carbon belts under the action of a bending moment. *Stroitel'naya*

- железобетонных конструкций гидротехнических сооружений, усиленных углеродными лентами, при действии изгибающего момента // *Строительная механика инженерных конструкций и сооружений*. 2016. № 6. С. 58–63.
4. Pellegrino C., Giacomini G., Perlo R.A. Experimental investigation on existing precast PRC elements strengthened with cementitious composites // *Alternativas*. 2016. Vol. 17. No. 3, pp. 65–69. DOI: <http://dx.doi.org/10.23878/alternativas.v17i3.214>
 5. Nikoloutsopoulos N., Passa D., Gavela S., Sotiropoulou A. Comparison of shear strengthening techniques of reinforced concrete beams with carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) // *Procedia Structural Integrity*. 2018. Vol. 10, pp. 141–147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.09.021>
 6. Gribniak V., Pui-Lam Ng, Tamulenas V., Misiunaite I., Norkus A., Šapalas A. Strengthening of fibre reinforced concrete elements: synergy of the fibres and external sheet // *Sustainability (MDPI)*. 2019. No. 11, pp. 1–13. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/su11164456>
 7. Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Связующее холодного отверждения для строительной индустрии // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2012. № 5. С. 40–44.
 8. Бичаев М.И. Исследование влияния природных галлузитовых нанотрубок на адгезию в системе внешнего армирования // *Перспективы науки*. 2019. № 6 (119). С. 116–120.
 9. Селиванова Е.О., Смердов Д.Н. Экспериментальные исследования ползучести в композиционных материалах, усиливающих изгибаемые железобетонные элементы // *Академический вестник УралНИИпроект РААСН*. 2017. № 2 (33). С. 95–99.
 10. Старовойтова И.А., Семёнов А.Н., Зыкова Е.С., Хозин В.Г., Сулейманов А.М. Модифицированные клеевые связующие для систем внешнего армирования строительных конструкций. Часть 1. Требования к клеям. Технологические характеристики // *Строительные материалы*. 2017. № 11. С. 50–54.
 11. Сулейманов А.М., Зыкова Е.С., Старовойтова И.А., Семенов А.Н. Модифицированные клеевые связующие для систем внешнего армирования строительных конструкций. Часть 2. Физико-механические характеристики клеев // *Строительные материалы*. 2017. № 12. С. 64–67.
 12. Шакиров А.Р., Пичкалев А.А., Сулейманов А.М. Разработка метода оценки ползучести железобетонных балок, усиленных системами внешнего армирования, методом температурно-временной аналогии. *Международная научно-техническая конференция «Долговечность, прочность и механика разрушения строительных материалов и конструкций: материалы XI академических чтений РААСН»*. Саранск, 2020. С. 366–374.
 - mekhanika inzhenernykh konstruksii i sooruzhenii*. 2016. No. 6, pp. 58–63. (In Russian).
 4. Pellegrino C., Giacomini G., Perlo R.A. Experimental investigation on existing precast PRC elements strengthened with cementitious composites. *Alternativas*. 2016. Vol. 17. No. 3, pp. 65–69. DOI: <http://dx.doi.org/10.23878/alternativas.v17i3.214>
 5. Nikoloutsopoulos N., Passa D., Gavela S., Sotiropoulou A. Comparison of shear strengthening techniques of reinforced concrete beams with carbon fibre reinforced polymers (CFRPs). *Procedia Structural Integrity*. 2018. Vol. 10, pp. 141–147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.09.021>
 6. Gribniak V., Pui-Lam Ng, Tamulenas V., Misiunaite I., Norkus A., Šapalas A. Strengthening of fibre reinforced concrete elements: synergy of the fibres and external sheet. *Sustainability (MDPI)*. 2019. No. 11, pp. 1–13. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/su11164456>
 7. Chursova L.V., Raskutin A.E., Gurevich Ya.M., Panina N.N. Cold-cured binder for the construction industry. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*. 2012. No. 5, pp. 40–44. (In Russian).
 8. Bichaev M.I. Investigation of the effect of natural galloisite nanotubes on the adhesion in the structural reinforcement system. *Perspektivy nauki*. 2019. No. 6 (119), pp. 116–120. (In Russian).
 9. Selivanova E.O., Smerdov D.N. Experimental studies of creeping in composite materials that strengthen bent reinforced concrete elements. *Akademicheskii vestnik URALNIIPROEKT RAASN*. 2017. No. 2 (33), pp. 95–99. (In Russian).
 10. Starovojtova I.A., Semjonov A.N., Zykova E.S., Hozin V.G., Sulejmanov A.M. Modified glue binders for systems of external reinforcement of building structures. Part 1. Requirements for glues. Technological characteristics. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2017. No. 11, pp. 50–54. (In Russian).
 11. Sulejmanov A.M., Zykova E.S., Starovojtova I.A., Semjonov A.N. Modified glue binders for systems of external reinforcement of building structures Part 2. Physical and mechanical characteristics of glue. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2017. No. 12, pp. 64–67. (In Russian).
 12. Shakirov A.R., Pichkalev A.A., Suleimanov A.M. Development of a method for assessing the creeping of reinforced concrete beams reinforced with external reinforcement systems by the method of temperature-time analogy. *International Scientific and Technical Conference "Durability, Strength and Fracture Mechanics of Building Materials and Structures: Materials of the XI Academic Readings of the RAASN"*. Saransk. 2020, pp. 366–374. (In Russian).

Н.Н. ФОМИНА¹, канд. техн. наук (fominanani@yandex.ru); В.Г. ХОЗИН², д-р техн. наук (khozin.vadim@yandex)

¹ Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77)

² Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

Термопластичное связующее из полимерных отходов

Накопление полимерных отходов и загрязнение экосистем микропластиком стало глобальной проблемой современности. Базовой отраслью для эффективной утилизации полимерных отходов является стройиндустрия. При сборе и сортировке отходов наиболее успешно выбираются полиолефины и полиэтилентерефталат, но при использовании их в строительных композициях в качестве заполнителей не реализуется их связующий потенциал. Имеется производственный опыт переработки отходов полиолефинов в полимербетонные изделия, однако из-за отсутствия нормативной базы и недостаточного научного обоснования подбора композиций и технологий изготовления качество изделий нестабильно. В представленной работе показана возможность получения полимерпесчаных изделий с использованием отходов термопластов в качестве связующих. Полимерпесчаные образцы на основе смеси отходов полиэтилентерефталата и полипропилена в соотношении 95–80 к 5–20 мас.% имеют плотность до 2000 кг/м³, и если сравнивать с цементным бетоном – прочность при сжатии не ниже класса В12,5, на растяжение при изгибе – не ниже класса Вtb6,8 при коэффициенте вариации 30%, а также более высокую ударную прочность. Технология изготовления малоэнергоемкая, изделия приобретают отпускную прочность в течение часа после изготовления. Повышение воспроизводимости показателей свойств полимербетонов на основе отходов термопластов остается важной технологической задачей. Использование отходов термопластов в качестве связующих в строительных композициях – реальный путь решения экологической проблемы пластикового загрязнения, соответствующий концепции устойчивого развития и принципам циркулярной экономики.

Ключевые слова: полимерные отходы, термопластичное связующее, полиэтилентерефталат, полипропилен, полимерпесчаное изделие, устойчивое развитие.

Для цитирования: Фомина Н.Н., Хозин В.Г. Термопластичное связующее из полимерных отходов // *Строительные материалы*. 2021. № 1–2. С. 105–114. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-105-114>

N.N. FOMINA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (fominanani@yandex.ru); V.G. KHOZIN², Doctor of Sciences (Engineering) (khozin.vadim@yandex.ru)

¹ Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (77, Politechnicheskaya Street, Saratov, 410054, Russian Federation)

² Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Thermoplastic Binder from Plastic Waste

The accumulation of plastic waste and the pollution of ecosystems with micro plastics has become a global problem of our time. The basic industry for the efficient utilization of plastic waste is the construction industry. When collecting and sorting waste, polyolefins and polyethylene terephthalate are most successfully selected, but when they are used in building compositions as fillers, their binding potential is not realized. We have production experience in processing polyolefin waste into polymer concrete products; however, the quality of the products is unstable, due to the lack of a regulatory framework and insufficient scientific justification for the selection of compositions and manufacturing technologies. The possibility of obtaining polymer sand concrete products using thermoplastic waste as binders is shown. Polymer sand samples based on a mixture of polyethylene terephthalate and polypropylene waste in a ratio of 95–80 to 5–20% by mass have a density of up to 2000 kg/m³, and, if compared with cement concrete, the compressive strength is not lower than class B12.5, tensile strength in bending is not lower than class Btb6.8 with a variation coefficient of 30%, have higher impact strength. Manufacturing technology is of low-power consumption; products acquire tempering strength within an hour after manufacturing. Increased reproducibility of indicators of properties of polymer concrete based on thermoplastic waste remains an important technological challenge. The use of thermoplastic waste as binders in building compositions is a real way to solve the environmental problem of plastic pollution, corresponding to the concept of sustainable development and the principles of a circular economy.

Keywords: plastic waste, thermoplastic binder, polyethylene terephthalate, polypropylene, polymer sand concrete, sustainable development.

For citation: Fomina N.N., Khozin V.G. Thermoplastic binder from plastic waste. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 1–2, pp. 105–114. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-105-114>

Интенсивное развитие технологий производства и применения синтетических полимеров и композитов на их основе объясняется их технологическими, эксплуатационно-техническими и экономическими преимуществами перед природными и искусственными материалами. В последние годы общемировые объемы выпуска полимеров составляют более 400 млн т ежегодно, а в общей сложности человечество уже произвело 9,2 млрд т полимеров [1, 2]. Это неизбежно приводит к накоплению огромного количества полимерных отходов. Многие полимерные изделия выходят из употребления из-за морального, а не физического износа (игрушки, модный текстиль, предметы обихода и др.). Самый большой сектор полимерных

The intensive development of synthetic polymers and composites based on them production and use technologies is explained by their technological, operational, technical and economic advantages over natural and artificial materials. In recent years, the global production of polymers has been more than 400 million tons annually, and in total, humanity has already produced 9.2 billion tons of polymers [1, 2]. This inevitably leads to the accumulation of a huge amount of polymer waste. Many polymer products go out of use due to moral rather than physical wear and tear (toys, fashionable textiles, household items, etc.). The largest sector of polymeric materials – packaging (one third of polymeric products) – was originally designed for a short operational period, and very quickly

материалов – упаковка (треть полимерной продукции) – изначально рассчитан на короткий эксплуатационный период и очень быстро оказывается в отходах. Попав в отходы, из-за исключительной химико-биологической стойкости полимерные материалы фактически не разлагаются, а, разрушая и охрупчиваясь, постепенно распадаются на более мелкие фрагменты. В результате во всех экосистемах планеты (в воде, воздухе, почве, живых организмах) присутствует так называемый микропластик (частицы синтетических полимеров размерами от 1 мкм до 5 мм). Последствия воздействия микропластиков мало исследованы, и загрязнение ими окружающей среды включено Программой ООН (UNEP) в число десяти основных экологических проблем [3–5].

Высшие ступени иерархии обращения с отходами (ГОСТ Р 56828.31–2017; Directive 2008/98/EC on Waste) предполагают предотвращение и минимизацию их образования, и во многих странах мира прослеживается тенденция на ограничение использования полимерных материалов. Однако даже в сфере производства упаковки отказ от пластика в пользу бумаги, стекла, биоразлагаемых материалов на сегодняшний день не обоснован. Одноразовые пластиковые изделия стали незаменимы, когда речь зашла о безопасности. Так, с началом пандемии COVID-19 производство пластиковой упаковки для воды, продуктов, бытовой химии, фармацевтики выросло на 10–15%, в то время как в целом промышленное производство в период пандемии упало на 9,8% [6]. Впрочем, и в других отраслях в обозримой перспективе отказ от полимеров нереалистичен. Следовательно, согласно иерархическому порядку, полимерные отходы должны утилизироваться, предпочтительно через переработку во вторичные материальные ресурсы.

Стройиндустрия в принципе является базовой отраслью для утилизации различных отходов, в том числе и полимерных. Ведь строительство потребляет колоссальные объемы разнообразных материалов, а требования к степени загрязненности сырья в целом лояльны. Второй важный и определяющий фактор – это длительный жизненный цикл строительной продукции, исчисляемый десятилетиями, в отличие от других вариантов применения полимерного вторсырья – предметов обихода, текстиля и тем более упаковки, как правило, одноразовой. Поэтому переработка полимерных отходов в строительные изделия с длительным жизненным циклом является наиболее эффективным решением проблемы их утилизации. При этом отходы не уничтожались (как в случае сжигания) и длительное время не переходили в разряд микропластиков, а оставались видоизмененными – в изделиях и конструкциях зданий и сооружений с нормативным сроком эксплуатации до ста и более лет.

В мире наиболее масштабными по производству и успешно выбираемыми из отходов полимерами являются полиолефины и полиэтилентерефталат [7, 8], и именно они в первую очередь идентифицируются в составе микропластика [3–5]. Поэтому представлен-

ends up in waste. Once in the waste, polymer materials do not actually decompose, due to their exceptional chemical and biological resistance, but, destructing and becoming fragile, gradually disintegrate into smaller fragments. As a result, there is a so-called micro plastic (particles of synthetic polymers from 1 μm to 5 mm in size), in all ecosystems of the planet (in water, air, soil, living organisms). The consequences from exposure of micro plastics are poorly studied, and their pollution of the environment is included among the 10 major environmental problems by the UN Program (UNEP) [3–5].

The highest levels of the waste management hierarchy (GOST R 56828.31-2017; Directive 2008/98/EC on Waste) presuppose the prevention and minimization of waste formation and there is a tendency to limit the use of polymeric materials in many countries of the world. However, even in the field of packaging production, the abandonment of plastic in favor of paper, glass, biodegradable materials is currently not justified. Disposable plastic products have become indispensable when it comes to safety. So, with the onset of the COVID-19 pandemic, the production of plastic packaging for water, food, household chemicals, pharmaceuticals increased by 10–15%, while in general industrial production fell by 9.8% during the pandemic [6]. However, in the foreseeable future, abandoning polymers is unrealistic in other industries as well. Therefore, according to the hierarchical order, polymer waste must be utilized, preferably by processing into secondary material resources.

The construction industry, in principle, is the basic industry for the disposal of various wastes, including polymer waste. After all, construction consumes colossal amounts of various materials, and the requirements for the contamination degree of raw materials are generally loyal. The second important and determining factor is the long life cycle of construction products that is calculated in decades, unlike other application options of polymer recyclable materials, such as household items, textiles, especially packaging, disposable, as a rule. Therefore, the processing of polymer waste into construction products with a long life cycle is the most effective solution to the problem of their disposal. At the same time, the waste is not destroyed (as in the case of incineration), and for a long time does not pass into the category of micro plastics, but remains in a modified form – in products and structures of buildings with a standard service life of up to 100 years or more.

The largest in terms of production and successfully selected polymers from waste in the world are polyolefins and polyethylene terephthalate [7, 8], and it is they that are primarily identified in the composition of micro plastics [3–5]. That is why the presented work is aimed at analyzing scientific and technical information on the processing of secondary polyolefins and polyethylene terephthalate into building materials, and, secondly, on our own research of building composites based on binders from these polymer wastes.

Quite a lot of publications are devoted to the processing of polymer waste into construction products. Thus, a

ная работа нацелена, во-первых, на анализ научной и технической информации о переработке вторичных полиолефинов и полиэтилентерефталата в строительные материалы и, во-вторых, на собственные исследования строительных композитов на основе связующих из отходов этих полимеров.

Переработке полимерных отходов в строительные изделия посвящено достаточно много публикаций. Так, по поисковому запросу на сайте ScienceDirect по набору ключевых слов plastic, waste, construction (пластик, отходы, строительство) выходит список из более 46 тыс. ссылок, больше половины которых опубликовано за последние десять лет. Большинство работ связано с использованием полимерных отходов как заполнителей в цементных и асфальтобетонах, т. е. полимерные частицы рассматриваются как инертный материал. Очевидно, что при этом не используется связующий потенциал термопластичных полимерных отходов. Кроме того, частицы PET и PE не имеют адгезии к цементному камню и поэтому снижают прочность цементных композитов: переработка полимерных отходов в заполнители отчасти решает задачу их утилизации, но не снижает потребности в первичных термопластах. Использование же термопластов в качестве связующих в полимерминеральных композитах позволит получать долговечные коррозионно-стойкие изделия с повышенными декоративными и механическими свойствами, характерными для полимербетонов на первичных полимерах.

Информационный поиск (по РФ и ближнему зарубежью) производителей строительных изделий с использованием полимерных отходов в качестве связующих дал следующие результаты. О производстве широкого спектра полимерпесчаных изделий строительного назначения сообщают компании:

- Tetto (Московская обл.);
- ООО «Завод Полимеркварц» (г. Набережные Челны);
- Руслана (Винница, Украина);
- «Синергия-С» (Самара).

На сайтах компаний указано, что изделия изготавливаются только из высококачественного сырья. Некоторые производители без какого-либо обоснования заявляют о сроках службы этих изделий не менее пятидесяти лет. Об использовании полимерных отходов они не сообщают, хотя велика вероятность, что полимерные отходы все же используются. В пользу этого свидетельствуют предложения машиностроительных компаний, поставляющих технологические линии по изготовлению аналогичных изделий из полимерных отходов, например Ивановский механический завод, Сколковский механический завод, «Сифания-Экотехника». Таким образом, производственный опыт переработки полимерных отходов (большей частью полиолефинов) имеется. Перспективность изготовления таких изделий отмечалась еще в 1994 г. авторами статьи [9]. Качество изделий (люков, черепицы, тротуарной плитки) варьирует от высокого до недопустимо низкого (по данным анализа

search query on the ScienceDirect website for a set of keywords “plastic, waste, construction” leaves a list of more than 46 thousand links, more than half of which have been published over the past 10 years. Most of the papers are related to the use of polymer waste as aggregates in cement and asphalt concrete, i. e. polymer particles are considered as an inert material. Obviously, the binding potential of thermoplastic polymer waste is not used. In addition, PET and PE particles do not adhere to cement stone and therefore reduce the strength of cement composites. That is the processing of polymer waste into fillers partly solves the problem of their utilization, but does not reduce the need for primary thermoplastics. The use of thermoplastics as binders in polymer mineral composites will make it possible to obtain durable corrosion-resistant products with enhanced decorative and mechanical properties characteristic of polymer concretes based on primary polymers.

Information search (across the Russian Federation and neighboring countries) of manufacturers of construction products using polymer waste as binders gave the following results. The following companies report on the production of a wide range of polymer sand products for construction purposes:

- Tetto (Moscow region);
- LLC “Plant Polimerkvarts” (Naberezhnye Chelny;
- Ruslana, Vinnitsa, Ukraine (<http://ruslana.vin.ua>);
- “Synergy-C” (<https://synergy-samara.ru>).

The companies’ websites indicate that products are made only of high quality raw materials. Some manufacturers claim without any justification that these products have a lifespan of at least 50 years. They do not report the use of polymer waste, although it is highly likely that polymer waste is still used. This is supported by the proposals of machine-building companies supplying technological lines for the manufacture of similar products from polymer waste (for example, Ivanovo Mechanical Plant, Skolkovo Mechanical Plant, “Sifania-Ecotekhnika”). Thus, we have experience in the processing of polymer waste (mostly polyolefins). Such products manufacture prospects were noted by the authors of the article back in 1994 [9]. The quality of products (hatches, roof tiles, paving slabs) varies from high to unacceptably low (according to the analysis of forums on this topic on the Internet). To obtain consistently high-quality polymer-sand products from polymer waste, it is necessary to select compositions and technological modes based on studies of the processes of structure formation.

Literature data analysis on polymer concrete products based on thermoplastic waste is presented in table 1. It does not include patent information, as well as information on wood-polymer composites (WPC).

Table 1 data show that due to the lack of regulatory documents for polymer sand products, different authors use different samples and different test methods. That is why it is difficult to compare the above results. Nevertheless, it is obvious that on the basis of polymer waste it is possible to obtain construction products with

Таблица 1
Table 1

Составы композиций и свойства образцов полимербетонов на основе термопластичных отходов (анализ научной информации)
Structures of compositions and properties of polymer concrete samples based on thermoplastic waste (analysis of scientific information)

Основные компоненты композиции The main components of the composition	Наполнитель Filler	Технология изготовления и композиции образцов Manufacturing technology of samples and compositions	Степень наполнения, % Filling degree, % mass	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	Прочность, МПа Strength, MPa, under		Водопоглощение, мас. % (или коэффициент размягчения) Water absorption, % mass. or softening factor	Размеры исследуемых образцов Dimensions of the studied samples	Рекомендации по области применения Application recommendations	Ссылки References
					При сжатии compression	При изгибе bending conditions				
PE пленка PE film	Влажная глина, отходы PET или отходы резины Wet clay, PET waste or rubber waste	Приготовление смеси, холодное прессование, сохранение формы за счет формовочных свойств глины, сушка, термообработка при 180°C в течение 480 мин Mix preparation, cold pressing, shape retention due to the molding properties of clay, drying, heat treatment at 180°C for 480 min	84–91	0,83–1,4	15,4–7,9	-	9,2–13,7	Цилиндры высотой и диаметром 50 мм Cylinders with a height and diameter of 50 mm	Стеновой камень Wall stone	[10]
PE или смесь PE и PET в соотношении 3:1 PE, PP и др. PE, PP, etc.	Мел, обожженный песок Chalk, burnt sand	Измельчение полимерных отходов, смешивание с наполнителем, горячее прессование при 270°C и давлении 16–17 МПа в течение 7–10 мин Shredding of polymeric waste, mixing with filler, hot pressing at 270°C and pressure 16–17 MPa for 7–10 minutes	0–50	-	-	39–22	-	Пластины Slabs	Отделочная стеновая и напольная плитка Finishing wall and floor tiles	[11]
LDPE LDPE	Кварцевый и керамзитовый песок и др. Quartz and expanded clay sand, etc.	-	75–90	1–2	8–30	5–20	до 2,5 up to 2.5	-	Конструкционные и фильтрующие материалы Construction and filter materials	[9]
LDPE LDPE	Песок Sand	Плавление полимерных отходов при температуре до 150°C, введение в расплав песка, перемешивание, литье в подогретые до 100°C формы Melting of polymer waste at temperatures up to 150°C, introducing sand into the melt, mixing, casting into molds heated to 100°C	75	1,7–1,77	до 27,3 up to 27.3	-	-	Кубы с ребром 50 мм Cubes with an edge of 50 mm	Блок, брусчатка Block, paving stones	[12]
PP, HDPE	Дробленый известняк до размеров частиц не более 4,76 мм Crushed limestone to a particle size of no more than 4.76 mm	Измельчение полимера до 0,297–2,38 мм, смешивание с наполнителем, закладка смеси в форму, термостатирование при 195°C в течение 2,5 ч (для PP) и 1,75 ч (для PE); трамбовка 25 ударов весом 2 кг Grinding the polymer to 0.297–2.38 mm, mixing with filler, filling the mixture into the mold, thermo stating at 195°C for 2.5 hours (for PP) and 1.75 hours (for PE); 25 ramming blows 2 kg in weight	78	1,4 на PE; 1,65 на PP 1,4 на PE; 1,65 на PP	10,29 на PE; 30,4 на PP 10,29 на PE; 30,4 на PP	-	Коэффициент размягчения 0,95 на PP; 0,85 на PE Softening factor 0.95 per PP; 0.85 per PE	Кубы с ребром 50,8 мм – сжатие; балки 34×34×160 мм – изгиб Cubes with an edge of 50.8 mm – compression; beams 34×34×160 mm – bending	Дорожные покрытия, отделочные изделия для облицовки стен, малые архитектурные формы и др. Road coverings, permeable coverings, finishing products for wall cladding, small architectural forms, etc	[13]

Окончание табл. 1
End of table 1

Связующее из отходов Waste binder	Основные компоненты композиции The main components of the composition		Технология изготовления и составы образцов Manufacturing technology of samples and compositions	Степень наполнения, мас. % Filling degree, % mass	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	Прочность, МПа Strength, MPa, under		Водопоглощение, мас. % (или коэффициент размягчения) Water absorption, % mass. or softening factor	Размеры образцов исследованных Dimensions of the studied samples	Рекомендации по области применения Application recommendations	Ссылки References
	Наполнитель Filler	При сжатии compression				При изгибе bending					
PE, PET	Песок с размерами частиц 0,2–1,2 мм Sand particle size 0.2–1.2 mm	Измельчение полимеров не более 0,2–0,3 мм; 1-й вариант – смешивание с песком, нагрев смеси при 250–270°C 10–15 мин, горячее смешивание; 2-й вариант – плавление полимера, подача в горячей смеситель с нагретым песком, горячее смешивание 3–10 мин, подача смеси в форму, прессование Grinding of polymers no more than 0.2–0.3 mm; Option 1 – mixing with sand, heating the mixture at 250–270°C for 10–15 minutes, hot mixing; Option 2 – polymer melting, feeding into a hot mixer with heated sand, hot mixing for 3–10 minutes, feeding the mixture into a mold, pressing	20–50	1,635–1,925 на PE; 1,92–2,39 на PET 1,635–1,925 per PE; 1,92–2,39 per PET	-	16–28 на PE; 72,5–92,6 на PET (по ГОСТ 9550) 16–28 per PE; 72,5–92,6 per PET (according to GOST 9550)	-	Вырезались из отпрессованной заготовки Cut from a pressed blank	Напольная плитка и др. Floor tiles, etc.	[14]	
PET, PP	Известняковая мука, микрокальцит, монтмориллонитовая глина Limestone flour, micro calcite, montmorillonite clay	Плавление полимерных отходов при 270°C, введение полимерной добавки и наполнителя, горячее смешивание, прессование при 25 МПа в течение 2 мин Melting of polymer waste at 270°C, introduction of polymer additive and filler, hot mixing, pressing at 25 MPa for 2 min	50–85	-	32–67	4,5–10,5	Призмы 40×40×80 мм – сжатие; плитки 40×80×10 мм – изгиб Prisms 40×40×80 mm – for compression; tiles 40×80×10 mm – for bending	Полимербетонные композиты строительного назначения Polymer concrete composites for construction purposes	[15]		
PET	Кварцевый песок Quartz sand	То же The same Смешивание измельченных до 1 см полимерных отходов с песком, уплотнение композиции в форме, термостатирование формы при 270°C в течение 1 ч Mixing of polymer waste crushed to 1 cm with sand, compacting the composition in the mold, thermo stating the mold at 270°C for 1 hour	70–85	1,813–1,961	10–76,4	4–17,4	0,3–7	То же The same	То же The same	[16]	

форумов по этой теме в Интернете). Для получения стабильно качественных полимерпесчаных изделий из отходов полимеров необходим подбор составов и технологических режимов, основанных на исследованиях процессов структурообразования.

Анализ литературных данных, посвященных полимербетонным изделиям на основе отходов термопластов, представлен в табл. 1. В него не включена патентная информация, а также сведения о древесно-полимерных композитах (ДПК).

Данные табл. 1 показывают, что из-за отсутствия нормативных документов на полимерпесчаные изделия разные авторы используют разные образцы и разные методики их испытаний. Поэтому сравнивать приведенные результаты сложно. Тем не менее очевидно, что на основе полимерных отходов можно получить строительные изделия с прочностью при сжатии на уровне цементных бетонов и с прочностью при изгибе в разы большей; с низкими значениями водопоглощения и плотности. Значительная часть данных относится к отходам PE либо к смеси отходов полиолефинов. В разработках с использованием только отходов PET или в их смесях с PE указана высокая прочность образцов.

PET относится к инженерным полимерам и характеризуется высокой жесткостью, твердостью, длительной прочностью, повышенной теплостойкостью и высокой атмосферостойкостью. Это один из шести важнейших технических полимеров и король сегмента бутилированных напитков (87% бутилированной воды в Европе в 2016 г. продано в PET упаковке) [17]. PET также является полимером, наиболее пригодным к рециклингу с возможностью потенциально неограниченного повторного использования. Поэтому в наших исследованиях именно rPET выбран в качестве основного полимера.

Материалы и методы

Исследовались полимерные отходы без предварительной мойки и очистки, измельченные резанием на частицы размерами до 5 см:

– отходы полиэтилентерефталата (rPET) – смесь обрезков прозрачных и цветных бутылок из-под напитков с отделенными крышками и этикетками;

– отходы полиэтилена низкого давления (rHDPE) – смесь обрезков крышек от пластиковых бутылок и пузырьков из-под моющих средств;

– отходы полипропилена (rPP) – смесь обрезков пищевых контейнеров.

В качестве наполнителя во всех композициях использован высушенный кварцевый речной песок с модулем крупности 1,2 по ГОСТ 8736–93. На основании ранее полученных экспериментальных результатов [18], а также для облегчения последующей интерпретации данных о свойствах связующих степень наполнения всех полимерпесчаных композиций составляла 70 мас. %.

Технология приготовления композиций и образцов заключалась в следующем. Измельченные поли-

compressive strength at the level of cement concrete and with many times greater bending strength; with low values of water absorption and density. A significant part of the data relates to PE waste, or to a mixture of polyolefin waste. In developments using only PET wastes or in their mixtures with PE, the high strength of the samples is indicated.

PET belongs to engineering polymers and is characterized by high rigidity, hardness, long-term strength, increased heat resistance and high weather resistance.

It is one of the six most important technical polymers and the “king” of the bottled beverage segment (in 2016 87% of bottled water in Europe was sold in PET packaging) [17]. PET is also the most recyclable polymer with the potential for unlimited reuse. Therefore, it was rPET that was chosen as the main polymer in our studies.

Materials and methods

Polymer waste was investigated, without preliminary washing and cleaning, crushed by cutting into particles up to 5 cm in size:

– polyethylene terephthalate waste (rPET) – a mixture of cuttings from transparent and colored beverage bottles, with lids and labels separated;

– waste of low-pressure polyethylene (rHDPE) – a mixture of scraps of caps from plastic bottles and bottles from detergents;

– polypropylene waste (rPP) – a mixture of scraps of food containers.

Dried quartz river sand with a size modulus of 1.2 according to GOST 8736 was used as filler in all compositions. Based on the previously obtained experimental results [18], as well as to facilitate the subsequent interpretation of the data on the properties of binders, the degree of filling of all polymer-sand compositions was 70% by mass.

The technology for preparing the compositions and samples was as follows. Crushed polymer waste was loaded into an automated melting and mixing unit, the mass was melted at a temperature of 270°C with continuous stirring, then heated sand was added to the melt, the mixture was mixed until homogeneous condition. The prepared mixture was loaded into a mold heated to 100°C. The samples were pressed at a specific pressure of 25 MPa for 2 min and then removed from the mold. The samples were tested in twenty four hours after manufacturing.

Samples with dimensions of 40×40×80 mm were made for compression tests. Such samples are similar to the halves of beams when testing cements for strength according to GOST 310.4. To determine the impact strength the samples were cut in half on a mechanical pile driver, i. e. had the shape of a cube with an edge of 40 mm. Specific impact strength was evaluated by the work of the sample related to its volume. Samples for determining the flexural strength were in the form of plates with dimensions in plan of 10×40×80 mm. The hardness was determined with a Shore D durometer, model NT-6510.

Таблица 2
Table 2

Составы связующих и свойства наполненных образцов (степень наполнения 70 мас. %)
 Compositions of binders and properties of filled samples (filling degree 70% mass)

Составы связующих, мас. % Binder compositions mass %			Прочность, МПа Strength, MPa, under		Удельная ударная вязкость, Дж/см ³ Specific impact strength, J/cm ³	Средняя плотность, г/см ³ Average density, g/cm ³	Твердость по Шору D Shore hardness D
rPET	rPP	rHDPE	При сжатии Compression	При изгибе Bending			
–	100	–	26,9	13,5	485,8	1514	71,7
–	–	100	25,8	27,4	25,4	1571	72
100	–	–	82	33,6	12,8	1924	88,7
99	1	–	52,3	18,8	–	–	–
97,5	2,5	–	52	23,6	–	1965	85,7
95	5	–	53,6	21,3	46	1928	84
92,5	7,5	–	51,2	22,4	–	–	–
90	10	–	64,9	22,2	–	1937	81,3
87,5	12,5	–	59,7	21	–	–	–
80	20	–	56,7	21,7	39,3	1926	–
70	30	–	30	12,6	–	1738	76,7

мерные отходы загружались в автоматизированный плавильно-смесительный агрегат, масса плавилась при температуре 270°C при непрерывном перемешивании, далее в расплав вводился нагретый песок, смесь перемешивалась до однородного состояния. Готовая смесь загружалась в подогретую до 100°C пресс-форму. Образцы прессовались при удельном давлении 25 МПа в течение 2 мин, а затем извлекались из формы. Образцы подвергались испытаниям через сутки после изготовления.

Для испытаний при сжатии изготавливались образцы размерами 40×40×80 мм. Такие образцы аналогичны половинкам балочек при испытании цементов на прочность по ГОСТ 310.4. Для определения ударной прочности на механическом копре образцы разрезались пополам, т. е. приобретали форму куба с ребром 40 мм. Удельную ударную вязкость оценивали работой образца, отнесенной к его объему. Образцы для определения прочности при изгибе имели форму пластин с размерами в плане 10×40×80 мм. Твердость определялась дюрометром Шора D, модель НТ-6510.

Для получения достоверных результатов на каждую экспериментальную точку изготавливалось необходимое и достаточное для математической обработки данных количество образцов (от шести и более).

Результаты и обсуждение

Составы исследуемых композиций и свойства полученных образцов представлены в табл. 2. и на рисунке.

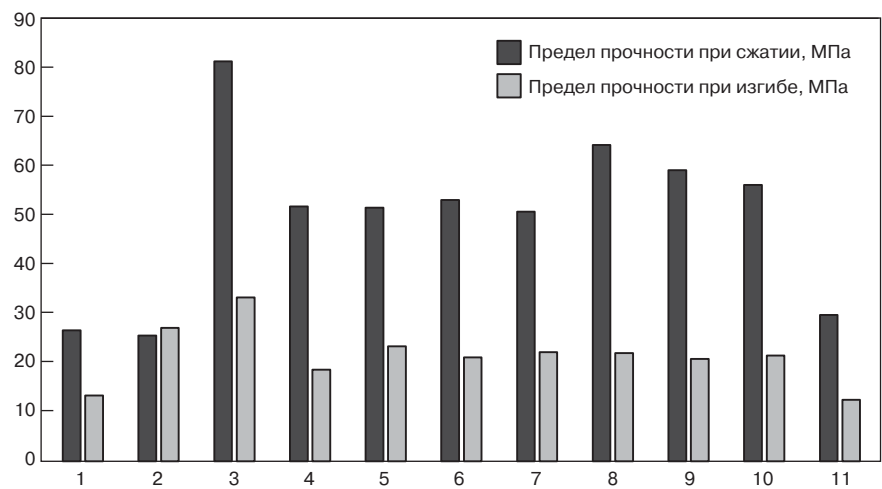
Уровень прочности при сжатии у образцов на индивидуальном rHDPE согласуется с данными [9, 12, 14], но выше, чем показана

To obtain reliable results, for each experimental point, the number of samples necessary and sufficient for mathematical processing of the data (from 6 and more) was made.

Results and discussion

The components of the studied compositions and the properties of the samples obtained by us are presented in Table 2. and in figure.

The level of compressive strength in specimens on individual rHDPE is consistent with the data [9, 12, 14], but is higher than shown in [10, 13]. The flexural strength of specimens based on rPET is lower than shown in [11, 14]. This is due to the different degrees of filling, production technology and sample testing methods. The analysis of the obtained experimental data shows that when using individual thermoplastic wastes as binders, the ratio of the level of individual properties is ambiguous: from low to high. Thus, samples on individual rPET during static tests



Зависимость прочности полимерпесчаных образцов от состава связующего (составы в табл. 2)
 Dependence of the strength of polymer-sand samples on the composition of the binder (composition numbers are in Table 2)

но в [10, 13]. Прочность при изгибе у образцов на основе rPET ниже, чем показано в [11, 14]. Это объясняется разной степенью наполнения, технологией получения и методами испытания образцов. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что при использовании индивидуальных отходов термопластов в качестве связующих соотношение уровня отдельных свойств неоднозначно: от низкого до высокого. Так, образцы на индивидуальном rPET при статических испытаниях прочные, но очень хрупкие. Образцы на rHDPE имеют низкую ударную прочность, а на rPP, напротив, весьма ударостойки. Причем характер разрушения при ударе у образцов на полиолефинах принципиально иной: образованию трещин предшествует пластическая деформация с существенным смятием образцов. В табл. 2 не вошли технологические свойства смеси, но стоит отметить, что на индивидуальном rHDPE получить однородную смесь крайне сложно из-за высокой вязкости расплава полимера.

Композиции на смесевых связующих имеют предпочтительный комплекс деформационно-прочностных свойств. Важно отметить, что при достаточном количестве образцов на каждую экспериментальную точку (от шести и более) разброс экспериментальных значений внутри серии образцов большой: коэффициент вариации прочности находится в интервале от 10 до 30%, что связано с непостоянством состава, различной предысторией и степенью загрязненности отходов. Это следует учитывать при проектировании изделий и конструкций из полимерпесчаных смесей на основе полимерных отходов и в качестве расчетного прочностного показателя полимербетона следует использовать не среднее, а минимальное в серии значение прочности. Отметим, что в [12] исследовалось по три образца, в [13] – по два и более образца на каждую экспериментальную точку и в этом случае судить о воспроизводимости результата еще сложнее.

Полученные авторами данные показали, что исследуемые полимербетоны на основе отходов термопластов по ГОСТ 25192–2012 относятся к легким бетонам и по аналогии с цементными по ГОСТ 25820–2014 соответствуют маркам от D1600 до D2000. Плотность и твердость снижаются монотонно, по мере увеличения массовой доли полиолефинов в композиции. По прочности при сжатии при коэффициенте вариации 30% полученные полимербетоны соответствуют классу не ниже B12,5, а по прочности на растяжение при изгибе – не ниже $B_{тб}6,8$ по ГОСТ 26633–2015. Наиболее высокие прочностные показатели достигаются при совмещении отходов термопластов, а именно rPET и rPP в соотношении 90–80 к 10–20 мас. % соответственно (см. рисунок). Возможно, что при массовой доле rPP в смеси термопластов от 10% структура связующего переходит от матричной системы (матрица rPET с включениями rPP) к системе взаимопроникающих сеток. Однако, чтобы это утверждать, необходимы дополнительные исследования.

Потенциально полимербетоны на основе вторичных термопластов имеют высокую водо-, морозо-

are strong, but very fragile. Specimens on rHDPE have low impact strength, and specimens on rPP, on the contrary, are very shock-resistant. Moreover, the nature of the fracture upon impact in the samples on polyolefins is fundamentally different - the formation of cracks is preceded by plastic deformation with significant crushing of the samples. The table does not include the technological properties of the mixture, but we should note that it is extremely difficult to obtain a homogeneous mixture on individual rHDPE, due to the high viscosity of the polymer melt.

Compositions based on mixed binders have a preferred set of deformation and strength properties. It is important to note that with a sufficient number of samples for each experimental point (from 6 or more), the scatter of experimental values within a series of samples is large – the coefficient of variation of strength is in the range from 10 to 30%, which is associated with the variability of the composition, different prehistory and the degree of contamination of waste. This should be taken into account when designing products and structures from polymer-sand mixtures based on polymer waste, and not the average, but the minimum strength value in the series should be used as the calculated strength indicator of polymer concrete. It should be noted that in [12] 3 samples were studied, and in [13] – 2 or more samples for each experimental point, and in this case it is even more difficult to judge the reproducibility of the result.

The data obtained by us showed that the investigated polymer concretes based on thermoplastic waste according to GOST 25192 belong to lightweight concretes, and by analogy with cement ones according to GOST 25820 correspond to grades from D1600 to D2000. Density and hardness decrease monotonically as the mass fraction of polyolefins in the composition increases. In terms of compressive strength with a coefficient of variation of 30%, the obtained polymer concretes correspond to a class not lower than B12.5, and in terms of tensile strength in bending – not lower than $B_{тб}6.8$ according to GOST 26633. The highest strength indicators are achieved when combining thermoplastic waste, namely rPET and rPP in a ratio of 90–80 to 10–20% by mass respectively (see figure). It is possible that at a mass fraction of rPP in a mixture of thermoplastics from 10%, the binder structure changes from a matrix system (an rPET matrix with rPP inclusions) to a system of interpenetrating networks. However, more research is needed to confirm this.

Potentially, polymer concretes based on secondary thermoplastics have high water and frost resistance, oil and petrol resistance and, in general, chemical resistance. It is a promising material for the development of permeable filter concretes, for the creation of “green” coatings, for example. It is important that cracks on products made of polymer concrete based on thermoplastics can be healed directly under operating conditions, for example, using IR emitters [13]. At the same time, defective or damaged polymer concrete products

стойкость, масло-, бензостойкость и в целом химическую стойкость. Это перспективный материал для разработки проницаемых фильтрующих бетонов, например для создания «зеленых» покрытий. Важно, что трещины на изделиях из полимербетонов на основе термопластов могут залечиваться непосредственно в эксплуатационных условиях, например при помощи ИК-излучателей [13]. В то же время бракованные или испорченные полимербетонные изделия на основе термопластов могут быть переработаны в такие же изделия многократно.

Выводы

Использование отходов термопластов в качестве связующих в строительных композициях – реальный путь решения экологической проблемы пластикового загрязнения, соответствующий концепции устойчивого развития, поскольку такой способ переработки способствует снижению потребности в первичных полимерах.

Используя неочищенные отходы полиэтилентерефталата в смеси с отходами полиолефинов, предпочтительно полипропилена, в соотношении 95–80 к 5–20% по массе и наполняя смесь региональными доступными минеральными песками, можно получать изделия с комплексом свойств, достаточным для изготовления тротуарной, облицовочной, тактильной плитки, бордюрного камня, крышек канализационных люков, газонных решеток и подобных изделий. Технология изготовления изделий малоэнергоёмкая, изделия приобретают отпускную прочность в течение часа после изготовления.

Основные сложности переработки отходов термопластов в полимербетонные изделия – это малые объемы выборки по РФ, хотя в перспективе полимерные отходы должны стать дешевым доступным сырьем. Отсутствие нормативных документов, широкого производственного опыта работы с бетонами на основе термопластов, недостаток исследований также сдерживают развитие таких технологий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Geyer R., Jambeck J., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // *Science Advances*. 2017. Vol. 3. No. 7. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
2. Geyer R. Earth and Plastic. 2020. DOI: <https://doi.org/10.11647/obp.0193.24>.
3. Ruimin Q., Davey L.J., Zhen L., Qin L., Changrong Y. Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review // *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 703. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134722>.
4. Xu Ch., Zhang B., Gu Ch., Shen Ch., Yin Sh., Aamir M., Li F. Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment? // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 400. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123228>.
5. Horton A.A., Walton A., Spurgeon D.J., Lahive E., Svendsen C. Microplastics in freshwater and terrestrial

based on thermoplastics can be recycled into the same products many times.

Conclusions

The use of thermoplastic waste as binders in building compositions is a real way to solve the environmental problem of plastic pollution, which corresponds to the concept of sustainable development, because this method of processing helps to reduce the need for primary polymers.

Using crude polyethylene terephthalate waste in a mixture with polyolefins waste, preferably polypropylene, in a ratio of 95–80 to 5–20% by mass and filling the mixture with regionally available mineral sands, it is possible to obtain products with a set of properties sufficient to make tactile, paving, facing, tiles; curbstones, manhole covers, lawn grates and similar products. Manufacturing technology is of low-power consumption; products acquire tempering strength within an hour after manufacturing.

The main difficulties in processing thermoplastic waste into polymer concrete products are low demand in the Russian Federation, although in the future, polymer waste should become a cheap and available raw material. The lack of regulatory documents, of wide production experience in working with concretes based on thermoplastics, and the lack of research also hinder the development of such technologies.

The authors wish to declare that they have no conflict of interest.

References

1. Geyer R., Jambeck J., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. 2017. Vol. 3. No. 7. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
2. Geyer R. Earth and Plastic. 2020. DOI: <https://doi.org/10.11647/obp.0193.24>.
3. Ruimin Q., Davey L.J., Zhen L., Qin L., Changrong Y. Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 703. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2019.134722](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134722).
4. Xu Ch., Zhang B., Gu Ch., Shen Ch., Yin Sh., Aamir M., Li F. Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment? *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 400. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123228>.
5. Horton A.A., Walton A., Spurgeon D.J., Lahive E., Svendsen C. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*. 2017. Vol. 586. pp. 127–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>.
6. Packaging market. State, trends and innovations. *Polimernye materialy*. 2020. No. 11, pp. 43–50. (In Russian).

- environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities // *Science of The Total Environment*. 2017. Vol. 586. pp. 127–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>.
6. Рынок упаковки. Состояние, тренды и инновации // *Полимерные материалы*. 2020. № 11. С. 43–50.
 7. Международные конференции «ПЭТФ-2020» и «Вторичная переработка полимеров-2020» // *Полимерные материалы*. 2020. № 5. С. 38–42.
 8. Рзаев К.В. Текущее состояние и тренды рынка переработки отходов пластмасс в России // *Полимерные материалы*. 2020. № 8. С. 4–10.
 9. Файтельсон В.А., Табачник Л.Б. Полимербетоны на термопластичном связующем // *Строительные материалы*. 1994. № 9. С. 21–22.
 10. Даваасенгэ С.С., Буренина О.Н. Технология переработки полимерных отходов в строительные материалы // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2009. Т. 11. № 5 (2). С. 276–278.
 11. Анцупов Ю.А., Лукасик В.А. Изготовление отделочных плиток на основе полимерных отходов // *Строительные материалы*. 2004. № 1. С. 44–45.
 12. Kumi-Larbi Jnr Al., Yunana D., Kamsouloum P., Webster M., Wilson D.C., Cheeseman Ch. Recycling waste plastics in developing countries: Use of low-density polyethylene water sachets to form plastic bonded sand blocks // *Waste Management*. 2018. Vol. 80, pp. 112–118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.003>.
 13. Dalhat M.A., Al-Abdul Wahhab H.I. Cement-less and asphalt-less concrete bounded by recycled plastic // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 119, pp. 206–214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.010>.
 14. Sliptsova I., Savchenko B., Sova N., Sliptsov A. Polymer sand composites based on the mixed and heavily contaminated thermoplastic waste // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 111. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/111/1/012027>.
 15. Fomina N.N., Ivashchenko Yu.G., Polyanskij M.M., Pavlova I.L. Construction compositions based on integrated binding of thermoplastic waste // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 365. Iss. 3. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/365/3/032018>.
 16. Fomina N.N., Polyanskij M.M. Components of solid municipal waste in construction compositions // *IOP Conference Series: Earth and environmental Science*. 2019. Vol. 337. Iss. 1. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/337/1/012022>.
 17. Nistico R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry // *Polymer Testing*. 2020. Vol. 90. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.
 18. Патент РФ 2623754. Смесь для получения композиционных строительных материалов / Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Полянский М.М. Заявл. 29.03.2016. Опубл. 29.06.2017. Бюл. № 19.
 7. International conferences “PETF-2020” and “Recycling of polymers-2020”. *Polimernye materialy*. 2020. No. 5, pp. 38–42. (In Russian).
 8. Rzaev K.V. Current state and trends of the market for processing plastic waste in Russia. *Polimernye materialy*. 2020. No. 8, pp. 4–10. (In Russian).
 9. Faitelson V.A., Tabachnik L.B. Polymer concretes on a thermoplastic binder. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 1994. No. 9. pp. 21–22. (In Russian)
 10. Davaasenge S.S., Burenina O.N. Technology of polymer waste processing into building materials. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk*. 2009. Vol. 11. No. 5 (2), pp. 276–278. (In Russian).
 11. Antsupov Yu.A., Lukasik V.A. Manufacturing of finishing tiles based on polymer waste. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2004. No. 1. pp. 44–45. (In Russian).
 12. Kumi-Larbi Jnr Al., Yunana D., Kamsouloum P., Webster M., Wilson D.C., Cheeseman Ch. Recycling waste plastics in developing countries: Use of low-density polyethylene water sachets to form plastic bonded sand blocks. *Waste Management*. 2018. Vol. 80, pp. 112–118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.003>
 13. Dalhat M.A., Al-Abdul Wahhab H.I. Cement-less and asphalt-less concrete bounded by recycled plastic. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 119, pp. 206–214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.010>
 14. Sliptsova I., Savchenko B., Sova N., Sliptsov A. Polymer sand composites based on the mixed and heavily contaminated thermoplastic waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. 111.012027. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/111/1/012027>.
 15. Fomina N.N., Ivashchenko Yu.G., Polyanskij M.M., Pavlova I.L. Construction compositions based on integrated binding of thermoplastic waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 365. Iss. 3. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/365/3/032018>.
 16. Fomina N.N., Polyanskij M.M. Components of solid municipal waste in construction compositions. *IOP Conference Series: Earth and environmental Science*. 2019. Vol. 337. Iss. 1. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/337/1/012022>.
 17. Nistico R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing*. 2020. Vol. 90. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.
 18. Patent RF 2623754. *Smes' dlya polucheniya kompozitsionnykh stroitel'nykh materialov* [Mix for the composite building materials production]. Ivashchenko Yu.G., Fomina N.N., Polyanskij M.M. Declared 03.29.2016. Published 29.06.2017. Bulletin No. 19. (In Russian).

УДК 666.965.2

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-115-120>

В.В. НЕЛЮБОВА¹, канд. техн. наук (nelubova@list.ru),
 В.В. СТРОКОВА¹, д-р техн. наук (vvstrokova@gmail.com); А.Л. ПОПОВ², канд. техн. наук

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

² Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Амосова (677007, г. Якутск, ул. Кулаковского, 42)

Силикатный кирпич с использованием минеральных модификаторов различного состава

Динамичный рынок строительных материалов ставит задачи по повышению конкурентоспособности штучных изделий. Указанное в полной мере относится и к прессованным материалам автоклавного твердения, обеспечение качества которых все еще требует усилий со стороны производителей. Целью данной работы является комплексная оценка влияния высокодисперсного активного минерального модификатора на основе природного сырья различного генезиса на свойства силикатного кирпича. В качестве сырьевых компонентов для получения модификатора использованы силикатные и алюмосиликатные породы кристаллической и аморфизованной структуры (песок, гранит, опока, перлит). Установлены закономерности влияния вида и концентрации модификатора на физико-механические характеристики формовочной смеси, сырца и готового силикатного кирпича. Показано, что минеральный модификатор независимо от сырьевого компонента обладает высокой активностью по отношению к CaO и высокой адсорбционной способностью, это приводит к увеличению показателя сырцово-прочности и плотности, снижению пористости и водопоглощения, повышению прочности и морозостойкости. Определены граничные концентрации (оптимальная дозировка) минерального модификатора взамен песка в силикатной смеси в пересчете на твердое вещество, которые составляют 10–15% в зависимости от вида применяемого сырья. Показаны структурные особенности образцов, обуславливающие формирование прочного консолидированного композита: добавка минерального модификатора независимо от его состава обеспечивает формирование полиминерального полиморфоструктурного композита с развитой структурой новообразованного вещества, отличающегося хорошей адгезией к заполнителю.

Ключевые слова: силикатный кирпич, модификатор, сырец, автоклавное твердение, сырье.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для научных школ НШ-2584.2020.8 с использованием оборудования Центра Высоких Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Для цитирования: Нелюбова В.В., Строкова В.В., Попов А.Л. Силикатный кирпич с использованием минеральных модификаторов различного состава // *Строительные материалы*. 2021. № 1–2. С. 115–120. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-115-120>

V.V. NELUBOVA¹, Candidate of sciences (Engineering), V.V. STROKOVA¹, Doctor of sciences (Engineering);

A.L. POPOV², Candidate of sciences (Engineering)

¹ Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov (46, Kostyukova street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

² North-Eastern Federal University in Yakutsk (42, Kulakovskogo Street, Yakutsk, 677007, Russian Federation)

Silicate Brick Using Mineral Modifiers of Various Composition

The dynamic building materials market poses challenges to increase the competitiveness of piece goods. This also fully applies to autoclaved pressed materials, the quality assurance of which still requires efforts on the part of manufacturers. The aim of this work was a comprehensive assessment of the effect of a highly dispersed active mineral modifier based on natural raw materials of various genesis on the properties of silicate bricks. Silicate and aluminosilicate rocks of crystalline and amorphous structure (sand, granite, silica clay, perlite) are used as raw materials for obtaining a modifier. The regularities of the influence of the type and concentration of the modifier on the physical and mechanical characteristics of the molding mixture, raw brick and finished silicate brick have been established. It is shown that the mineral modifier, regardless of the raw material component, has a high activity in relation to CaO and a high adsorption capacity, which leads to an increase in the raw brick strength and density, a decrease in porosity and water absorption. Increase in strength and frost resistance. The boundary concentrations (optimal dosage) of the mineral modifier instead of sand were determined in the silicate mixture in terms of solid matter, which is 10–15% depending on the type of raw material used. The structural features of the samples are shown, which determine the formation of a strong consolidated composite: the addition of a mineral modifier, regardless of its composition, ensures the formation of a polymineral polymorphic structural composite with a developed structure of a newly formed substance, characterized by good adhesion to the aggregate.

Keywords: silicate brick, modifier, raw brick, autoclave hardening, raw material.

Acknowledgements: This research was financially supported by the President's Grant for Scientific Schools NSH-2584.2020.8 using the equipment of the Center for High Technologies of the BSTU named after V.G. Shukhov.

For citation: Nelubova V.V., Strokov V.V., Popov A.L. Silicate brick using mineral modifiers of various composition. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 1–2, pp. 115–120. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-788-1-2-115-120>

Современная строительная индустрия характеризуется широким ассортиментом применяемых материалов в ограждающих конструкциях. Наиболее распространенными и эффективно эксплуатируемыми стеновыми изделиями являются силикатные авто-

клавные материалы, которые благодаря оптимальным технико-экономическим показателям хорошо зарекомендовали себя у конечного потребителя. В настоящее время производством автоклавных материалов в РФ занимаются более 100 предприятий.

Такая насыщенность рынка силикатных изделий подталкивает производителей к постоянному повышению качества выпускаемой продукции для высокой конкурентоспособности, что является драйвером развития этой индустрии.

Традиционная технология автоклавных материалов предусматривает использование в качестве основных сырьевых компонентов извести и кремнеземсодержащего сырья с высоким содержанием кварца. Это обусловлено необходимостью синтеза гидросиликатов кальция, являющихся гарантом прочности и долговечности изделий. Известь и песок как основа материалов автоклавного твердения в нормальных условиях не взаимодействуют, однако повышение температуры и давления выравнивает растворимость обоих компонентов (снижает в случае извести и повышает в случае песка) для протекания требуемых химических реакций с образованием цементирующей связки материалов. При этом увеличение дисперсности кремнеземсодержащего компонента будет обеспечивать его реактивность даже в нормальных условиях.

Проблеме повышения качества прессованных изделий автоклавного твердения путем корректировки состава формовочной смеси посвящено множество работ. Так, предлагается использование широкого спектра отходов горнодобывающей промышленности и различных производств [1–7], нетрадиционного сырья [8, 9], добавок [10–12] и пр. Несмотря на преимущества обозначенных подходов, широкого применения методы не находят, что связано с недостаточным количеством сырьевых компонентов, нестабильностью их качества, географическими особенностями и другими факторами.

Технология получения прессованных изделий автоклавного твердения основана на прохождении двух последовательных этапов: доавтоклавного структурообразования, включающего предварительное измельчение составляющих, их смешение и прессование сырца, и непосредственно гидротермальной обработки при повышенном давлении. От качества протекания процессов на первом этапе и реакционной способности сырьевых компонентов на втором этапе зависит качество конечного продукта.

Одной из ключевых проблем современных прессованных изделий автоклавного твердения является недостаточная прочность сырца, что затрудняет получение высокопустотных изделий со сниженным объемным весом. Одним из решений проблемы яв-

ляется использование компонентов, обеспечивающих, с одной стороны, оптимизацию гранулометрического состава смеси в части увеличения плотности упаковки твердой фазы, а с другой – интенсифицирующих фазообразование в автоклавной системе, особенно в нормальных условиях.

Таким компонентом может стать минеральный модификатор, полученный методом механоактивации природного сырья различного состава в водной среде. Этот способ измельчения обеспечивает формирование системы в виде суспензии с высокой концентрацией полидисперсной твердой фазы при минимальной влажности системы с образованием коллоидной реакционно-активной фазы. Эффективность модификаторов обоснована при получении ячеистых изделий естественного и автоклавного твердения.

Целью настоящей работы является комплексное исследование свойств силикатных автоклавных материалов с применением минерального модификатора на основе природного сырья различного генезиса, для чего были изучены свойства силикатных масс и автоклавных силикатных изделий в зависимости от вида и содержания модификатора.

В данной работе предлагается применение в составах силикатных материалов минерального модификатора, эффективность которого обоснована при получении материалов ячеистой структуры различных типов твердения [13, 14]: на основе силикатных и алюмосиликатных пород кристаллической структуры – кварцевого песка и гранита и аморфизированной структуры – опоки и перлита.

Несмотря на отличие в составе, свойствах исходных пород и способе получения минеральной суспензии, модификаторы обладают высокой дисперсностью и активностью, что прогнозирует их положительное влияние на характеристики силикатных прессованных изделий (табл. 1).

В рамках разработки рецептур силикатных автоклавных материалов подобраны составы формовочной смеси из расчета активности известково-песчаного вяжущего (ИПВ). Минеральный модификатор добавляли взамен песка в формовочную смесь с дозировками 5, 10, 15 и 20% в пересчете на твердое вещество (табл. 2).

Автоклавная обработка производилась насыщенным паром с давлением 1 МПа; 1,5 ч уделялось подъему и спуску давления и 10 ч – изотермической выдержке.

Таблица 1
Table 1

Характеристики минеральных модификаторов в зависимости от вида основного компонента
Characteristics of mineral modifiers depending on the type of the main component

Основа минерального модификатора	Удельная поверхность, м ² /кг	Количество активных бренстедовских кислотных центров, мг-экв/г	Количество поглощенного СаО по методу Запорожца, мг/г
Кварцевый песок	9100	30,6	81
Гранит	8200	32,4	90
Опока	5900	25,8	112
Перлит	7800	45,2	118

Испытания сырца и автоклавных силикатных изделий проводились в соответствии с существующими стандартными методиками.

Для определения формовочной влажности сырца принята методика ГОСТ 21216–2014, согласно которой сырец, проявляя пластические и формовочные свойства, должен сохранять без деформаций приданную ему форму и не прилипать к металлу или иным поверхностям. При этом расчетную формовочную влажность назначали с учетом гашения извести и частичного испарения воды.

Определение прочности сырца основывалось на определении прочности при сжатии силикатных изделий согласно ГОСТ 379–2015. При этом определение сырцовой прочности образца-цилиндра производят на прессе не позднее 30 мин после изготовления.

Основные физико-механические свойства образцов силикатных изделий определяли согласно стандартным методикам:

– водопоглощение, средняя плотность, морозостойкость – ГОСТ 7025–91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости»;

– пористость – ГОСТ 12730.4–78 «Бетоны. Методы определения показателей пористости»;

– прочность – ГОСТ 8462–85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе».

Методом растровой электронной микроскопии при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU проведен анализ характера микроструктуры и мор-

фологии новообразований автоклавных силикатных изделий.

Согласно полученным данным минеральный модификатор аддитивно изменяет характеристики сырца и готовых силикатных изделий (табл. 2, 3). Минеральный модификатор на основе силикатного сырья различной структуры приводит к повышению влажности смеси, что обусловлено дисперсностью компонентов. Однако в случае модификатора из опоки отмечается значительный прирост влажности, что связано с высокой сорбционной способностью исходной породы. Минеральный модификатор на основе алюмосиликатных пород способен снижать влажность силикатной смеси, особенно это заметно на примере состава с гранитным модификатором, где формовочная влажность снижается с 6 до 5,2%. Модификатор на основе перлита при дозировке до 15% снижает влажность сырца, увеличение дозировки приводит к обратному ее повышению.

Независимо от вида сырья для минерального модификатора, увеличение его доли в силикатной смеси приводит к росту показателя сырцовой прочности (рис. 1). Наибольшее увеличение сырцовой прочности – в 2,5 раза по сравнению с контрольным составом отмечено для модификатора на основе опоки, при дозировке 20%. Использование остальных модификаторов в аналогичной концентрации увеличивает сырцовую прочность силикатного образца в 1,4 раза для модификатора на основе песка, в 2 раза – на основе гранита, в 1,9 раза – на основе перлита по сравнению с контрольным образцом без модификатора. Это связано с высокой дисперсностью модификатора: его введение увеличивает общее распределе-

Таблица 2
Table 2

Параметры силикатного сырца в зависимости от вида и содержания минерального модификатора
Parameters of silicate adobe brick depending on the type and content of the mineral modifier

Содержание модификатора, %	Основа минерального модификатора	Влажность силикатной смеси до гашения, %	Формовочная влажность, %	Прочность сырца, МПа
Контрольный	–	12	6	0,6
5	Кварцевый песок	12,2	6,2	0,65
10		12,2	6,2	0,76
15		12,3	6,3	0,8
20		12,7	6,8	0,85
5		Гранит	11,8	5,4
10	11,3		5,3	0,74
15	11,1		5,3	1,08
20	10,5		5,2	1,23
5	Опока	17,2	8,7	0,78
10		16,8	9,4	0,9
15		16,8	9,8	1,1
20		15,7	10,2	1,5
5	Перлит	11,4	5,5	0,62
10		11,9	5,4	0,75
15		12,9	5,5	1,04
20		13	6,6	1,12

Таблица 3
Table 3

Свойства автоклавированных силикатных изделий в зависимости от вида и содержания минерального модификатора
Properties of autoclaved silicate bricks depending on the type and content of the mineral modifier

Содержание модификатора, %	Основа модификатора	Средняя плотность, кг/м ³	Пористость, %	Водопоглощение, %	Морозостойкость, циклов	Предел прочности при сжатии, МПа
Контроль	–	1880	10,8	13,6	15	16,1
5	Кварцевый песок	1890	10,7	13,5	30	18,7
10		1891	10,6	13,3	50	23,2
15		1898	10,5	13,2	35	17
20		1900	10	12,8	55	17,6
5		Гранит	1914	9,7	12,2	40
10	1930		9,4	11,9	50	22,5
15	1944		9,3	11,7	55	23,8
20	1944		9,1	11,4	50	23,3
5	Опока	1835	14,6	18,6	20	15,4
10		1835	15,2	19	25	19,1
15		1810	15,4	19,4	20	16,2
20		1805	15,8	19,9	20	13,0
5	Перлит	1880	11,9	15,1	25	17,3
10		1882	11,7	15	30	21,7
15		1889	11,6	14,7	25	19,4
20		1895	11,3	14,2	25	19,3

ние частиц по размерам, создавая систему с существенной полидисперсностью твердой фазы и увеличивая плотность ее упаковки в объеме. При этом увеличение сырцової прочности в случае опоки и гранита обусловлено также особенностями их состава и структуры: наличие глинистой компоненты в опоке и слюдистой в граните создает дополнительные слоистые прослойки, нивелирующие деформационные напряжения в композите при его формовке прессованием.

После испытаний автоклавированных силикатных образцов прослеживаются качественные улучшения их свойств (табл. 2) в зависимости от вида и содержания минерального модификатора. Плотность изделий при равном массовом расходе компонентов повышается при применении минеральных модификаторов незначительно – в пределах 10–60 кг/м³. При этом минимальный прирост прочности в случае опоки обусловлен насыщением водой при формировании смеси и ее дальнейшем испарении при автоклавной обработке. Тем не менее это подтверждает данные по уплотнению структуры сырца при его формовании.

Показатели пористости и водопоглощения во многом изменяются пропорционально средней плотности. Максимально пористость снижается при применении минеральных модификаторов кристаллического состава на основе кварцевого песка и на основе гранита – на 8 и 15% при снижении водопоглощения на 6 и 16% соответственно. Применение модификатора на основе аморфизированной породы (перлита) снижает пористость на 5% и водопоглощение сили-

катных изделий – на 10 %, а модификатор на основе опоки за счет сниженной плотности приводит к повышению пористости и водопоглощения на 46%.

Показатели морозостойкости и прочности не имеют прямой зависимости от измененной плотности, пористости и водопоглощения, поскольку в большей степени зависят от химической активности модификатора, способствующей интенсификации гидратационных процессов, формирующих каркасную прочность изделий. Так, на основании полученных данных достижение пиковой прочности происходит при дозировке модификаторов в количестве 10%, прирост составляет при применении в качестве основы кварцевого песка – 44%, опоки – 19% и перлита – 35%. Для гранитного модификатора оптимальной с позиции прочности является дозировка 15%, что обеспечивает прирост прочности на 48%. Увеличение прочности материала связано с физико-химическим воздействием модификаторов: с одной стороны, происходит уплотнение структуры композита, с другой – интенсификация процессов фазообразования, обуславливающих направленный синтез новообразований заданного состава, что показано в ранее выполненных работах коллектива.

Морозостойкость повышается при применении модификатора на основе кристаллических пород с 15 циклов до 50, на основе аморфизированных пород – для опоки до 25 циклов, для перлита до 30 циклов. Минимальный прирост морозостойкости в случае опоки напрямую связан с высокой пористостью композита, в результате чего происходит накопление

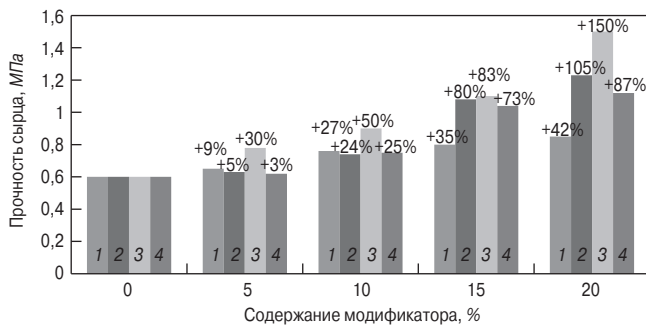


Рис. 1. Прочность сырца в зависимости от вида и содержания минерального модификатора: 1 – кварцевый песок; 2 – гранит; 3 – опока; 4 – перлит

Fig. 1. Adobe brick strength depending on the type and content of the mineral modifier: 1 – quartz sand; 2 – granite; 3 – flask; 4 – perlite

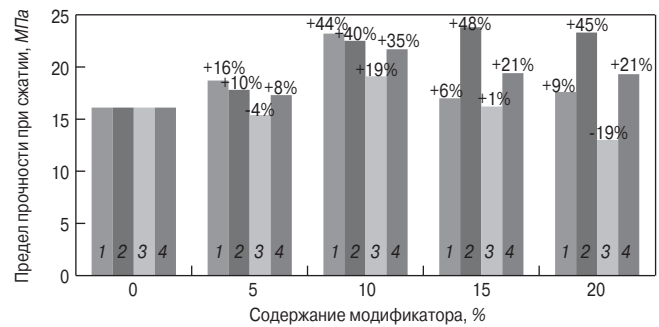


Рис. 2. Предел прочности при сжатии автоклавированных силикатных изделий в зависимости от вида и содержания минерального модификатора: 1 – кварцевый песок; 2 – гранит; 3 – опока; 4 – перлит

Fig. 2. Compressive strength of autoclaved bricks depending on the type and content of the mineral modifier: 1 – quartz sand; 2 – granite; 3 – flask; 4 – perlite

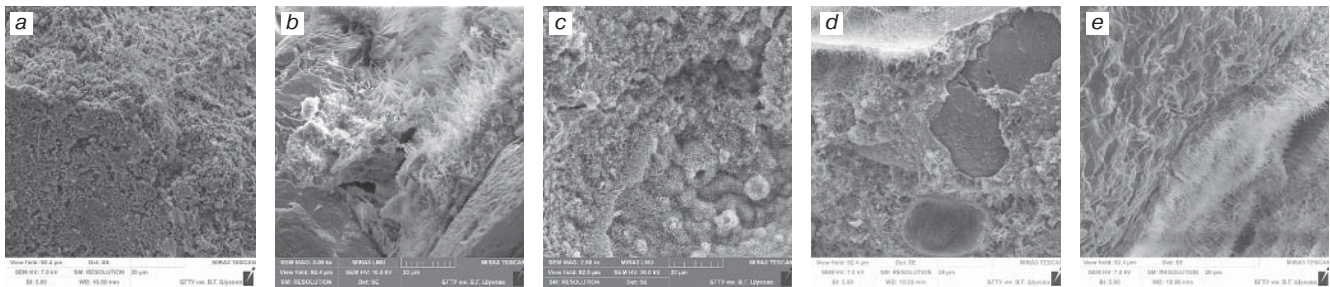


Рис. 3. Микроструктура автоклавированных силикатных изделий в зависимости от вида минерального модификатора: а – контроль; б – кварцевый песок; с – гранит; d – опока; e – перлит

Fig. 3. Microstructure of autoclaved silicate bricks depending on the type of mineral modifier: a – control; b – quartz sand; c – granite; d – silica clay; e – perlite

существенного объема влаги при испытании, обуславливающей быстрое разрушение материала по сравнению с более плотными образцами с добавками на основе другого сырья. Тем не менее сформированный запас прочности обеспечивает достаточную стойкость изделий в условиях попеременного действия градиента температуры.

Анализ характера микроструктуры автоклавных силикатных изделий подтверждает данные по их свойствам (рис. 3). Так, образец контрольного состава, как и с модификатором из опоки, ввиду высокой пористости характеризуется некоторой разобоченностью частиц (рис. 3, a). Микроструктура образцов с модификаторами на основе кристаллических пород характеризуется сросщенностью в единый массив с наличием полиморфоструктурных новообразований (рис. 3, b, c). Во всех образцах с модификаторами отмечается хорошая адгезия новообразованного вещества к кварцевому заполнителю.

Список литературы

1. Гончарова М.А., Ивашкин А.Н. Разработка оптимальных составов силикатных бетонов с использованием местных сырьевых ресурсов // *Строительные материалы*. 2016. № 9. С. 6–8.
2. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д. Изготовление силикатных автоклавных материалов с использованием отходов обогащения железистых кварцитов КМА // *Строительные материалы*. 1992. № 11. С. 4–5.

Таким образом, в работе исследованы свойства силикатного сырца и автоклавных изделий в зависимости от вида и содержания модификатора. Определена оптимальная дозировка модификатора. Введение модификатора в целом обеспечивает прирост прочности как сырца, так и композита на его основе. Количественное влияние модификатора варьируется в зависимости от его состава, что связано с фазово-размерной вариативностью минеральных компонентов модифицирующей суспензии, обусловленной исходными различиями типоморфных признаков сырья. Оптимальная дозировка модификатора, обеспечивающая повышение качества готового продукта, составляет 10–15% в зависимости от сырья, используемого для получения минеральной добавки. При этом эффективность модификаторов обеспечивается физическими (высокая удельная поверхность, полидисперсность, пористость) и химическими (активность) свойствами.

References

1. Goncharova M.A., Ivashkin A.N. Development of optimal compositions of silicate concrete using local raw materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 9, pp. 6–8. (In Russian).
2. Chernyshov E.M., Potamoshneva N.D. Manufacture of silicate autoclave materials using wastes of the enrichment of KMA banded iron formation. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 1992. No. 11, pp. 4–5. (In Russian).

3. Володченко А.Н., Лесовик В.С. Перспективы расширения номенклатуры силикатных материалов автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2016. № 9. С. 34–37.
4. Кузнецова Г.В., Морозова Н.Н., Клоков В.В., Зигангараева С.Р. Силикатный кирпич и автоклавный газобетон с использованием отходов собственного производства // *Строительные материалы*. 2016. № 4. С. 76–79.
5. Котляр В.Д., Козлов А.В., Животков О.И., Козлов Г.А. Силикатный кирпич на основе зольных микросфер и извести // *Строительные материалы*. 2018. № 9. С. 17–21.
6. Хусаинов А.К., Гурова Е.В. Использование золы ТЭЦ в производстве силикатного кирпича // *Техника и технологии строительства*. 2019. № 2 (18). С. 41–45.
7. Капустин Ф.Л., Вишневецкий А.А., Уфимцев В.М. Использование отвальной золошлаковой смеси в производстве автоклавного газобетона // *Гидротехническое строительство*. 2017. № 5. С. 29–33.
8. Зимакова Г.А., Солонина В.А., Зелиг М.П., Орлов В.С. Роль алевропелитов в формировании свойств известково-силикатных материалов автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2018. № 9. С. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-763-9-4-9>
9. Джандуллаева М.С., Атакузиев Т.А. Возможность использования термообработанного туффита в качестве гидравлически активных добавок при производстве силикатных изделий // *Химическая промышленность*. 2017. Т. 94. № 1. С. 27–30.
10. Леонтьев С.В., Голубев В.А., Шаманов В.А., Курзанов А.Д., Яковлев Г.И., Хазеев Д.Р. Модификация структуры теплоизоляционного автоклавного газобетона дисперсией многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 76–83.
11. Кузнецова Г.В., Шинкарев А.А., Морозова Н.Н., Газимов А.З. Добавки для прямой технологии производства силикатного кирпича // *Строительные материалы*. 2018. № 9. С. 12–16. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-763-9-12-16>
12. Овчинников А.А., Акимов А.В., Хозин Р.Р. Исследования физико-механических и эксплуатационных показателей модифицированного газобетона // *Информационная среда вуза*. 2016. № 1 (23). С. 398–405.
13. Сумин А.В., Строкова В.В., Нелюбова В.В., Еременко С.А. Пеногазобетон с наноструктурированным модификатором // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 70–75.
14. Нелюбова В.В., Подгорный И.И., Строкова В.В., Пальшина Ю.В. Автоклавный газобетон с наноструктурированным модификатором алюмосиликатного состава // *Строительные материалы*. 2016. № 4. С. 72–75.
3. Volodchenko A.N., Lesovik V.S. Prospects for the widening of the range of autoclaved silicate materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 9, pp. 34–37. (In Russian).
4. Kuznetsova G.V., Morozova N.N., Klokov V.V., Zigangaraeva S.R. Silicate brick and autoclaved gas concrete with the use of waste of own production. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 4, pp. 76–79. (In Russian).
5. Kotlyar V.D., Kozlov A.V., Zhivotkov O.I., Kozlov G.A. Calcium–silicate brick on the basis of microspheres and lime. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 9, pp. 17–21. (In Russian).
6. Khusainov A.K., Gurova E.V. The use of the ash CHP in the production of silicate brick. *Tehnika i tehnologii stroitel'stva*. 2019. No. 2 (18), pp. 41–45. (In Russian).
7. Kapustin F.L., Vishnevskii A.A., Ufimtsev V.M. The use of waste ash and slag mixture in the production of autoclaved gas concrete. *Gidrotekhnicheskoe stroitel'stvo*. 2017. No. 5, pp. 29–33. (In Russian).
8. Zimakova G.A., Solonina V.A., Zelig M.P., Orlov V.S. Role of aleuropelites in formation of properties of lime-silicate materials of autoclaved hardening. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 9, pp. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-763-9-4-9> (In Russian).
9. Dzhandullaeva M.S., Atakuziev T.A. Possibility of using heat-treated tuффite as hydraulically active additives in the production of silicate products. *Khimicheskaya promyshlennost'*. 2017. Vol. 94. No. 1, pp. 27–30. (In Russian).
10. Leont'ev S.V., Golubev V.A., Shamanov V.A., Kurzanov A.D., Yakovlev G.I., Hazeev D.R. Modification of the structure of heat-insulating autoclaved gas concrete by the dispersion of multi-layer carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 76–83. (In Russian).
11. Kuznetsova G.V., Shinkarev A.A., Morozova N.N., Gazimov A.Z. Additives for direct technology of silicate brick production. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 9, pp. 12–16. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-763-9-12-16> (In Russian).
12. Ovchinnikov A.A., Akimov A.V., Hozin R.R. Studies of physicomechanical and operational indicators of modified gas concrete. *Informacionnaya sreda vuza*. 2016. No. 1 (23), pp. 398–405. (In Russian).
13. Sumin A.V., Strokovaya V.V., Neljubova V.V., Eremenko S.A. Foam gas concrete with nanostructured modifier. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 70–75. (In Russian).
14. Neljubova V.V., Podgorniy I.I., Strokovaya V.V., Pal'shina Ju.V. Autoclaved aerated concrete with nanostructured aluminosilicate modifier. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 4, pp. 72–75. (In Russian).

Where Innovations Thrive



CERAMICS
CHINA
2021

**The 35th Edition of China Int'l Exhibition for
Ceramics Technology, Equipment & Product**

June 22-25, 2021

Area A, Canton Fair Complex, Guangzhou



China Ceramic
Industrial Association



UNIFAIR
EXHIBITION SERVICE

Tel: 0086 – 20 – 8327 6369 / 6389

Facebook: @Ceramics China

Web: www.ceramicschina.com.cn

Email: ceramicschina@unifair.com

Twitter: @ceramics_china

23–24 июня 2021 г.
г. Тверь, Россия
Гранд отель «ЗВЕЗДА»

XIX

June 23–24, 2021
Tver, Russia
Grand hotel «ZVEZDA»

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«РАЗВИТИЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ»

КЕРАМТЭКС



Партнеры МИАП KERAMTEX / KERAMTEX' partners



Посещение «Вышневолоцкого кирпичного завода»

Visit to «Vyshnevolotsky brick factory»

