

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»**

На правах рукописи



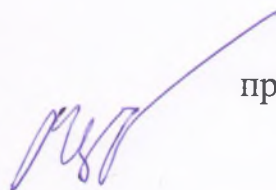
Артамонова Ольга Владимировна

**ТЕХНОЛОГИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТВЕРДЕНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант –
доктор технических наук,
профессор, академик РААСН
Е.М. Чернышов



Воронеж – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	9
ГЛАВА 1. Тенденции и проблемы развития современных высоких технологий строительных композиционных материалов	21
1.1. Состояние, тенденции и проблемы развития современных высоких технологий строительных композиционных материалов	21
1.2. Актуализация задач исследований по проблемам современных высоких технологий строительных композитов с позиций нанохимического подхода	28
1.3. Концепции и основания технологии наномодифицирования структур строительных композитов (комплексное общесистемное рассмотрение)	33
1.4. Ведущая научная идея диссертационной работы. Задачи и содержание исследований по диссертационной работе	37
Выводы по главе 1	41
ГЛАВА 2. Формирование структуры композиционных строительных материалов как результат научно-обоснованной интеграции нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх»	42
2.1. Структура композиционных строительных материалов как объект модифицирования и наномодифицирования (обобщенное рассмотрение)	42
2.2. «Система сложения» и «система роста» с их «нано» признаками как составляющие технологии структурообразования строительных композитов	50
2.2.1. Характеристика «системы сложения» по признакам наноструктурности	50
2.2.2. Характеристика «системы роста» по признакам наноструктурности	52
2.3. Системное представление технологии структурообразования композита как суммы явлений и процессов, определяемых реализацией нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх»	56

Выводы по главе 2	63
ГЛАВА 3. Закономерности формирования систем твердения в эволюционном маршруте структурообразования и начала управляемой технологии наномодифицирования структуры строительных композитов	65
3.1. Системы твердения в структуре строительных композитов как объекты технологии наномодифицирования	65
3.2. Эволюционный маршрут конденсации при формировании твердого состояния вещества: общая характеристика маршрута и его стадий	66
3.2.1. Стадия «зарождение твердой фазы»	68
3.2.2. Стадия «роста частиц фазообразующего вещества»	70
3.2.3. Стадия «агломерации»	76
3.2.4. Стадия «самопроизвольного структурообразования»	80
3.3. Моделирование процессов наномодифицирования структур строительных композитов на основных стадиях эволюционного маршрута формирования твердого состояния	82
3.3.1. К концептуальным моделям технологии наномодифицирования структуры с точки зрения теоретического анализа и учета зависимостей в системе «состав – структура – состояние – свойство»	86
3.3.2. К концептуальным моделям технологии наномодифицирования структуры с точки зрения теоретического анализа и учета закономерностей кинетики гетерогенных процессов образования твердой фазы	91
3.4. Принципы, методы, условия и факторы управления в технологии наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов	105
3.4.1. Обоснование принципов и методов технологии наномодифицирования	105
3.4.2. Обоснование условий и определяющих факторов технологии	

наномодифицирования	107
3.5. Нанодобавки в системе методов, условий и факторов технологии наномодифицирования структуры строительных композитов	112
3.5.1. О применении добавок (и нанодобавок) как актуальной научно-инженерной (научно-прикладной) проблеме в современных высоких технологиях строительных композитов	112
3.5.2. Классификация и сопоставительная оценка роли нанодобавок в процессах структурообразования и управления свойствам систем твердения композитов	117
3.5.3. Разработка (синтез, экспериментальные исследования) эффективных наномодификаторов для управления структурообразованием систем твердения композитов	121
Выводы по главе 3	133
ГЛАВА 4. Методология и основные методические вопросы экспериментальных исследований технологии наномодифицирования систем твердения	134
4.1. Методологические положения постановки исследований	134
4.2 Методические условия реализации экспериментальных исследований	141
4.2.1. Характеристика объектов экспериментальных исследований: гидратационно-синтезные, гидротермально-синтезные, термально-синтезные системы твердения	141
4.2.2. Факторное пространство экспериментальных исследований	148
4.2.3. Рецептурно-технологические условия реализации экспериментов	162
4.2.4. Инструментальные методы исследований состава, структуры и свойств изучаемых объектов	170
4.2.5. Методы обеспечения и оценки достоверности результатов исследований	179
Выводы по главе 4	180
ГЛАВА 5. Экспериментальные исследования условий	

наномодифицирования структуры строительных композитов с матрицами гидратационно-синтезного типа твердения	181
5.1. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния гидратационных мономинеральных (известковых) систем твердения в условиях нановоздействий; их эффективность	182
5.1.1 Золь-гель технология получения индивидуальных нано-, микроразмерных кристаллов портландита с управляемой мерой неравновесности	188
5.1.2 Формирование искусственного камня из индивидуальных кристаллов портландита посредством их компактирования в сростки контактно-конденсационного типа	193
5.2. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния гидратационных полиминеральных (цементных) систем твердения в условиях нановоздействий; их эффективность	195
5.2.1 Характеристика применяемых нанодобавок для наномодифицирования гидратационно-синтезных цементных систем твердения	202
5.2.2 Исследования кинетики гидратации цемента и микроструктуры цементного камня в условиях модифицирования нанодобавками	208
5.2.3 Исследование кинетики прочности цементного камня в условиях наномодифицирования его структуры	234
Выводы по главе 5	241
ГЛАВА 6. Экспериментальные исследования условий наномодифицирования структуры конструкционных и функциональных материалов с матрицами гидротермально-синтезного и термально-синтезного типов твердения	243
6.1. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния гидротермально-синтезных систем твердения в условиях нановоздействий; эффективность нановоздействий	244

6.1.1 Кинетические характеристики процессов формирования систем гидротермально-синтезного твердения	252
6.1.2 Применения нанокристаллических добавок в технологии гидротермально-синтезных систем твердения	257
6.1.3 Систематика средств из арсенала «нано» для повышения эффективности процессов структурообразования силикатного камня по критериям E , τ , R	260
6.2. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния термально-синтезных систем твердения в условиях нановоздействий; эффективность нановоздействий	262
6.2.1. Синтез наноразмерных прекурсоров для получения термально-синтезных систем твердения	269
6.2.2. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния термально-синтезных наноструктурных систем твердения	280
6.2.3. Характеристика комплексных воздействий на процесс спекания, структурные и прочностные характеристики нанокерамики	284
Выводы по главе 6	290
ГЛАВА 7. Прикладные задачи и решения в нанотехнологиях строительных композитов	292
7.1. Основные положения технологии эффективного наномодифицирования структуры композитов с портландитовыми матрицами гидратационно-синтезного типов твердения на основе извести	293
7.2. Основные положения технологии эффективного наномодифицирования структуры композитов с матрицами гидротермально-синтезного типов твердения на основе цемента	303
7.3. Основные положения технологии эффективного наномодифицирования структуры композитов с матрицами гидротермально-синтезного типа твердения	309
7.4. Основные положения технологии получения наноструктурированных	

термально-синтезных систем твердения для функциональной керамики специального назначения	319
7.5. Технико-экономическая оценка эффективности технологий наномодифицирования структур строительных композитов	322
7.6. Реализация результатов диссертационных исследований в дидактических разработках образовательных программ подготовки и повышения квалификации инженерных кадров	332
7.7. Перспективы развития результатов исследований и разработок	346
Выводы по главе 7	346
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	348
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	354
ПРИЛОЖЕНИЕ	396
А. Результаты рентгенодифрактометрических исследований	396
А 1. Система «Чистый цемент марки ЦЕМ I 42,5»	396
А 2. Система «Ц – В»	397
А 3. Система «Ц – КНД»	403
А 4. Система «Ц – НТХ»	408
А 5. Система «Ц – УНТ»	413
Б. Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ	418
В. Акт внедрения результатов интеллектуальной деятельности	421
Г. Рекомендации к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки для модифицирования систем твердения	427
Д. Предложения к технологическому регламенту наномодифицирования цементных бетонов комплексными нанодобавками	429
Е. Предложения к технологическому регламенту наномодифицирования структуры газосиликатных блоков	430
Ж. Акт опытно-промышленных испытаний по технологии наномодифицирования структуры газосиликата	432
3. Рекомендации к технологическому регламенту синтеза функциональной	

нанокерамики	435
И. Акт внедрения результатов научных исследований в учебный и образовательный процесс	437
К. Документы к образовательной программе повышения квалификации специалистов в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных композитов для строительной индустрии	441
К 1. Договор о сотрудничестве в области образовательной и научной деятельности от 20.10. 2015 (г. Воронеж)	441
К 2. Акт сдачи-приемки услуг договор № 1/2015 – ФИОП от 01.10.2015	444
К 3. Распоряжение по личному составу обучающихся по программе дополнительного профессионального образования (№ 47р от 15.04.2016)	446
К 4. Заключение работодателя о результатах работы по второму этапу и в целом по разработке образовательной программы повышения квалификации и учебно-методического комплекса в области проектирования, изготовления и диагностики высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов с наномодифицированными структурами для строительной индустрии	449
К 5. Рецензия на рабочую программу профессионального модуля 1 «Концепции и основания технологии наномодифицирования структур строительных композитов»	451
К 6. Тематика выпускных аттестационных работ слушателей курсов повышения квалификации	453
К 7. Диплом лауреата «Международной выставки образовательных услуг» (Москва, 2016 г).	455
К 8. Акт практической реализации результатов научно-исследовательских работ	456

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние два десятилетия произошёл качественный скачок в технологии получения композиционных материалов, обусловленный формированием наноконцепции в науке и практике. Положения нанохимии, определяющие содержание наноконцепции, основанные на этих положениях развивающиеся нанотехнологии, открывают новые возможности для совершенствования производства строительных материалов и изделий.

В настоящее время актуальной является проблема теоретического обоснования и инженерного обеспечения решений по развитию современных высоких технологий строительных композитов известковых, цементных, силикатных, керамических соответственно с гидратационно-синтезными, гидротермально-синтезными, термально-синтезными неорганическими системами их твердения. Такие системы рассматриваются в качестве объектов исследований в данной работе, посвященной вопросам технологии наномодифицирования их структуры как основы повышения эффективности производства.

Разработка научно обоснованных принципов управления структурообразованием и структурой неорганических систем твердения на нано- и микроуровнях при получении современных высокотехнологичных строительных композитов принимается в данной работе в качестве предмета исследования. Данный предмет исследования отвечает решению научной проблемы, имеющей важное хозяйственное значение для развития производства эффективных строительных изделий с неорганическими системами твердения.

Работа выполнена в Воронежском государственном техническом университете; часть экспериментальных исследований проведена в лабораториях «Физикохимия наноразмерных систем» Института химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова (г. Санкт-Петербург) и Воронежского государственного университета.

Степень разработанности темы.

Исходный блок информационного пространства исследований образуют работы ученых в области концепций современного естествознания и

фундаментальных наук, определяющие базовые знания по нанохимии и нанотехнологиям (Н.В. Белов, Г.Б. Бокий, А.И. Гусев, А.В. Думанский, И.В. Мелихов, П.А. Ребиндер, Ю.Д. Третьяков, А. Вест, Р. Келсалл, Н.Г. Рамбиди, Р.Ф. Фейнман, М. Фольмер, К.Ж. Klabunde, Z.L. Wang, R.S. Williams и другие).

В осуществленных на сегодняшний день работах отечественных и зарубежных авторов по нанотехнологиям строительных материалов (Ю.М. Баженов, Б.В. Гусев, С.С. Каприелов, П.Г. Комохов, Е.В. Королев, Ю.В. Пухаренко, В.В. Строкова, Л.А. Урханова, В.Р. Фаликман, Е.М. Чернышов, А.В. Шейнфельд, P.J.M. Bartos, K.L. Kovler, F. Sanchez и др.). Показывается научная и практическая значимость нанотехнологических приемов формирования структур, анализируется возможность улучшения технических характеристик материалов. Однако возникает необходимость развития исследований и обеспечения более высокого фундаментального уровня реализации научных положений нанопарадигмы и наноконцепции, который позволил бы с достаточной полнотой раскрывать существо механизмов и определять условия эффективного управления структурообразованием строительных композитов.

В связи со сказанным, опираясь на достижения нанохимии и полученные коллегами результаты, представляется важным рассмотреть с общих позиций концепции и стратегии технологий синтеза структур строительных композитов. При этом с учетом наноэффектов и наноявлений, сопровождающих получение твердого состояния материалов, требуется систематизировать принципиальные закономерности формирования и эволюции твердого тела через все исходные начальные и промежуточные стадии изменения его субстанционального состояния, пространственно-геометрических характеристик в многоуровневой по масштабу (от нано- до макро-) структуре, а затем выделить ключевые направления исследований в области разработки прикладных нанотехнологических приемов управления синтезом структур матричных систем композитов и структур самих композитов.

Цель работы – инженерное сопровождение решений по повышению эффективности производства и качества строительных композитов на основе

развития теоретических положений технологии наномодифицирования структуры неорганических систем их твердения.

Ведущая научная концепция. Исходной ведущей научной концепцией диссертационного исследования является выработка целостного подхода к наномодифицированию структуры строительных композитов, опирающегося на современную механо-физико-химическую платформу и включающего положения нанохимии, которые позволяют ставить задачи управления процессами структурообразования систем твердения композитов, обосновывать возможности и решать задачи повышения эффективности их производства.

В соответствии с целью работы и на основании выдвинутой концепции определены следующие **задачи исследований**:

1. Анализ и систематизация современных данных по применению нанотехнологий в строительстве. Постановка научной проблемы наномодифицирования структуры строительных композитов для решения задач повышения эффективности их производства и качества.

2. Развитие системных представлений о получении структуры строительного композиционного материала как следствия процедур механо-физического формирования «системы сложения» и механо-физико-химического и нанохимического формирования «системы роста» в рамках интеграции нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

3. Рассмотрение и идентификация эволюционного маршрута образования твердого состояния вещества в типичных системах твердения строительных композитов. Разработка теоретических основ наномодифицирования структуры строительных композитов с гидратационно-синтезными, гидротермально-синтезными и термально-синтезными системами твердения.

4. Систематизация и обоснование выбора средств (арсенала) технологий наномодифицирования структуры систем твердения. Разработка вопросов механизма действия и роли нанодобавок в процессах структурообразования, их влияния на структуру и свойства систем твердения на известковой и цементной основе, на структуру и свойства функциональных нанокерамик.

5. Исследование условий синтеза комплексных наноразмерных добавок для применения их при модифицировании структуры композиционных материалов. Исследование закономерных взаимосвязей свойств и параметров структуры гидратационно-синтезных и гидротермально-синтезных систем твердения, модифицированных наноразмерными добавками, решение проблем технологии введения и распределения наноразмерных модификаторов в объеме композиционных материалов. Оценка эффективности действия нанодобавок в кинетической постановке экспериментальных исследований для выбора видов добавок, их дозировок и температурных режимов применения.

6. Развитие теоретических оснований получения наноструктурных композиционных керамических материалов функционального типа и их экспериментальные исследования.

7. Обоснование предложений по технологии (составов и принципов) производства эффективных строительных композиционных материалов с использованием наномодифицирующих добавок, по технологии наноструктурированных керамических материалов.

Основные методологические и методические положения постановки исследований: системно-структурный подход; интегрирование нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при модифицировании структуры строительных композитов; осуществление экспериментальных исследований типичных систем гидратационно-синтезного, гидротермально-синтезного, термально-синтезного твердения; применение комплекса методов идентификации структуры для ее количественного описания; интерпретация экспериментальных результатов как совокупности исходных данных для решения задач технологий наномодифицирования структуры систем твердения строительных композитов.

Связь работы с научными программами. Исследования и разработки выполнялись в рамках грантов РФФИ: № 03-03-32402а (2003 г), № 03-03-22402 (2003 г), № 09-08-13733 офи_ц (2009 г); грантов РААСН: «Разработка высокопрочных бетонов на основе модифицирования их структуры

наноразмерными частицами» (2006 г); «Синтез наномодификаторов и разработка технологии наноструктурирования высокопрочных бетонов» (2009 г); «Принципы и основы нанотехнологии искусственного портландитового камня и материалов» (2007 – 2009 гг); «Исследование нанотехнологических закономерностей управления формированием структуры и механическими свойствами конгломератных строительных композитов» (2013 – 2015 гг). В рамках разработки и реализации образовательной программы подготовки и повышения квалификации в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии в 2015 – 2016 гг. выполнен договор № 1/2015 – ФИОП (Фонд инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО).

Научная новизна работы. Даны системные представления о нанотехнологической составляющей процессов фазообразования в системах твердения гидратационно-синтезного, гидротермально-синтезного, термально-синтезного типов, определяющих основы получения известковых, цементных, силикатных, керамических композиционных строительных материалов. Показано, что любая из рассмотренных неорганических систем твердения формируется по эволюционному маршруту, в котором общие его закономерности и специфика предопределяются интегрированием нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» в технологии соответствующего композиционного строительного материала.

Введено понятие арсенал «нано», который суммарно включает основные принципы, методы управления и условия наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов. При этом выделена и показана значимость применения нанодобавок в технологии наномодифицирования современных композитов. Обоснована и предложена методика синтеза комплексной нанодобавки на основе диоксида кремния в сочетании с эффективными суперпластификаторами.

Для мономинеральных (известковых) гидратационно-синтезных систем твердения в рамках нанохимического подхода предложена новая трактовка технологии получения искусственного портландитового камня с компактированной нано-, микроструктурой, обеспечивающей возможности процесса одномоментного твердения.

Для полиминеральных (цементных) гидратационно-синтезных систем твердения в рамках кинетического подхода обоснованы условия и показана эффективность введения модифицирующих структуру цементного камня нанодобавок (по критериям энергоемкости процесса структурообразования системы твердения цемента E , длительности его протекания и завершения τ , достигаемого уровня качества материала по его конструкционным и функциональным характеристикам R).

Для гидротермально-синтезных (силикатных) систем твердения на основе положений химической кинетики гетерогенных процессов (с учетом совместного действия факторов механо-химического активирования щелочно-кислотных исходных прекурсоров, введения микро- и наномодифицирующих кристаллических затравок, автоклавирования) показано соотношение взаимосвязанного и закономерного действия нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» в эволюционном маршруте структурообразования.

Для термально-синтезной (керамической) системы твердения диоксида циркония с наноструктурой, стабилизированной добавкой оксида индия, обоснована и предложена технология, включающая синтез исходных прекурсоров с реализацией принципа «снизу – вверх», и последующее наноструктурирование в процессе спекания оптимизированной смеси прекурсоров, в ходе которого реализуется принцип «сверху – вниз».

Теоретическая и практическая значимость работы. Осуществленные разработки по технологии наномодифицирования структуры систем твердения строительных композитов развивают материаловедческие знания, обеспечивают формирование основ современных высоких технологий строительных

материалов, что и определяет достаточно широкую практическую значимость результатов исследований. Такая значимость состоит и выражается в возможности решения прикладных вопросов, связанных с оптимизацией условий получения структур строительных композитов на известковой, цементной, известково-кремнеземистой, керамической основе.

Реализация работы. Результаты работы использованы:

- для формулировки конкретных инженерных задач и подходов к повышению эффективности процессов твердения цементных бетонов в заводском производстве строительных конструкций: снижение величины максимальной температуры тепловлажностной обработки твердеющего бетона; сокращение продолжительности достижения необходимой степени гидратации цемента при твердении бетона; сокращение сроков твердения цементных бетонов до достижения регламентированных значений их прочности; повышение прочности бетона на единицу измерения расхода цемента на м^3 и/или на единицу измерения степени его гидратации; повышение энергоэффективности процесса твердения бетонов при получении железобетонных изделий;
- в разработке технологии синтеза комплексных наномодификаторов на основе наноразмерной системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, обеспечивающей получение добавки в виде товарного продукта, готового к практическому использованию для модифицирования высокотехнологичных строительных композитов;
- для рекомендаций к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки для модифицирования цементных систем твердения и технологическому регламенту наномодифицирования цементных систем твердения комплексными добавками;
- для решения инженерных задач по повышению эффективности процессов твердения силикатных бетонов – корректировки технологического регламента и параметров автоклавной обработки газосиликата;
- для получения нанокерамических композиций на основе ZrO_2 , обладающих высокими прочностными характеристиками: значениями микротвердости, трещиностойкости и прочности при сжатии;

- для рекомендаций к технологическому регламенту синтеза функциональной нанокерамики на основе ZrO_2 .

Основные теоретические и экспериментальные результаты исследований по проблеме концепций и оснований технологии наномодифицирования структур строительных композитов, а также сформированная в данной работе база знаний использованы для создания и реализации образовательной программы подготовки и повышения квалификации специалистов с новыми компетенциями в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии (договор № 1/2015 – Фонд инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО). Реализация программы повышения квалификации проведена на предприятии: ОАО ДСК г. Воронеж (в его структурных подразделениях ООО «СовТехДом», ООО «ПК КПД-2», ЗАО «Лискинский газосиликат»).

Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс Воронежского государственного технического университета:

- для бакалавров направления 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов» при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплинам «Структурная химия», «Химия твердого тела», «Физикохимия дисперсных систем и наноматериалов», «Современные методы синтеза твердофазных материалов», «Химия обжиговых и тугоплавких материалов», «Химия и физика систем твердения материалов»; при подготовке научно-исследовательских выпускных квалификационных работ;
- для бакалавров направления 18.03.01 «Химическая технология» при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплине «Основы нанотехнологий»;
- для магистрантов направления 08.04.01 «Строительство» по образовательной программе «Ресурсосбережение и экология строительных материалов, изделий и конструкций» при подготовке курсов лекций и

практических работ по дисциплине «Управление структурой и свойствами строительных материалов»;

➤ для магистрантов направления 08.04.01 «Строительство» по образовательной программе «Технология строительных изделий и конструкций» при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплине «Нанотехнологии в строительном материаловедении»;

➤ для аспирантов направления подготовки 08.06.01 «Техника и технологии строительства», направленности 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия» при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплинам «Структурная химия», «Химия твердого тела».

Апробация работы. Результаты работы доложены: на *международных конференциях* – «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2005, 2006, 2008, 2009 гг.; «Functional Materials», Partenit, Crimea, Ukraine 2005, 2007, 2013; Topical meeting of the European ceramic society: «Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites», Saint-Petersburg, Russia, 2006; «Деформация и разрушение материалов», Москва, 2006, 2007, 2009, 2013, 2017 гг.; «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии», Белгород, 2007, 2014 гг.; Международный конгресс: «Наука и инновации в строительстве. Современные проблемы строительного материаловедения и технологии», Воронеж, 2008 г; «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь», Санкт-Петербург, 2012; «Механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов», Воронеж, 2013; «Долговечность, прочность и механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов», Санкт-Петербург, 2016; «Высокопрочные цементные бетоны: технологии, конструкции, экономика», Казань, 2016; «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего», Иваново, 2016, 2018; «Устойчивое развитие региона: архитектура, строительство, транспорт», Тамбов, 2017, 2018 и др.; на *всероссийских конференциях* – «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах», Воронеж, 2006, 2008,

2010, 2012, 2015, 2018 гг.; «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», Санкт-Петербург, 2010, 2013, 2018 г и др.

Публикации. Основные результаты и положения диссертационных исследований представлены в 2 монографиях и 32 публикациях, из которых 15 статей опубликованы в изданиях, входящих в рекомендованный ВАК перечень, 6 статей в изданиях индексируемых в базе данных Web of Science. Всего по материалам диссертации опубликовано 98 работ. Получены 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад автора. Представленные в диссертации результаты получены лично автором, а также в рамках руководства исследованиями, в которых автору принадлежит определяющая роль в формулировке проблем, целей и задач исследований, в планировании и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов. Автору во всех работах, опубликованных в соавторстве, в равной степени принадлежат сформулированные теоретические положения и результаты экспериментальных исследований, их анализ и обобщение, раскрывающие научную новизну работы, а также прикладные разработки, подтверждающие их практическую значимость.

Достоверность научных результатов обеспечивается методически обоснованным комплексом исследований на поверенном экспериментальном оборудовании; статистической обработкой с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний; сопоставлением результатов, полученных разными методами, а также их сравнением с результатами, полученными другими авторами. Достоверность теоретических положений подтверждается экспериментальными исследованиями.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, основных выводов, списка использованной литературы из 364 наименований отечественных и зарубежных авторов; изложена на 353 страницах машинописного текста, содержит 87 рисунков, 65 таблиц, 10 приложений.

Положения, выносимые на защиту.

1. Концептуально-методологическая трактовка строительных композитов и их систем твердения как объектов управляемой технологии наномодифицирования их структуры.

Системные представления о наносоставляющей в эволюционном маршруте фазообразования в системах твердения гидратационно-синтезного, гидротермально-синтезного, термально-синтезного типов, определяющих технологические основы получения известковых, цементных, силикатных, керамических композиционных строительных материалов.

2. Теоретическое обоснование принципов и средств наномодифицирования систем твердения (арсенала «нано») с учетом концептуальных моделей и закономерностей управления кинетикой гетерогенных процессов их структурообразования. Показатели эффективности управления процессами наномодифицирования в эволюционном маршруте образования твердого состояния с учетом механики проявления конструктивных свойств строительных композитов как функции их получаемой наномодифицированной структуры.

3. Разработка начал управляемой технологии наномодифицирования структуры систем твердения строительных композитов как следствия интегрирования нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при соответствующем обосновании и выборе средств из арсенала «нано».

4. Результаты исследований нанотехнологии золь-гель синтеза кристаллов портландита с управляемой мерой термодинамической неравновесности и экспериментальное подтверждение возможности их компактирования в мономинеральный нано-, микрокристаллический сросток контактно-конденсационного типа с эффектом получения известкового портландитового камня одномоментного твердения.

5. Результаты исследований и разработок технологии золь-гель синтеза комплексной нанодобавки на основе диоксида кремния для применения её при модифицировании структуры полиминеральной цементной гидратационно-синтезной системы твердения. Экспериментальное подтверждение в

кинетической постановке преимуществ и эффективности применения разработанной нанодобавки в производстве цементных бетонов.

6. Анализ эволюционного маршрута формирования гидротермально-синтезной системы твердения в рамках нанохимического подхода и обоснование предложений по условиям её наномодифицирования, обеспечивающего повышение эффективности технологии производства силикатных (известково-кремнеземистых) бетонов.

7. Результаты исследований и разработок по нанотехнологии функциональной керамики на основе диоксида циркония с наноструктурой, стабилизированной оксидом индия.

8. Прикладные инновационные решения по технологиям производства известковых, цементных, силикатных наномодифицированных композиционных строительных материалов и функциональной нанокерамики.

Область исследования соответствует требованиям паспорта научной специальности ВАК: 05.23.05 – Строительные материалы и изделия, а именно п. 1. Разработка теоретических основ получения различных строительных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств; п. 6. Создание теоретических основ получения строительных композитов гидратационного твердения и композиционных вяжущих веществ и бетонов.

ГЛАВА 1. Тенденции и проблемы развития современных высоких технологий строительных композиционных материалов

В данной главе с учетом трактовки понятия «современные высокие технологии» и эволюции научно-технических платформ, обсуждается место нанопарадигмы и проблемы использования положений нанохимии в технологии строительных композитов. В связи с этим дается оценка состояния технологий строительных композиционных материалов в ретроспекции, характеристика этого состояния на данный момент и тенденции его изменения в перспективе. Перспективы обсуждаются в соотнесении с существом механо-физико-химического и нанохимического подхода. В этом контексте рассматриваются вопросы актуализации задач исследований по проблемам совершенствования технологий строительных композитов на основе нанохимического подхода. Такая актуализация опирается на формулируемые основополагающие концептуально-методологические моменты, которые определяют проблемы научной составляющей постановки диссертации и её сущности, предмета и объекта исследований.

1.1. Состояние, тенденции и проблемы развития современных высоких технологий строительных композиционных материалов

На современном этапе развития материаловедения строительных конгломератных композиционных материалов определяющим является решение проблемы эффективности технологии по критериям ресурсоемкости в расчете на единицу измерения его конструкционного и функционального качества. Речь идет о развитии и применении высоких технологий строительных материалов. Появление высоких технологий определяется научной обоснованностью решений, которые обеспечили прорывы и существенное повышение эффективности производства на основе использования достижений фундаментальных наук.

Высокие технологии это современные научно-обоснованные технологии, которые опираются на самые последние достижения естественных

(фундаментальных) наук, общие инженерных и специальных областей научного и прикладного знания.

Фундаментальность, основательность научного знания в области строительного материаловедения и технологии развивалась от парадигм, отражающих механизмы и закономерности формирования структур на макромасштабном уровне, в направлении парадигм, обеспечивающих переход к мезо-, микро-, ультрамикро- и, наконец, наномасштабным уровням [226]. В целом же решение инженерных задач синтеза систем твердения и конструирования структур конгломератных строительных материалов нового поколения базируется на комплексном применении всех указанных парадигм, из которых наиболее приоритетной в ее разработке и развитии становится «парадигма 10^{-9} ». Достижения нанохимии и нанотехнологии открывают новые возможности для высоких технологий строительных композиционных материалов.

В этой связи принципиально важно «включить в действие» всю сумму накопленного знания и системно опереться на арсенал всех парадигм и соответствующих им технологических платформ формирования и получения оптимальных структур строительных конгломератных композиционных материалов – архаической, механо-физической, физико-химической, нанотехнологической платформ [33].

В научном смысле указанные платформы выстраиваются из суммы соответствующих фундаментальных и прикладных знаний, обеспечивающих научно-обоснованное рассмотрение проблем конструирования и синтеза структур в их закономерной связи со свойствами получаемого материала.

На сегодня необходимо более детально рассмотреть объект, задачи и предмет технологических платформ производства строительных композитов (таблица 1.1); эволюцию технологических платформ производства строительных композитов; оценить прогресс развития технологий строительных композиционных материалов в ретроспекции (таблица 1.2), а также охарактеризовать состояние развития технологий на данный момент и тенденции их изменения.

Таблица 1.1 – Объект, задачи и предмет технологических платформ производства строительных композитов

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА	Объект и задачи структурообразования, решаемые в технологической платформе	Предмет системного исследования и рецептурно-технологического управления
АРХАИЧЕСКАЯ	Структура на макроуровне; обеспечение плотности упаковки крупнозернистых составляющих и однородности их размещения в объеме материала	Эмпирические данные и технологические решения, получаемые как результат метода «проб и ошибок»
МЕХАНО-ФИЗИЧЕСКАЯ	Структура на макро- и мезоуровне; обеспечение плотности упаковки крупно и мелкозернистых составляющих и однородности их размещения в объеме материала	Научно-обоснованные закономерности структурообразования на макро- и мезоуровнях структуры в технологических процессах перемешивания, формования, уплотнения
МЕХАНО-ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ	Структура на макро-, мезо- и микроуровне, структура матрицы как микробетона; обеспечение плотности и однородности матрицы и её физико-химических структурных связей	Научно-обоснованные закономерности структурообразования на микро- и субмикроуровне структуры в технологических процессах перемешивания, формования, уплотнения и твердения
НАНОХИМИЧЕСКАЯ	Структура на макро-, мезо-, микро-, субмикро- и наноуровне; управление структурообразованием матричной субстанции с учетом возможностей нанотехнологий	Научно-обоснованные нанохимические закономерности эволюционного маршрута структурообразования твердого вещества матрицы композита на субмикро- и наноуровнях строения

Таблица 1.2 – Содержательная характеристика технологических платформ производства строительных композитов

Технологическая платформа	Парадигма и концепции платформы	Методологические и научные основы реализации платформы	Решения и техника платформы
АРХАИЧЕСКАЯ	Принятие концепции «состав – свойство». Свойства материала определяется его плотностью и однородностью	Эмпирический подход - управление свойствами по принципу «черного ящика». Накопление опыта и знаний на основе эмпирического метода «проб и ошибок». Диагностика строения материалов на макромасштабном уровне	Выбор рационального гранулометрического состава смесей по критерию плотности упаковки зернистых частиц. Выбор техники и режимов перемешивания по критерию однородности состава формовочных смесей. Выбор техники и режимов формования смесей по критерию максимального их уплотнения. Выбор техники и режимов твердения по критериям минимальной температурно-влажностной градиентности материала
МЕХАНО-ФИЗИЧЕСКАЯ	Принятие концепции «состав - структура – свойство». Свойства композита определяются его составом и строением на макро- и мезоуровнях . Реализация концепции в технологических процессах структурообразования (перемешивание, формование, уплотнение)	Научный подход - системно-структурное материаловедение на макро-, мезо-, микро-уровнях строения композитов. Научные основы механики зернистых сред, механо-химии поверхностей зернистых частиц, гидродинамики процессов перемешивания, формования и уплотнения. Реология смесей и материалов	Выбор технологии и техники получения плотнейших упаковок крупнозернистых, мелко- и микрозернистых систем заполнителей и наполнителей в конгломератных макро- и мезоструктурах композитов, в микроструктурах их матриц (микробетонов). Выбор технологии и техники механоактивации поверхностей зернистых частиц смесей. Выбор технологии и техники однородного перемешивания. Выбор технологии и техники формования и уплотнения

Содержательная характеристика технологических платформ производства строительных композитов

Технологическая платформа	Парадигма и концепции платформы	Методологические и научные основы реализации платформы	Решения и техника платформы
МЕХАНО-ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ	<p>Принятие концепции «состав – структура – состояние – свойство» (концепция 4С). Свойства композита определяются его составом и строением на макро-, мезо-, микро- и субмикроуровнях. Реализация концепции в технологических процессах структурообразования (перемешивание, формование, уплотнение, твердения)</p>	<p>Научный подход - системно-структурное материаловедение на макро-, мезо-, микро-, субмикроуровнях строения композитов. Научные основы физико-химической механики, химической термодинамики и кинетики, коллоидной химии. Научные основы петрографии, минералогии и кристаллохимии. Научные основы физики, химии и механики твердого состояния; физика и механика (реология) деформирования и разрушения</p>	<p>Выбор технологии и техники формирования и регулирования химико-минералогического, дисперсного и морфологического состава и состояния новообразований и цементирующих веществ на микро- и субмикроуровнях .</p>
НАНОХИМИЧЕСКАЯ	<p>Принятие концепции «состав – структура – состояние – свойство» (концепция 4С). Свойства композита определяются его составом и строением на макро-, мезо-, микро-, субмикро- и наноуровнях. Научно-обоснованный синтез и конструирование структуры композитов с учетом особой роли наносоставляющей</p>	<p>Научный подход - системно-структурное материаловедение на макро-, мезо-, микро-, субмикро-, наноуровнях строения композитов. Научные основы наноструктурирования и (или) наномодифицирования строительных композитов на принципах и закономерностях нанохимии. Систематизация средств наноструктурирования и наномодифицирования и формирование «арсенала» нанохимической платформы.</p>	<p>Выбор технологии и техники наноструктурирования и (или) наномодифицирования строительных композитов по принципу «сверху – вниз» (механофизическая и механохимическая активация) и «снизу – вверх» (золь-гель метод, поверхностно химическая активация – ПАВ, термальная и гидротермальная активация и др.).</p>

Содержательная характеристика технологических платформ производства строительных композитов

Технологическая платформа	Парадигма и концепции платформы	Методологические и научные основы реализации платформы	Решения и техника платформы
СОВРЕМЕННАЯ	Современная технологическая платформа объединяет и интегрирует парадигмы и концепции, методологию, эмпирический опыт, научные и инженерно-практические достижения архаической, механо-физической, механо-физико-химической, нанохимической платформ.	Концепции современного естествознания. Достижения фундаментальных наук Достижение общеинженерных наук и специальных дисциплин Концепции и основы современного системно-структурного материаловедения строительных композитов. Системотехнические принципы и закономерности управления технологическими процессами структурообразования и качеством строительных композитов.	Суммированные решения и техника всех технологических платформ

Например, в механо-физической платформе, отвечающей задачам формирования оптимальной макро- и мезоструктуры, это, прежде всего, механика и реология зернистых сред; в физико-химической платформе, нацеленной на решение задач управления формированием микроструктуры, это химическая кинетика гетерогенных процессов, коллоидная химия, физическая химия поверхностных явлений, кристаллохимия и др.; в нанотехнологической платформе, затрагивающей проблемы структурообразования матричной субстанции строительного композита на самом «тонком» уровне ее строения, это нанохимия, интегрировавшая современные достижения физики и химии твердого состояния. Вся совокупность фундаментального и прикладного знания этих наук в отношении строительных конгломератных композиционных материалов образуют современную технологическую платформу.

Анализ приведенные данные в таблицах показывает, что актуальной в современных структурном материаловедении и технологии становится и на передний план выдвигается нанопарадигма, опирающаяся на достижения нанохимии и физического материаловедения.

Нанопарадигма представляет собой совокупность фундаментальных научных установок, представлений и терминов, принимаемая и разделяемая научным сообществом и объединяющая большинство его членов в отношении проблем «нано». Структурные материаловедческие исследования, основанные вначале на методах гранулометрического анализа, петрографии и аналитической химии, сегодня могут опираться на методы, обеспечивающие, в том числе, визуализацию структурных элементов твердофазных материалов вплоть до наноразмерного масштаба. Именно это позволяет осуществлять инструментальную идентификацию, измерение, оценку и прогнозирование влияния, экспериментальное подтверждение возможности и эффективности использования наноявлений в технологии, в нанотехнологии строительных материалов.

В бетоноведении по мнению Баженова Ю.М., Чернышова Е.М., Коротких Д.Н. [33], в процессе реализации нарождавшихся и утверждавшихся научных

парадигм структурообразования последовательно решались следующие задачи: получение плотнейших упаковок крупнозернистых и мелкозернистых заполнителей конгломератных макро- и мезоструктур; формирование структур микробетона, когда цементный камень насыщался микродисперсным наполнителем; оптимизация соотношения аморфной и кристаллической составляющей твердеющего цементного камня; регулирование химико-минералогического, дисперсного и морфологического состава и состояния новообразований; обеспечение самоармирования сростка новообразований; модифицирование структуры цементного камня введением поверхностно-активных веществ, ультрамикродисперсных частиц. При решении этих задач затрагивались и включались в действие все более глубокие механизмы структурообразования, относящиеся к масштабу частиц все меньшего размера; при этом в энергетический баланс процессов формирования структуры вовлекались новые виды сил, соотносимых в их действии с площадью поверхности раздела фаз и поверхностной их энергией. Все это привело к повышению, например, прочности бетона почти на порядок.

Стоит отметить, что на сегодня наноконцепция в приложении к проблемам строительного материаловедения и технологий является следствием эволюции научных парадигм фундаментальности научного знания и имеет наследуемую содержательную научную предысторию и информационную базу предшествующих достижений. При этом научно-обоснованные принципы управления структурой на наноуровне являются основным и ключевым, актуальным моментом исследования и разработки высокотехнологичных модифицированных строительных композитов нового поколения, чему и посвящена диссертация соискателя.

1.2. Актуализация задач исследований по проблемам современных высоких технологий строительных композитов с позиций нанохимического подхода

В осуществленных на сегодняшний день многочисленных работах отечественных и зарубежных авторов [5, 6, 20, 30 – 34, 46 – 52, 54, 55, 57, 59, 62 –

66, 68 – 70, 72 – 84, 87 – 91, 97 – 108, 114, 115 – 119, 121 – 123, 130 – 136, 140 – 143, 145, 147 – 152, 158, 161, 163 – 166, 168 – 179, 181, 186, 187, 189, 190, 196 – 203, 206, 210 – 216, 222 – 229, 233 – 236, 239, 243, 250 – 258, 260, 264 – 267, 269, 272, 275 – 277, 279, 280, 284, 285, 290, 292 – 295, 297, 298, 301 – 313, 315 – 321, 326, 327, 329 – 333, 336, 337, 339 – 348, 354, 355, 358, 359, 364] по нанотехнологиям строительных материалов показывается практическая полезность нанотехнологических приемов формирования структур, анализируется достигаемое улучшение технических характеристик материалов, но при этом одновременно просматривается необходимость обеспечения более высокого фундаментального уровня реализации научных положений нанопарадигмы и наноконцепции, уровень, который бы с достаточной полнотой раскрывал существо механизмов и определял условия эффективного управления структурообразованием строительных композитов.

В настоящее время информационное пространство можно определить как совокупность результатов семантической деятельности человечества [44, 174, 188]. При этом информация (от лат. *informātiō* — «разъяснение, изложение») – 1) сообщение о чем-либо; 2 – сведения, являющиеся объектом хранения, обработки и передачи; 3 – одна из трех фундаментальных субстанций (вещество, энергия, информация), составляющих сущность мироздания и охватывающих любой продукт мыслительной деятельности, прежде всего знания, образы.

Таким образом, современное информационное пространство по проблеме технологии наномодифицирования структур строительных композитов следует понимать как накопленное концептуальное, фундаментальное, теоретическое, эмпирическое знание. Оно может быть представлено в виде трех блоков.

Первый блок информационного пространства образуют работы ученые в области концепций современного естествознания и фундаментальных наук, определяющих начала оснований (то есть базовых знаний) для науки и практики нанотехнологии.

В химии необходимо выделить определенные учения и разделы: неорганическая химия (Третьяков Ю.Д. [191 – 193], Олейников Н.Н. [137]),

кристаллохимия (Бокий Г.Б. [39], Белов Н.В. [35, 36]), учение о дисперсных системах и поверхностных явлениях (Ребиндер П.А. [159], Русанов А.И. [162], Шабанова Н.А. [242]), химическая термодинамика и кинетика гетерогенных процессов (Дельмон Б. [67], Эйринг Г. [248], Эмануэль Н.М. и Кнорре Д.Г. [249], Фольмер М. [205]), химия и физика твердого тела (Вест А. [42], Третьяков Ю.Д. [191], Ходаков Г.С. [209]), нанохимия (Гусаров В.В. [17, 21, 27], Кособудский И.Д. [109, 110], Мелихов И.В. [124, 125], Сергеев Г.Б. [167], Суздаев И.П. [180], Третьяков Ю.Д. [129, 192], Klabunde K.J. [299], Wang Z.L. [361]), химическая технология (Аввакумов Е.Г. [1], Кафаров В.В. [92, 93], Edelstein A.S. и Cammarata R.C. [281]), нанотехнология (Фейнман Р.Ф. [283], Гусев А.И. [61], Келсалл Р. и Хамли А. [94], Кобаяси Н. [96], Оуэнс Ф. и Пул Ч. [138], Рамбиди Н.Г. [154], Росо М.С. [334], Williams R.S. и Alivisatos P. [334] и другие).

Общие инженерные науки – общая технология (Goddard W.A. [285], Brenner D.W., Lyschewski S.E., Iafrate G.J.), механика зернистых сред (Кандауров И.И., Гольдштик М.А.), материаловедение (Андриевский Р.А. [7], Радущкевич Л.В. [153], Ратинов В.Б. [156, 157], Помазков В.В. [144], Тейлор Х. [184, 353], Штарк Й. и Вихт Б. [245], Koch C.C. [300]), математическое и компьютерное моделирование (Вознесенский В.А. [45], Кафаров В.В. [92], Ляшенко Т.В.).

Второй блок составляют активно работающие ученые, определяющее создание основ, т.е. высокого концептуально-методологического уровня понимания проблем нанотехнологий в строительном материаловедении: Баженов Ю.М. [30 – 33], Гусев В.В. [62 – 66], Калашников В.И. [86, 87], Каприелов С.С. [90, 91], Комохов П.Г. [98], Королев Е.В. [100 – 105], Ткачев А.Г. [38, 50, 140, 186, 190, 270, 271], Пухаренко Ю.В. [147 – 151], Чернышов Е.М. [217 – 240], Bartos P.J.M. [264, 317], Kovler K.L. [291], Sanchez F. [336, 337], Shah S.P. [342]. При этом в этом блоке работ можно выделить публикации, в которых приводится информационный анализ состояния и уровня исследований и достижений, как в России, так и за рубежом. Эти рассмотренные в работах Фаликмана В.Р. [201 – 203], Пономарева А.Н. [143], Фиговского О.Л., Карпова А.И. [88, 89] и др. данные

полезны для развития методической базы, формализации этапов экспериментальных исследований.

Третий блок включает ученых активно работающих в области строительного материаловедения, обеспечивающие получение новых научных знаний и прикладных решений в конкретных вопросах, проблемах нанотехнологического направления. В области полиминеральных (цементных) систем твердения: Белов В.В. [35, 36], Бурьянов А.Ф. [55, 253 – 255, 257], Гришина А.Н. [59, 104], Жерновский И.В. [77 – 80], Коротких Д.Н. [106 – 108], Кузьмина В.П. [112 – 115], Лесовик В.С. [118, 119], Лукутцова Н.П. [121 – 123], Строкова В.В. [176 – 179], Славчева Г.С. [13, 221 – 223, 227 – 230, 233, 236], Урханова Л.А. [196 – 200], Яковлев Г.И. [250 – 258], Middendorf В. [317], Singh N.B. [343], Konsta-Gdoutos M.S. [299] и др. В области мономинеральных (известковых, гипсовых) систем твердения: Ахмадулина И.И. [51], Войтович Е.В. [46, 47], Гаитова А.Р. [51], Гаркави М.С. [52], Гордина А.Ф. [56, 57], Токарев Ю.В. [187]. В области термальных (керамических) систем твердения: Женжурист И.А. [76], Кизиневич О. [250, 256], Керене Я. [252], Ливада А.Н. [164], Малайшкене Ю. и Мачюлайтис Р. [252], Салахов А.М. [164], Шаповалов Н.А. [243], Basu В. и Balani К. [265], Ferrada-Gutiurrez М. [346, 347], Low I.M. [313], Torres-Martinez L.M. [313, 345]. Теоретико – эмпирические работы этих ученых формируют базу данных об эффективности использования наномодификаторов (наночастиц, ПАВ, комплексных нанодобавок и т.д.), полученных различными способами, так и нанотехнологических приемов (ультразвуковая обработка, механохимическая активация и т.д.) изготовления материалов. Определяют условия эффективной реализации нанотехнологий в строительном материаловедении и осуществляют анализ различных явлений и процессов, возникающих при применении нанотехнологий.

В связи со всем выше сказанным, опираясь на достижения нанохимии и имея в виду уже полученные коллегами результаты, представляется важным рассмотреть с общих позиций концепции и стратегии технологий синтеза структур строительных композитов. При этом учитывая наноэффекты и

наноявления, «сопровождающие» получение твердого состояния материалов, требуется систематизировать принципиальные закономерности формирования и эволюции твердого тела через все исходные начальные и промежуточные стадии изменения его субстанционального состояния, пространственно-геометрических характеристик в многоуровневой по масштабу (от нано- до макро-) структуре, и затем выделить ключевые возможности и направления исследований по разработке прикладных нанотехнологических приемов управления синтезом структур матричных систем композитов и структур самих композитов.

«В целом речь идет о понимании и обосновании подходов, принципов, основных закономерностей, приемов и средств, так сказать, «арсенала нано» в строительско-технологических задачах управления качеством материалов. В теоретических и прикладных исследованиях с учетом этого требуется и предстоит осветить следующие вопросы: какова общая эволюционная модель образования твердого вещества? Какие явления составляют эволюционный маршрут структурных переходов при этом? Какие силы химического, физического, физико-химического, механо-химического, механического порядка реализуются в процессе эволюции структуры при получении твердых состояний? Какие и в чем состоят факторы и механизмы управления балансом указанных сил структурообразования? Какое место и на каких стадиях процесса эволюции твердого тела могут занимать наноэффекты как средство управления их структурой, как средство её наномодифицирования? В чем могут состоять инженерно-технологические приемы и средства наномодифицирования структуры? Какова эффективность и «цена вопроса» наномодифицирования структуры? И что реально можно предлагать для практической реализации в промышленности?» [20].

Стоит отметить и ещё один актуальный вопрос, связанный с основными принципами нанотехнологии «сверху – вниз» и «снизу – вверх» в высоких технологиях строительных композитов, вообще говоря, присущих любой технологии. Нанотехнологический принцип «сверху – вниз», реализуемый в технологиях строительных материалов, он основывается на использовании

явления изменения энергетического состояния структуры и соответственно физической и/или физико-химической активности поверхностных и внутренних объемов частиц твердого вещества по мере их измельчения механическими или физическими способами. Реализация принципа в технологии обеспечивается механохимической активацией компонентов сырьевых смесей при получении строительных материалов.

Нанотехнологический принцип «снизу – вверх», реализуемый в технологиях строительных материалов, основывается на управлении явлениями конденсации в эволюционном маршруте формирования твердофазного состояния вещества в гидратационных, гидротермально-синтезных, термально-синтезных системах твердения. Эффективность принципа определяется возможностями его влияния на развитие стадий эволюционного маршрута формирования новообразований из продуктов диссоциации сырьевых минералов.

В любой технологии строительных композитов принципы «сверху – вниз» и «снизу – вверх» являются общезначимыми. Они сочленяются и накладываются, представляя части единого процесса, и находятся во взаимодействии, взаимовлиянии и соподчиненности.

Таким образом, разработка научно обоснованных принципов управления структурообразованием и структурой систем твердения на нано- и микроуровнях при получении современных высокотехнологичных строительных композитов принимается в данной работе в качестве **предмета исследования**.

1.3. Концепции и основания технологии наномодифицирования структур строительных композитов (комплексное общесистемное рассмотрение)

При рассмотрении процессов эволюции твердого вещества в гетерогенной системе можно выделить микрообъем, который будет обладать определенной гомогенностью. В этой условно гомогенной системе и происходит зарождение твердой фазы. В химической технологии конденсации веществ из гомогенных систем различают три определяющих метода синтеза и зародышеобразования твердых частиц (в том числе, наночастиц): метод осаждения из жидкой (как

правило, водной) фазы, основанный на использовании различных химических реакций взаимодействия двух или более веществ, приводящих к образованию новой фазы; метод, основанный на организации высокотемпературных реакций взаимодействия двух или более веществ, приводящих к образованию нерастворимого продукта; метод конденсации из газовой фазы, когда в результате окислительно-восстановительных реакций или реакций гидролиза, протекающих в газовой фазе, выделяется твердая фаза [20]. Эти методы имеют прямое отношение к технологии строительных материалов.

Зародышеобразование (процесса конденсации твердой фазы), развивающееся в гомогенной системе, например в растворе, проходит в несколько этапов (рисунок 1.1). Образующиеся ионы различных элементов в пересыщенном растворе (ионы M^{2+} , M^{3+} , M^{4+}), подвергаются гидратации с формированием мономерного акваиона. Например, для двухвалентного элемента – это $M^{2+} \cdot H_2O$. Далее протекает частичный или полный гидролиз с появлением растворимого мономерного гидроксокомплекса $[(H_2O)_{n-1}M - OH]^+$. При этом гидроксокомплексы образуются из аквакомплексов в результате реакции кислотно-основного взаимодействия при удалении протона из внутренней сферы комплексного иона. Затем протекает гомогенная гидролитическая поликонденсация с образованием полиядерных оксогидроксокомплексов (полимерных молекул). Следующий этап состоит в образовании флуктуационного ассоциата, который представляет собой конгломерат полимерных молекул. Он формируется за счет водородной химической связи. За ним следует образование зародыша (первичной частицы) за счет поликонденсации внутри ассоциата, вслед за которой развивается гетерогенная поликонденсация, заканчивающаяся формированием наноразмерных частиц. В свою очередь они далее под действием процесса коагуляции могут эволюционировать в системы гидрозоля, геля, рентгеноаморфного или кристаллического осадка. В итоге формируется система твердых частиц в среде растворителя, и таким образом, система становится гетерогенной.

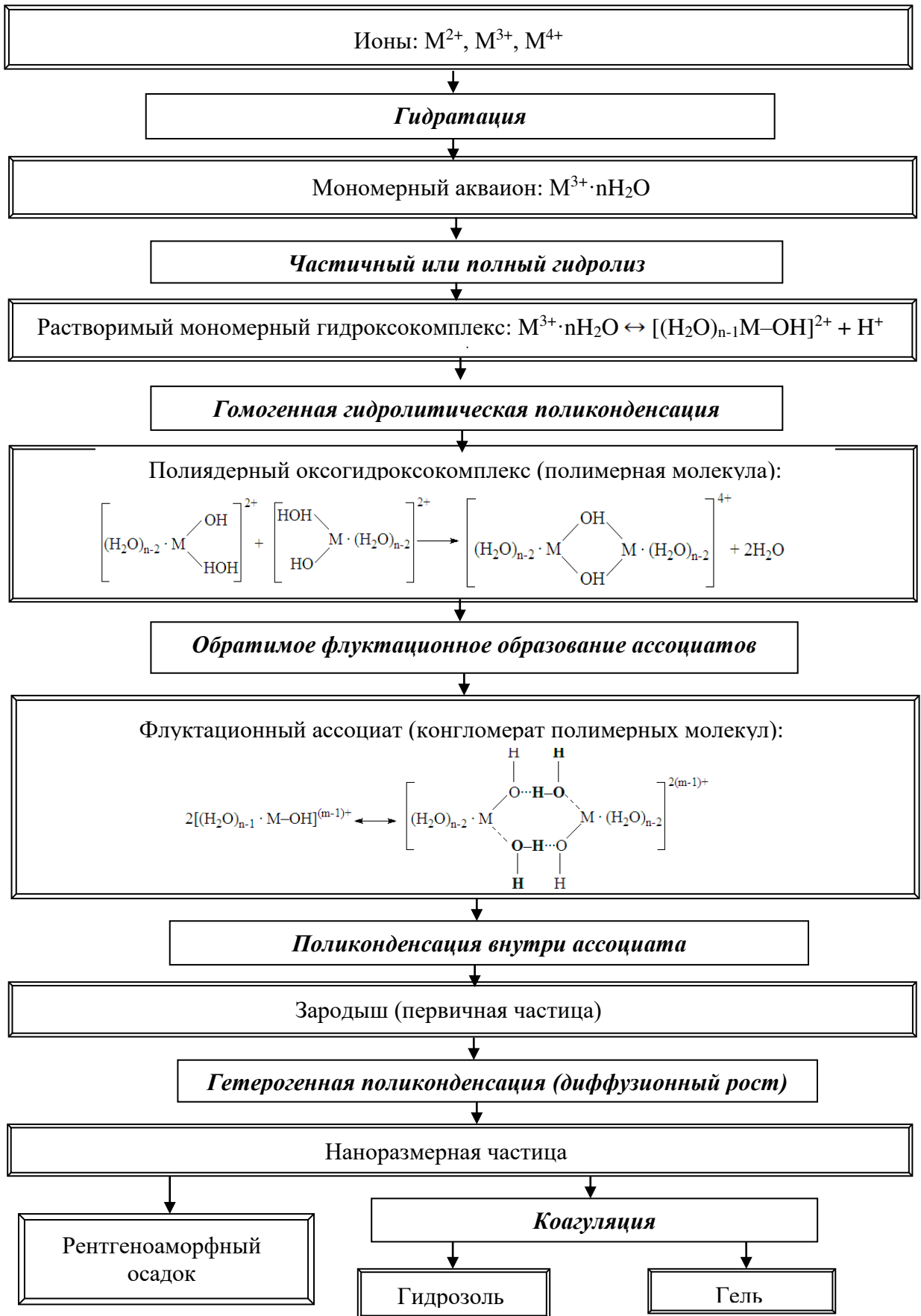


Рисунок 1.1 – Феноменологическая модель образования наночастиц [12].

Под частицей вещества в данной трактовке подразумевается совокупность достаточного большого количества атомов, связанных друг с другом столь сильно, что они могут длительно перемещаться в пространстве как единое целое с сохранением формы и рельефа поверхности. Полной характеристикой каждой частицы является совокупность параметров состояния всех составляющих ее атомов:

$$X_i = \{X_{1i}\} + \{X_{2i}\}, \{X_{1i}\} = M, X_i, v_{si}, l_i, h_i, \{X_{2i}\} = \sigma_{vi}, \sigma_{si}, \eta_{ei}, v_{vi}, v_{ti}, \quad (1.1)$$

где M – масса частицы, X_i – пространственные координаты её центра массы, v_{si} – скорости поступательного и вращательного движения, l_i и h_i – параметры, характеризующие форму (габитус) и рельеф поверхности частицы, σ_{vi} , σ_{si} и η_{ei} – параметры структуры объема, приповерхностных участков и электронной структуры частиц, v_{vi} и v_{ti} – характеристики частот колебательных и трансляционных перемещений атомов.

В соотношении (1) параметры состояния X_i каждой частицы целесообразно разделить на **внешние** $\{X_{1i}\}$ и **внутренние** $\{X_{2i}\}$. Внешние параметры определяют вещественно-энергетический обмен частицы с растворителем, а внутренние параметры – перераспределение вещества и энергии внутри частицы.

Изменение состояний $\{X_{1i}\}$ и $\{X_{2i}\}$ во времени в результате самопроизвольных превращений или принудительных управляющих воздействий на систему принимается как химическая и физическая [4], физико-химическая эволюция вещества. При этом, вероятно, могут реализовываться параллельно два эволюционных маршрута: в первом изменения происходят с внешними, а во втором – с внутренними параметрами состояния частиц твердого вещества. Приток вещества и энергии в систему неизбежно делает её неоднородной и неравновесной. В системе возникают и часто поддерживаются пространственные градиенты, которые являются непосредственной причиной (движущей силой) переноса веществ и энергии в системе. Именно эти движущие силы переноса

определяют особенности (направление, энергетику, кинетику) эволюционного процесса и сами маршруты.

При раскрытии и анализе общей эволюционной модели образования твердого вещества можно следовать трактовкам И.В. Мелихова [125].

В соответствии с современными представлениями физики и химии твердого состояния, применимыми для систем любого состава, в образовании твердого вещества можно выделить следующие основные стадии эволюции субстанции: зарождение твердой фазы, рост частиц, агломерацию, самопроизвольное превращение во времени. При этом следует говорить о трех эволюционных переходах между стадиями и соответственно о явлениях молекулярного, топологического и морфологического отбора. Важно подчеркнуть, что каждой стадии соответствует определенный диапазон размеров формирующихся на ней частиц твердого вещества. Понятно, что наиболее существенно арсенал «нано» мы можем использовать на стадиях зарождения фазы и роста частиц; на других стадиях приоритетными становятся иные физико-химические методы технологического воздействия, затрагивающие микро- и макромасштаб эволюционного процесса.

1.4. Ведущая научная идея диссертационной работы. Задачи и содержание исследований по диссертационной работе

Цель работы – разработать инженерные решения по повышению эффективности производства строительных композитов на основе развития и применения научных и прикладных положений технологии наномодифицирования структуры систем твердения строительных композитов.

Весь технологический процесс от его начала (от сырья) до завершения (до получения готовой продукции – композита) целесообразно рассматривать в категориях, которыми оперирует нанохимия, и дополнительно к тому, что «дают» для организации технологических процессов механика, физика и традиционная химия. Современная технологическая механо-физико-химическая платформа строительных композитов опирается на положения нанохимии.

В теоретических и экспериментальных исследованиях необходимо обеспечить подход к технологии строительных композитов как к целостной системе, которая находится, в том числе, в сфере влияния факторов нанохимии.

Необходимо систематизировать, идентифицировать, рассмотреть технологические процессы структурообразования материалов под углом зрения места в этом нанохимии. Отсюда появляется соответственно требование и необходимость детального представления и понимания принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх», выяснения как эти принципы сочленяются и работают, что мы должны делать для того, чтобы они вообще работали и работали наиболее эффективно.

Если говорить априорно и обобщенно, то совершенно очевидно, что без рассмотрения явлений механохимии (основы принципа «сверху – вниз») не обойтись. Без рассмотрения процессов структурообразования вещества через стадии обретения им конденсированного состояния (основы принципа «снизу – вверх») также не обойтись. В последнем случае без рассмотрения эволюционного маршрута преобразования исходных растворов в твердое тело (принцип «снизу – вверх») реализовать возможности нанохимического подхода в технологии строительных композитов не удастся.

Особенностью диссертационной работы является рассмотрение не локальных, не точечных вопросов, связанных с применением отдельных приемов нанохимии (например, введение нанодобавок и т.п.), а выработка целостного взгляда на технологию строительных композитов как технологию, опирающуюся на современную механо-физико-химическую платформу с её научными основаниями и инженерными приложениями.

Объектом исследования в данной работе являются процессы и явления преобразования вещества в эволюционном маршруте обретения его твердого состояния. На всем протяжении этого маршрута можно определить возможности нанотехнологического воздействия на параметры процессов этого маршрута. Системы твердения строительных материалов моно-, полиминеральных при гидратационном, гидротермально-синтезном, термально-синтезном типе

твердения, принимаются как равнозначные объекты рассмотрения возможностей наномодифицирования, считая, что эволюционный маршрут для всех этих систем твердения обладает типическими чертами. В системе нанотехнологических воздействий (арсенал «нано») выделяются воздействия физические, физико-химические, принимая в качестве таких воздействий: изменение температурных условий, концентрационных условий, введение извне иницирующих развитие процесса нанодобавок.

Если говорить о технологиях строительных материалов и стадиях переходов в процессах формирования структур их твердого фазового состояния, то необходимо иметь в виду гидратационные (известь, гипс, цемент), гидротермально-синтезные (силикатные автоклавные) системы твердения, термально-синтезные (керамика, стекло) способы получения композитов. Общим для всех систем твердения признаком является гетерогенность, поэтому при анализе эволюционной модели следует рассматривать гетерогенную композицию, состоящую из различной дисперсности твердых частиц, размещенных в жидкой или газовой среде (внутренней среде системы) и контактирующие с пространством внешней среды, из которой в систему твердения может вводиться вещество, тепловая, механическая энергия и др.

Таким образом, объекты исследования включают: наноразмерные системы – природные, техногенные, специально синтезированные и целевые добавки на их основе для применения их при модифицировании структуры композиционных материалов; цементные высокотехнологичные бетоны гидратационно-синтезного твердения; силикатные автоклавные материалы гидротермально-синтезного твердения; техническая керамика функционального типа термально-синтезного твердения; строительные изделия из композитов указанных классов.

Исходной **ведущей научной концепцией** диссертационного исследования является выработка целостного, системного подхода к технологии получения строительных композитов, опирающегося на современную механо-физико-химическую платформу и включающего положения нанохимии, которые позволяют ставить задачи управления процессами структурообразования систем

твердения композитов, обосновывать возможности и решать задачи повышения эффективности их производства.

В соответствии с целью работы и на основании выдвинутой концепции определены следующие **задачи и содержание диссертационных исследований:**

1. Анализ и систематизация современных представлений по проблеме применения нанотехнологий в строительстве. Постановка научной проблемы оснований технологии наномодифицирования структуры строительных композитов.

2. Развитие системных представлений о получении заданной структуры строительного композиционного материала как следствия процедур механо-физического формирования «системы сложения» и механо-физико-химического и нанохимического формирования «системы роста» в рамках интеграции нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

3. Рассмотрение и идентификация эволюционного маршрута образования твердого состояния вещества в типичных системах твердения строительных композитов. Развитие теоретических оснований получения строительных композитов с гидратационно-синтезными, гидротермально-синтезными и термально-синтезными системами твердения с наномодифицированной структурой.

4. Систематизация и обоснование выбора средств (арсенала) технологий наномодифицирования структуры систем твердения. Разработка вопросов механизма действия и роли нанодобавок в процессах структурообразования, их влияния на структуру и свойства систем твердения на известковой и цементной основе, на структуру и свойства функциональных нанокерамик.

5. Исследование условий синтеза комплексных наноразмерных добавок для применения их при модифицировании структуры композиционных материалов. Исследование закономерных взаимосвязей свойств и параметров структуры гидратационно-синтезных и гидротермально-синтезных систем твердения, модифицированных наноразмерными добавками, решение проблем технологии введения и распределения наноразмерных модификаторов в объеме

композиционных материалов. Оценка эффективности действия нанодобавок в кинетической постановке экспериментальных исследований (с определением эффективной энергии активации, констант скорости и температурных коэффициентов скорости реакции процессов) для выбора видов добавок, их дозировок и температурных режимов применения.

6. Развитие теоретических оснований получения наноструктурных композиционных керамических материалов функционального типа и их экспериментальные исследования.

7. Обоснование предложений по технологии (составов и принципов) производства эффективных строительных композиционных материалов с использованием наномодифицирующих добавок и наноструктурированных керамических материалов.

Выводы по главе 1

1. Выполнен системный анализ научно-технической литературы по проблеме нанотехнологий в строительстве и дана содержательная характеристика технологических платформ производства строительных композитов в их ретроспекции.

2. Показано, что складывающаяся в настоящее время механо-физико-химическая технологическая платформа, включающая современные положения нанохимии, позволяет для всей технологии получения строительных композитов ставить задачи и показывать возможности повышения эффективности технологии по всем её переделам.

3. Сформулированы с позиции наноподхода концептуально-методологические принципы и основания научной составляющей постановки диссертации и её сущности, объекта и предмета исследований, которые заключаются в понимании наноявлений и процессов структурообразования на наноуровне и в закономерном управлении этими явлениями и процессами в технологии строительных композитов.

ГЛАВА 2. Формирование структуры композиционных строительных материалов как результат научно-обоснованной интеграции нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх»

В данной главе рассматривается идентификация структуры композиционных строительных материалов как объекта модифицирования и наномодифицирования. При этом в структуре выделяются «система сложения» и «система роста», поскольку получение структуры композиционного материала понимается через процедуры механо-физического формирования «системы сложения» зернистых частиц и как следствия механо-физико-химических и нанохимических процессов формирования «системы роста» – матрицы композита. В рамках дифференциации высокотехнологичных строительных композитов обсуждаются два их класса: «наноструктурные материалы» и материалы с «наномодифицированной матрицей общей структуры». Анализ технологии строительных материалов и стадии переходов в процессах формирования структур их твердого фазового состояния, позволяет выделить гидратационно-синтезные – мономинеральные и полиминеральные; гидротермально-синтезные – полиминеральные, термально-синтезные – мономинеральные и полиминеральные системы твердения для получения композитов.

2.1. Структура композиционных строительных материалов как объект модифицирования и наномодифицирования (обобщенное рассмотрение)

Строительные материалы относятся к классу композитов. Общими признаками строительных материалов как композитов является гетерогенность, многофазность, многокомпонентность, полидисперсность, масштабная многоуровневость, полиструктурность, детерминированность, стохастичность, дефектность, и в целом их однородность – неоднородность [226, 240].

Строительные композиты постулируются [237] как однородно-неоднородные системы с многоуровневой иерархически организованной

конгломератной структурой, каждый масштабный уровень которой представляет собой двухкомпонентное образование из пространственно непрерывной матрицы и детерминированно-стохастически распределенных в ней дискретных включений. Объективным признаком двухкомпонентных образований каждого масштабного уровня является граница раздела, имеющая контактную поверхность и приграничный объем – контактную зону, определяемую механо-физико-химическим взаимодействием матрицы и включения (таблица 2.1).

Осуществляя в связи с наномодифицированием идентификацию структуры строительных композитов с конгломератным типом строения, можно говорить о пяти и даже шести масштабных её уровнях, а в них о двух или даже трех уровнях, соотносимых с наноразмерным диапазоном (таблица 2.2) [226].

Это и объяснимо, поскольку с размерно-геометрическим признаком, являющимся, кстати, удобным экспресс-фиксируемым визуальным признаком, связаны другие идентификационные характеристики структурных элементов – удельная площадь поверхности, удельная поверхностная энергия, число частиц и число контактов частиц в единице их объема, квантово-размерные эффекты и состояния, предопределяющие проявление ими индивидуальных и коллективных механических, физических и химических свойств в процессах структурообразования, эффектах модифицирования структуры и в «итоговой» структуре материала.

Любой композит при его конструировании и синтезе формируется из определенных составляющих. Часть из них берется в готовом виде, а часть специально синтезируется. В готовом виде используются исходные компоненты и их смеси, образуя при этом «систему сложения» исходных частиц компонентов. Внутри этой системы сложения по законам и закономерностям химии гетерогенных процессов, химической кинетики синтезируется (возникает) «система роста», которая как система твердения омоноличивает исходные и остаточные частицы «системы сложения».

Таблица 2.1 – Двухкомпонентные системы по масштабным уровням структуры
(на примере силикатных автоклавных материалов) [226]

Наименование двухкомпонентной системы	Компоненты системы		Линейный размер включений	Масштабный уровень структуры
	матрица	включение		
Бетон плотный, поризованный, ячеистый	силикатный микробетон	зерна заполнителя, поры ячеистые и воздухововлечения	$(2\div 4)\cdot 10^{-2}\div 10^{-3}$ м $(3\div 20)\cdot 10^{-4}$ м $(2\div 10)\cdot 10^{-4}$ м	Макрокомпозиционный и мезокомпозиционный
Силикатный микробетон	цементирующее вещество	остаточные зерна кремнеземистого и других исходных компонентов	$(1\div 20)\cdot 10^{-5}$ м	микрокомпозиционный
Цементирующее вещество	кристаллический сросток	капиллярные поры (поровое пространство между отдельными зонами сростка)	$1\cdot 10^{-8}\div 20\cdot 10^{-6}$ м	субмикрокомпозиционный
Кристаллический сросток	совокупность кристаллов или субмикрористаллов в отдельной зоне кристаллического сростка	гелевые и контракционные поры (межкристаллическое поровое пространство)	$10^{-9}\div 10^{-8}$ м	ультрамикрокомпозиционный
Кристалл или субмикрористалл	материал индивидуального кристалла (субмикрористалла)	вакансии, замещения, дислокации, трещины	$10^{-9}\div 10^{-8}$ м	нанокомпозиционный

Таблица 2.2 – Размерные характеристики элементов структуры твердой фазы и порового пространства по масштабным уровням строения конгломератных строительных композитов (на примере цементных и силикатных бетонов) [222]

Масштабный уровень структуры	Система	Элементы структуры и размерные характеристики	
		твёрдофазный элемент структуры / размер, м	Поры / размер, м
<i>Макро-композиционный</i>	Бетон плотный и макропористый	Зерна заполнителя / $10^{-3} \div 10^{-2}$	Макропоры / $10^{-4} \div 10^{-3}$
<i>Мезо-композиционный</i>	Микробетон	Остаточные зерна цемента, других исходных компонентов, зерна микрозаполнителя / $10^{-4} \div 10^{-6}$	Капиллярные поры / $10^{-7} \div 10^{-4}$
<i>Микро-композиционный</i>	Цементирующее вещество	Кристаллическая, скрытокристаллическая и аморфная составляющие новообразований	Поры цементирующего вещества / $10^{-8} \div 10^{-7}$
<i>Субмикромпозиционный</i>	Совокупность кристаллических, скрытокристаллических и аморфных новообразований	Единичное структурное образование – кристалл, субмикрокристалл, частица аморфной фазы / $10^{-9} \div (1 \dots 5) \times 10^{-7}$	Межкристаллические поры / $10^{-9} \div 10^{-7}$
<i>Нано-композиционный</i>	кристалл, субмикрокристалл, частица аморфной фазы	Индивидуальная ячейка кристалла / $(0,3 \div 1) \times 10^{-9}$	Межслоевое пространство кристалла / 10^{-10}

В результате создается композиционный материал как продукт эволюции, формирования, структурообразования исходной «системы сложения» и возникающей в ходе процессов «системы роста».

Таким образом, в композиционной структуре конгломератных строительных материалов можно выделить **два типа структур по их генезису:**

- первый из них, относящийся к масштабным уровням макро-, мезо- и микро, может связываться с закономерностями формирования «систем сложения» готовых и меняющихся (по мере протекания процессов технологии) зернистых частиц исходных компонентов [219];

• второй из них, относящийся к микро-, субмикро- и наноуровням, может квалифицироваться как результат синтеза новых частиц «системы роста» в эволюционном маршруте [19] их образования из насыщенных и пересыщенных анионами и катионами растворов.

Оба типа структур в их генезисе интегрированы в композите (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Общая схема формирования структуры строительных композитов с позиций нанотехнологического подхода.

Конструирование и формирование «системы сложения» осуществляется по концепциям и основаниям, прежде всего, *механики зернистых сред*, рассматривающей проблемы геометрии упаковок исходных частиц сырьевых смесей, и *механики гетерогенных дисперсных систем, коллоидной химии* [192]. Одновременно с этим, учитывая роль и значение величины и свойств поверхности раздела фаз Т – Ж в сырьевой смеси, в расчет должны приниматься и следствия

нанотехнологической реализации принципа «сверху – вниз» с его соответствующими эффектами, являющимися предметом изучения *механо-химии* [1; 191]. Эти эффекты, как известно, связывается с изменением энергетического состояния структуры и соответственно физической и/или физико-химической активности поверхностных и внутренних объемов частиц исходных щелочных и кислотных компонентов по мере их измельчения механическими или физическими способами. При этом важно иметь в виду, что проявление эффектов в принципе «сверху – вниз» требуется связывать не только с получаемым нано-, микроразмером частиц, но и с мерой аморфизации их поверхностных объемов, насыщаемых в ходе механо-химической активации структурными дефектами наноразмерного диапазона [209].

Принцип «сверху – вниз», отражая, как уже отмечалось, прекурсорную (подготовительную) роль в нанотехнологии, обеспечивает активацию исходных компонентов сырьевых смесей. И в прямой зависимости от этого развивается эволюционный маршрут формирования микро-, наноструктуры твердой фазы по принципу «снизу-вверх».

Формирование «системы роста» в определяющей мере реализуется в рамках действия нанотехнологического принципа «снизу – вверх» и осуществляется по *механизмам конденсации вещества*, что является предметом *термодинамики равновесных и неравновесных систем, химической кинетики гомогенных и гетерогенных процессов в дисперсных системах, кристаллохимии и, в целом, химии твердого тела* [193]. Соответствующие научные основания формирования второго типа структуры соотносятся с толкованием общего явления конденсации вещества, с пониманием и характеристикой эволюционного маршрута синтеза новообразований цементирующего вещества с его стадиями зарождения фазы, роста, агломерации, самоорганизации во времени частиц новообразований [125]. Именно это даёт возможность анализировать эффекты микро-, наномодифицирования на данных стадиях и обозначать факторы управления конденсацией и её эволюционным маршрутом [19].

Оба принципа наномодифицирования, реализуемые при формировании первого и второго типа структур, действуют, таким образом, в рамках своих законов и опираются на свой арсенал «нано» в едином технологическом процессе получения строительных композиционных материалов.

Формирование структуры в категориях нанотехнологического принципа «сверху – вниз». В общей постановке эффекты наномодифицирования как результат действия арсенала «нано» от принципа «сверху – вниз» выражается в роли и влиянии механохимической метаморфизации структуры исходных компонентов (по Ходакову - Аввакумову и др. [1, 209]), а от принципа «снизу – вверх» – в роли и влиянии факторов стереохимии (по Бокию – Белову – Мамедову [35, 39]), факторов топохимической «памяти» (по Олейникову – Третьякову [137, 193]).

Формирование структуры в категориях нанотехнологического принципа «снизу – вверх». В изложенной трактовке обоснованным и уместным видится использованное ранее в работе [226] представление о процессе «рождения» структуры материала как следствия соответствующего закономерного взаимодействия исходной «системы сложения» зернистых и дисперсных частиц и образующейся «системы роста» нано, микрокристаллов и кристаллов (по терминологии Л.В. Радушкевича). В результате такого взаимодействия структура материала в любой момент его получения оказывается композицией из системы сложения и системы роста на определенной стадии их развития и преобразования. Стоит отметить, что концепция Л.В. Радушкевича получила свое применение, определенное толкование и развитие в работах академика Е.М. Чернышова [217, 219], где показано, что эта концепция имеет непосредственное отношение к сочленению и интегрированию принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» в нанотехнологии (рисунок 2.2).

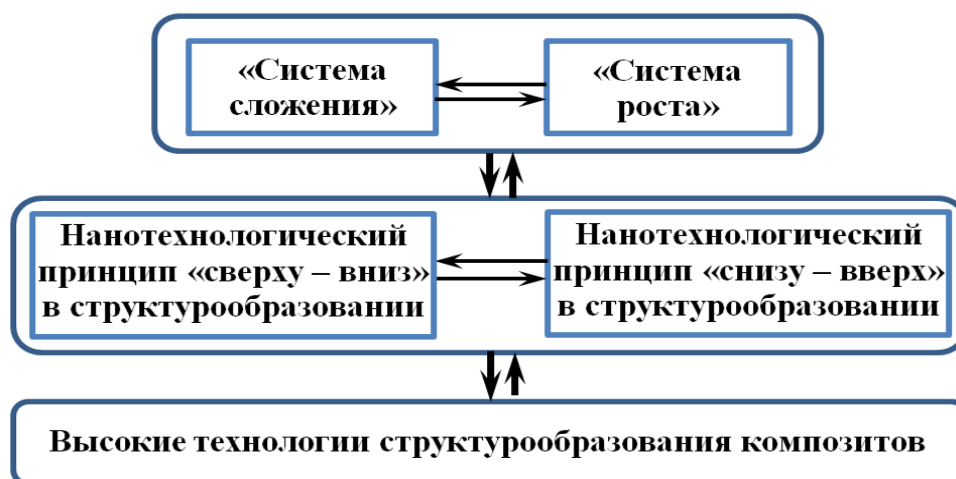


Рисунок 2.2 – Высокие технологии структурообразования композитов
на основе наноподхода

Таким образом, **принцип «сверху – вниз»**, реализуемый в технологиях строительных материалов, основывается на использовании явления изменения энергетического состояния структуры и соответственно физической и/или физико-химической активности поверхностных и внутренних объемов частиц твердого вещества по мере их измельчения механическими или физическими способами. Эффективность принципа определяется не только нано-, микроразмером частиц, но и мерой аморфизации поверхностных их объемов. Аморфизация выражается мерой «насыщения» объема частиц структурными дефектами наноразмерного диапазона. Реализация принципа в технологии обеспечивается механохимической активацией компонентов сырьевых смесей при получении строительных материалов

Принцип «снизу – вверх», реализуемый в технологиях строительных материалов, основывается на управлении явлениями конденсации в эволюционном маршруте формирования твердофазного состояния вещества в гидратационных, гидротермально-синтезных, термально-синтезных системах твердения. Эффективность принципа определяется возможностями его влияния на развитие стадий эволюционного маршрута формирования новообразований из продуктов диссоциации клинкерных минералов – катионов кальция, алюминия,

железа и кремнекислородных анионов и т.д., их конденсации в процессах синтеза кристаллов гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов кальция и т.п.

Принципы «сверху – вниз» и «снизу – вверх», находятся в системном единстве, а их «присутствие» в традиционной технологии и в нанотехнологии получения строительных материалов является объективным фактом.

2.2. «Система сложения» и «система роста» с их «нано» признаками как составляющие технологии структурообразования строительных композитов

2.2.1. Характеристика «системы сложения» по признакам наноструктурности

«Системы сложения» как объект микро-, наномодифицирования необходимо рассматривать с учетом начальной пространственно-геометрической его структуры (рисунок 2.3), включающей исходные зернистые и дисперсные частицы компонентов с их параметрами размера, упаковки, межчастичных контактов, межзерновых зазоров, суммарной и удельной площади поверхности и т.п. [217, 225].

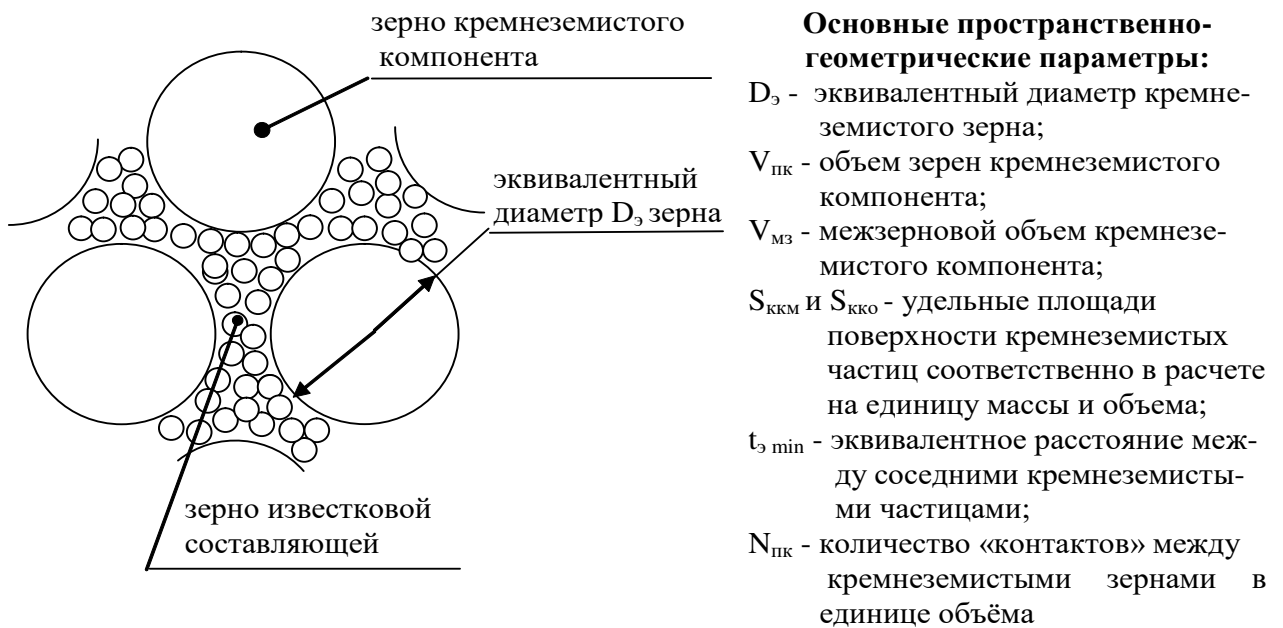


Рисунок 2.3 – Геометрическая модель системы сложения [217]

Границы возможностей наномодифицирования структуры можно иллюстрировать идентификационными (качественными) и оценочными (количественными) признаками типичных для гидратационных (например, цементных) и гидротермально-синтезных (например, силикатных) систем твердения бетонов с минералогически-морфологическими разностями их цементирующих веществ (таблица 2.3), оказывающимися следствием эволюции процессов их (разностей) образования и преобразования в технологии.

Таблица 2.3 – Идентификационные признаки морфологических разностей цементирующего вещества (на примере силикатного автоклавного бетона) [225]

Морфологическая разность	Скрыто кристаллическая	Волокнисто-игольчатая	Пластинчато-призматическая
Минералогический состав	высокоосновные гидросиликаты кальция (ГСК)	преимущественно ГСК тоберморитовой группы	портландит и высокоосновные ГСК на начальной стадии автоклавной обработки; тоберморит при большой длительности обработки
Размер частиц и кристаллов, нм	до 100 – 300	поперечный размер 100-500; длина: поперечный размер $\approx 10:1$	поперечный размер 800 – 1300; длина: поперечный размер $\approx 3:1$
Число контактов в единице объема, $1/\text{см}^3$	10^7	10^6	10^4
Тип контактов частиц и кристаллов	контакты примыкания глобуловидных частиц	преимущественно контакты примыкания кристаллов; контакты срастания	контакты примыкания, срастания, прорастания кристаллов
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	≈ 500	$\approx 100 - 200$	$\approx 30 - 50$
Теплота смачивания, Дж/г	$\approx 100 - 200$	$\approx 30 - 40$	$\approx 15 - 20$
Средний эффективный радиус пор, нм	5 – 7 и менее	$\approx 20 - 40$	$\approx 40 - 80$

Можно считать, что совокупность основных морфологических (скрытокристаллической, волокнисто-игольчатой, пластинчато-призматической) разностей образует, своего рода, нано- и микрокомпозиционную систему разноразмерных частиц с контактами различного типа, с меняющимся числом контактов в единице объема, с отличающейся удельной площадью поверхности и

удельной поверхностной энергией границ раздела, с различным содержанием и размером нано- и микропор, с различной формой и энергией связи воды с твердой фазой и поровым пространством структуры.

Эти различия и отличия для рассматриваемых идентификационных структурных признаков могут охватывать диапазон от одного до трех и более порядков, и именно они могут рассматриваться как предмет и цель наномодифицирования.

2.2.2. Характеристика «системы роста» по признакам наноструктурности

Обратимся к количественным интерпретациям пространственно-геометрической обстановки в эволюционном маршруте развития «системы роста», на примере, гидратации цемента и структурообразования цементного камня одновременно как результата и квазигомогенного и гетерогенного процесса.

Расчетный межзерновой объем в исходной системе «цемент + вода» на начальной стадии процесса гидратации составляет в зависимости от величины В/Ц 44 – 60 % от общего её объема (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Пространственно-геометрические характеристики исходной системы «Ц + В» в зависимости от В/Ц и соответствующие им оценки размещения катионов кальция и кремнекислородных анионов в межзерновом размерном интервале [222]

В/Ц	Объем зерен цемента $V_{зц},$ $м^3/м^3$	Объем воды $V_{в},$ $м^3/м^3$	Число зерен цемента $N_{зц},$ $в м^3$	Межзерновой размерный интервал $\delta, м$	Число «укладывающихся» в межзерновом размерном интервале	
					катионов кальция	кремнекислородных анионов
0,27	0,56	0,44	$1,33 \times 10^{14}$	$0,95 \cdot 10^{-6}$	$9,20 \times 10^3$	$3,61 \times 10^3$
0,30	0,53	0,47	$1,26 \times 10^{14}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \times 10^4$	$4,92 \times 10^3$
0,35	0,49	0,51	$1,17 \times 10^{14}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \times 10^4$	$6,94 \times 10^3$
0,40	0,46	0,54	$1,09 \times 10^{14}$	$2,36 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \times 10^4$	$8,91 \times 10^3$
0,45	0,43	0,57	$1,02 \times 10^{14}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \times 10^4$	$1,08 \times 10^4$
0,50	0,40	0,60	$0,96 \times 10^{14}$	$3,32 \cdot 10^{-6}$	$3,19 \times 10^4$	$1,26 \times 10^4$

Примечание. В расчетах средний размер зерен цемента принят равным $14 мкм = 14 \cdot 10^3 нм$.

При этом расстояние между зернами цемента находится в пределах 0,95 – 3,32 мкм и это на 1 – 2 порядка меньше размера зерна цемента, лежащего в диапазоне 5 – 60 мкм. Если принять размер диаметра катионов $d(\text{Ca}^{2+}) = 1,04 \cdot 10^{-10}$ м и анионов $d([\text{SiO}_4]^{4-}) = 2,64 \cdot 10^{-10}$ м, то величина межзернового расстояния оказывается больше указанного их размера в $10^3 – 10^4$ раз.

Из этого следует, что для диффундировавших из «приповерхностного» объема в «межзерновой» объем катионов и анионов последний может считаться квазигомогенным (с точки зрения реализации в нем эволюционного маршрута формирования частиц новой фазы в трактовках Мелихова И.В.).

Можно обратиться к априорной оценке соразмерности частиц продуктов гидратации цемента с геометрическими параметрами межзернового пространства. Если иметь в виду размер кристаллов, например, портландита, гидросиликатов кальция величиной 10 – 100 нм, то в межзерновом размерном интервале может разместиться от 10 до 100 таких кристаллов. Если же в качестве продуктов гидратации цемента иметь в виду и длинномерные кристаллы, например, гидросульфоалюминатов кальция или магниевых гидросиликатов, то можно говорить о пересечении ими межзернового пространства как нано- и микроармирующими (самоармирующими по Тимашёву В.В. [185]) элементами (рисунок 2.4).

Диапазон размеров кристаллов, их морфология, размещение их общего количества в межзерновом объеме должны рассматриваться в качестве целей и результатов наномодифицирования. В целом, наряду с кинетическими эффектами технологии наномодифицирования структуры твердеющего цемента (оцениваются по критериям E и τ) вторым важным моментом такой технологии оказывается эффективность приемов изменения размера и формы продуктов гидратации (рисунок 2.5), зонирования и кластеризации кристаллизационного объема новообразований (оценивается по критерию R).

В связи с такой постановкой проблемы критериев и условий эффективности технологии наномодифицирования важно коснуться вопроса о возможной дозировке добавок.

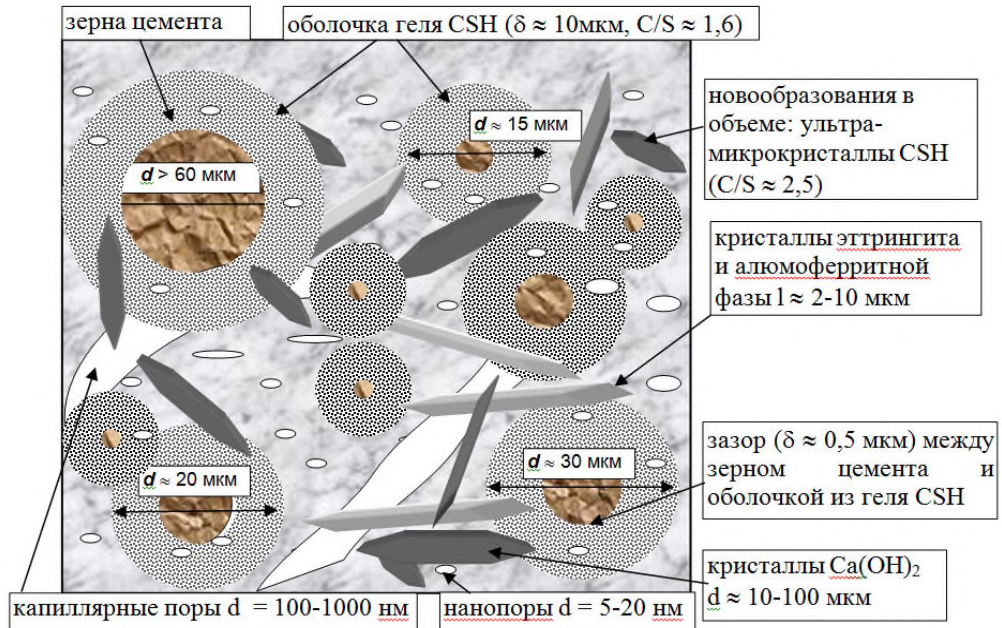


Рисунок 2.4 – Геометрическая модель системы твердения цемента в эволюционном маршруте формирования «системы роста» [263]

Для этого потребуется исходить из модели физико-химического и соответственно энергетического влияния отдельной наноразмерной частицы на развитие процессов формирования новообразований в окружающем её объеме системы, наполненной катионами и анионами, диффундирующими из «приповерхностных» объемов в качестве продуктов диссоциации клинкерных минералов в водной среде. В этой связи можно говорить о «нано- и микрообъеме влияния» наноразмерной частицы как модификатора кристаллизационного объема [320]. По-видимому, можно представить контактирование таких единичных «объемов влияния» во всем общем кристаллизационном объеме. Отсюда появляется принципиальная возможность рассчитать необходимое число наночастиц и предположить рациональную дозировку добавки для выполнения этого последнего условия. Однако из-за отсутствия теоретических и фактических данных о «нано- и микрообъеме влияния» частиц нанодобавок различного вида, получить расчетную величину дозировки не представляется возможным.

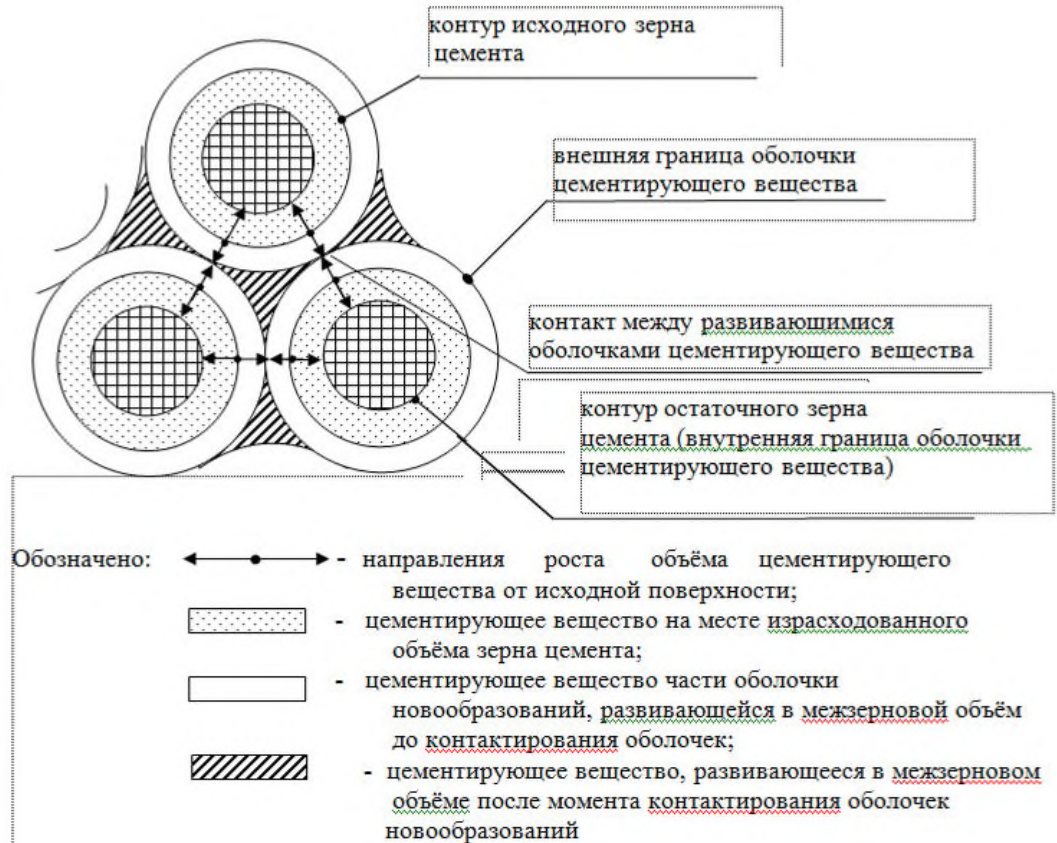
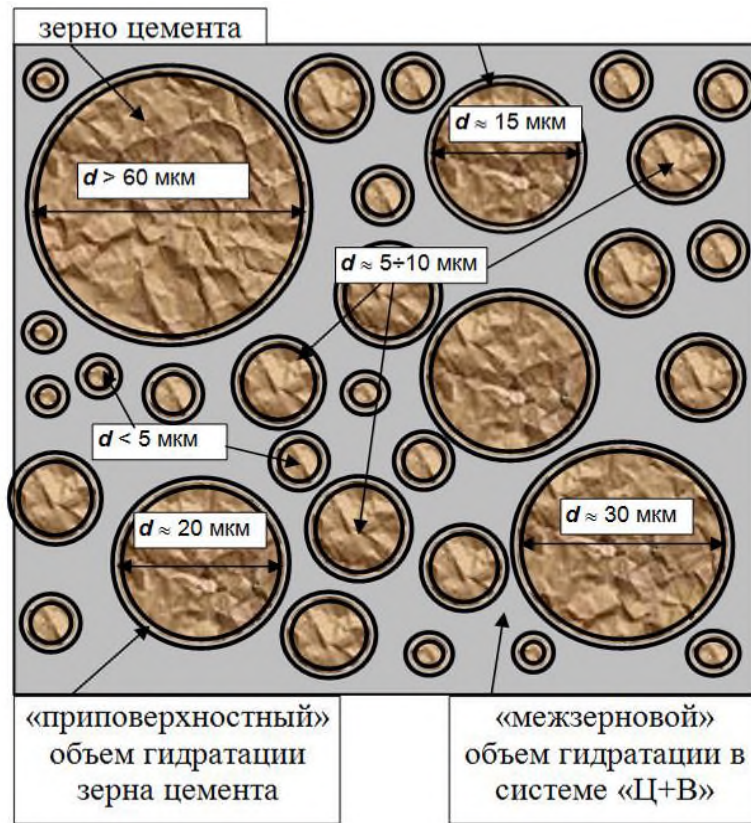


Рисунок 2.5 – Пространственно-геометрическая модель структурообразования цементного камня при реализации технологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» [263, 225].

В связи с этим для нахождения рациональной дозировки нанодобавки требуется проведение специальных экспериментов, в которых оценочными критериями приемлемого решения должны выступать E , τ , R .

Важно подчеркнуть, что наноструктурные составляющие материалов, оказываясь объективным фактом закономерностей и особенностей эволюции процессов формирования их твердого состояния, могут являться технологическим постфактумом получения строительных материалов и без применения арсенала наномодифицирования. В рамках же реализации наноконцепции и нанотехнологических подходов принципиальным является исследование и понимание условий, соответственно этому расширенное использование возможностей управления структурой именно на этих уровнях и именно с использованием средств из арсенала «нано».

Из совокупности обозначенных вопросов ясно, что наномодифицирование структуры, это, во-первых, действие, во-вторых, процесс с его кинетикой и энергетикой, а в-третьих, это его результат. При наномодифицировании, таким образом, речь должна идти: 1) о выборе средств из арсенала «нано»; 2) об организации кинетики процесса; 3) о решении задачи получения выигрыша по критерию его (процесса) скорости и времени завершения τ , энергоемкости технологии E_{nm} при обеспечении задаваемого уровня качества \bar{R} (или же о достижении максимума значений показателя качества \bar{R} при ограничениях, накладываемых на τ и E_{nm}) [223].

Таким образом, при постановке задачи наномодифицирования могут быть обозначены различные цели и условия оптимизации, но эффективность решения всегда будет анализироваться в рамках принципа «цена (τ , E_{nm}) – качество (\bar{R})».

2.3. Системное представление технологии структурообразования композита как суммы явлений и процессов, определяемых реализацией нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх»

Опираясь, на уже накопленные исследования научной школы академика Е.М. Чернышова по системно-структурному материаловедению и технологии строительных композитов, стоит отметить, что в данной работе особое внимание уделяется именно системам твердения в структуре конгломератных строительных композитов.

Рассматривая технологии строительных материалов и стадии переходов в процессах формирования структур их твердого фазового состояния, можно выделить гидратационно-синтезные – мономинеральные (известь, гипс) и полиминеральные (цемент); гидротермально-синтезные – полиминеральные (силикатные автоклавные), термально-синтезные – мономинеральные и полиминеральные (керамика, стекло) системы твердения для получения композитов. Характеристика **систем твердения** (СТ) для конструирования и синтеза структур строительных композитов представлены в таблице 2.5.

Применяя такую систематизацию (классификацию) систем твердения, можно охватить все совокупности конгломератных строительных композитов неорганического состава, а именно они и являются объектом рассмотрения в данной работе.

Обобщая идентификацию структуры композиционных строительных материалов, целесообразно выделять следующие нанотехнологические направления, отражающие возможности использования особых свойств наноразмерных частиц как структурных элементов синтезируемых и конструируемых твердофазных строительных материалов, которые в этой связи могут квалифицироваться (рисунке 2.6):

1) наноструктурные материалы – класс материалов, в целом или практически в целом состоящих из наномасштабных структурных элементов (нанокомпозиты, нанокерамика, нанопленки, нановолокна ...);

2) материалы с наномодифицированной структурой – класс материалов, включающих наномасштабные структурные элементы как части их структуры (модифицированные композиты, гибридные материалы, цементные и силикатные высокотехнологичные бетоны ...).

Таблица 2.5 – Характеристика систем твердения (СТ) для конструирования и синтеза структур строительных композитов

Тип СТ	Гидратационно-синтезные		Гидротермально-синтезные	Термально-синтезные
Вид СТ	Мономинеральный	Полиминеральный	Полиминеральный	Мономинеральный / полиминеральный
Технология синтеза	Золь-гель	Золь-гель	Гидротермальный синтез	Термальный синтез
Прекурсоры для синтеза СТ	Известь	Портландцемент	Основной и кислотный оксиды	Основной оксид / смеси основных оксидов
Структуро-образующий минерал СТ	Портландит	Гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, гидросульфалюминаты кальция и др.	Гидрогранаты, гидросиликаты, гидроалюминаты, гидросульфалюминаты кальция	Твердые растворы на основе индивидуальных оксидов (ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 и др.)
Получаемый строительный композит	Портландитовые композиты (например, карбонаткальциевые и портландит-алюмосиликатные композиты)	Цементные композиты (например, цементные плотные и макропористые бетоны)	Силикатные композиты (например, плотный и ячеистый силикатный бетон)	Конструкционная и функциональная нанокерамика (например, самоочищающиеся нанокерамические покрытия)

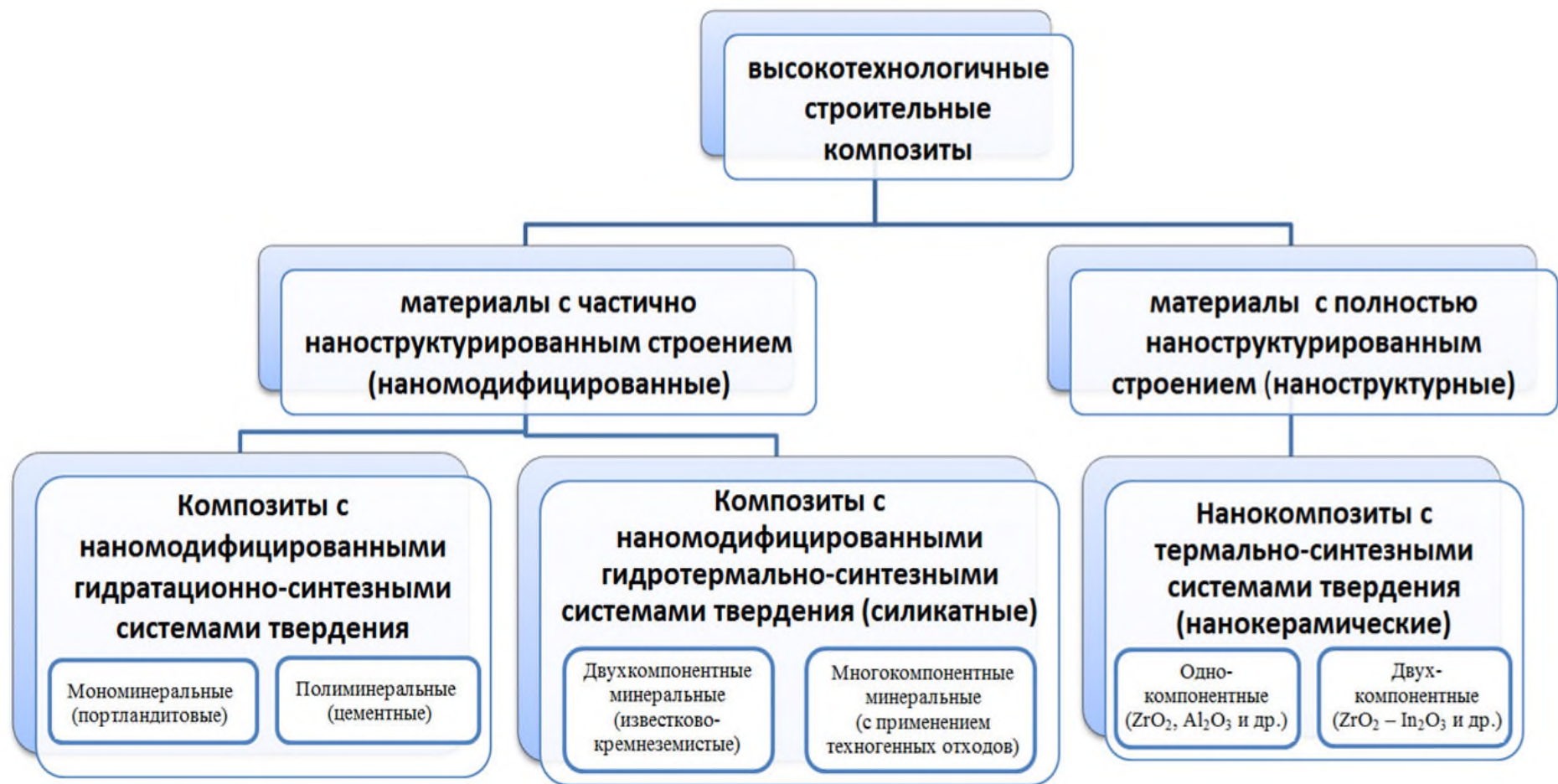


Рисунок 2.6 – Классификация (систематизация) высокотехнологичных конгломератных строительных композитов

Для первого из этих классов, то есть для наноструктурных материалов, выделим направление обеспечения твердофазового состояния материала синтезом образующих весь объем материала наноразмерных структурных его составляющих. Это может достигаться в результате использования химического, механохимического, криохимического, термического, гидротермального, плазмохимического, лазерного и других технологических вариантов и методов синтеза. Примером практической реализации этого направления являются работы по нанокерамике [23].

Технологическое решение получения наноструктурных строительных материалов может состоять и в формировании структур компактированного или консолидированного типа из предварительно специально выращенных и затем выделенных, например в порошковом или суспензионном виде, частиц. Формирование самих частиц может основываться на использовании золь-гель технологий, когда частицы наделяются наперед заданными исходными характеристиками и свойствами по их способностям образовывать ансамбли и монолитные структуры при принудительном компактировании прессованием с проявлением при этом эффекта мгновенного упрочнения прессматериала.

В данном случае достигаемая термодинамическая метастабильность наноразмерных частиц, вследствие этого склонных к агрегированию и кластерообразованию, дополняется действием внешнего фактора механического давления, обеспечивающего формирование так называемых контактно-конденсационных структур твердения. Примером практической реализации данного направления в технологии строительных материалов может служить получение искусственного камня из предварительно выращенных и выделенных нано- и микроразмерных кристаллов портландита, компактированных затем в контактно-конденсационные структуры твердого тела [239].

Для второго из вышеуказанных классов материалов, а именно для материалов с включенными наноразмерными структурными элементами, можно говорить о нанотехнологическом решении, предусматривающем предварительное специальное выращивание наноразмерных частиц с целью введения их в

многокомпонентные смеси получаемых композиционных материалов с характерными для них системами твердения омоноличивающей матричной субстанции. С помощью приема введения наноразмерных частиц реализуются эффекты управления структурообразованием, связанные с проявлением наноразмерными частицами роли а) зародышей структурообразования, б) подложки для кристаллизации, в) центров зонирования новообразований в матричной субстанции материала, г) nanoармирующего элемента матрицы. Примером практической реализации данного направления в технологии строительных материалов с включенными наномасштабными структурными элементами являются работы Ю.М. Баженова с коллегами [31, 33], П.Г. Комохова [98], Ю.В. Пухаренко [147 – 151] и др., в которых показаны положительно значимые эффекты введения различных наноразмерных частиц. С определенным основанием к этому направлению могут быть отнесены и работы В.Г. Батракова, С.С. Каприелова и А.В. Шейнфельда, связанные с модифицированием структуры цементного камня введением в составы сырьевых смесей микрокремнезема [34, 90, 91], отдельные фракции частиц которого попадают и в границы nanoинтервала.

Другой вариант получения структур с включенными наномасштабными элементами может быть результатом управляемого выращивания новообразований с наногабаритами, так сказать, внутри развития самих процессов структурообразования материала. При организации синтеза цементирующих новообразований можно ориентироваться на получение двухмерных наночастиц в виде удлиненных кристаллов, имеющих наноразмерные габариты сечения и микроразмерные значения длины. Возможности формирования таких кристаллов могут быть заключены в принимаемых составах смесей с целью обеспечения морфологии кристаллогидратных соединений, подобных, например, гидросульфоалюминатным (эттрингиту и др.), гидросиликатмагниевым. Но такие возможности могут состоять и в наномодифицировании кристаллогидратов новой фазы с помощью поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться на всей поверхности или же избирательно на отдельных гранях зарождающихся

кристаллов, блокировать их рост по этим граням и, напротив, предопределять интенсивный их рост по направлениям других граней, приводить в результате этого к появлению признака меньшего размера или же длинномерности кристаллов. Примером практической реализации наноподходов к получению материалов с включенными наномасштабными элементами структуры может быть явление самоармирования цементного камня длинномерными кристаллами трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция [107].

Объекты «нано» в технологии строительных материалов включают: 1) системы твердения, их структуры и свойства; 2) системы композитов, их структуры и свойства; 3) технологии получения систем твердения; 4) технологии получения композитов.

Таким образом, формирование структуры композиционных строительных материалов протекает как результат научно-обоснованной интеграции нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

Для каждой из систем твердения строительных композитов можно сформулировать общие и специфические признаки. Общие признаки:

1) данные системы твердения являются неотъемлемой составляющей строительных композитов на известковой, цементной, силикатной и стеклокерамической основе; 2) в них интегрируются нанотехнологические принципы «сверху – вниз» и «снизу – вверх»; 3) это системы, в структурообразовании которых определяющим является процесс конденсации вещества; 4) в данных системах эволюционный маршрут обретения твердого состояния развивается от наноуровня в направлении микро-, мезо- и макроуровня; 5) управляя механизмом конденсации в этих системах, можно решать задачи нано-модифицирования структуры с целью повышения эффективности технологии строительных композитов.

Специфические признаки: 1) каждая система опирается на свой тип физико-химического взаимодействия и механизм достижения твердого состояния; 2) тип физико-химического взаимодействия и механизм достижения твердого состояния

приводит к формированию специфической по её параметрам и характеристикам структуры.

При наличии общих и специфических признаков для всех систем твердения есть единый арсенал (средств) технологии наномодифицирования структуры. Вместе с этим для каждой системы твердения требуется свой набор средств из единого арсенала «нано». Такой набор средств соотносится с реализацией принципа «сверху – вниз» и принципа «снизу – вверх» и с учетом специфических признаков видов систем твердения. Состав набора средств должен быть обоснован, и именно в этом состоит суть работы при исследовании проблем наномодифицирования систем твердения.

При этом любая система твердения (гидратационно-синтезная, гидротермально-синтезная, термально-синтезная) при обретении твердого состояния формируется согласно эволюционному маршруту и в соответствии с нанотехнологическим принципом «снизу – вверх», именно это объединяет все эти системы. Поэтому в данной работе особое внимание уделяется рассмотрению эволюционного маршрута формирования твердого состояния, так как это является ключевым моментом в получение любого высокотехнологического строительного композита.

Выводы по главе 2.

1. Развиты системные представления о получении заданной структуры строительного композиционного материала как взаимосвязанного следствия процедур механо-физического формирования «системы сложения» и механо-физико-химических и нанохимических процессов формирования «системы роста». При этом формирование структуры композиционных строительных материалов трактуется как результат научно-обоснованной интеграции нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх», которые реализуются в задачах управления процессами структурообразования систем твердения на наноуровне.

2. Анализ технологии строительных материалов, стадий и переходов в процессах формирования структур их твердого фазового состояния, позволяет принять в качестве типичных гидратационно-синтезные – мономинеральные и полиминеральные; гидротермально-синтезные – полиминеральные, термально-синтезные – мономинеральные и полиминеральные системы твердения для получения композитов. В рамках дифференциации высокотехнологичных строительных композитов выделены два их класса: «наноструктурные материалы» и материалы с «наномодифицированной матрицей общей структуры».

3. Впервые показано, что любая система твердения (гидратационно-синтезная, гидротермально-синтезная, термально-синтезная) при обретении твердого состояния формируется по единому эволюционному маршруту в соответствии с нанотехнологическим принципом «снизу – вверх», именно это объединяет все эти системы и является ключевым моментом в получение любого высокотехнологического строительного композита.

4. Доказывается, что явления «нано» в технологии строительных материалов: охватывают наноразмерный, субмикроразмерный, микроразмерный масштабные уровни структуры твердой фазы и порового пространства систем твердения в структуре композитов; раскрываются через размерно-геометрические и связанные с ними энергетические критерии состояния твердой фазы и порового пространства получаемых систем твердения и структур композитов; реализуются в явлениях и процессах эволюционного маршрута формирования твердого состояния; выражаются в наномодифицировании структуры твердой фазы и порового пространства систем твердения в структуре композитов с целенаправленным изменением конструкционных и функциональных свойств последних; характеризуются через критерии E , τ , R повышения эффективности технологии.

ГЛАВА 3. Закономерности формирования систем твердения в эволюционном маршруте структурообразования и начала управляемой технологии наномодифицирования структуры строительных композитов

В данной главе, опираясь на принятые концепции «систем сложения» и «систем роста» выделение в структуре структуры системы твердения, рассматриваются закономерности технологии наномодифицирования при формировании структуры твердения. В связи с этим предлагаются теоретически обоснованные эффективные принципы и условия, получения параметров этих систем с позиций «нано». Вводится понятие «маршрут образования твердого состояния», как основное в решении задач и достижении целей управляемого синтеза с учетом возможного нанохимического подхода. Показывается, что центральным процессом в эволюционном маршруте обретения твердого состояния является управляемая конденсация вещества, которая осуществляется на основе интегрирования нанотехнологического принципа «снизу – вверх» (непосредственно) и на основе нанотехнологического принципа «сверху – вниз» (опосредованно). Суммарно приемы и методы управления с учетом принципов образуют определенный наноарсенал. Выделяется особая значимость применения добавок, и в частности нанодобавок, в современных высоких технологиях строительных композитов. В этой связи представляется классификация и дается сопоставительная оценка роли нанодобавок в процессах структурообразования и в их влиянии на свойства систем твердения композитов. Ставится и решается задача разработки синтеза и экспериментальных исследований, эффективных наномодификаторов для управления структурообразованием систем твердения композитов

3.1. Системы твердения в структуре строительных композитов как объекты технологии наномодифицирования

В рамках реализации наноконцепции и нанотехнологических подходов принципиальным является исследование условий и расширенное использование

возможностей управления структурой строительных композитов на наномасштабных уровнях с использованием средств из арсенала «нано». При этом от пассивного, можно сказать, попутного получения эффектов, следует и требуется переходить к осознанному, целенаправленно организованному их достижению, рассчитывая на принципиально новые результаты.

Как было показано в главе 2 объектом целенаправленного структурообразования в материале служат «система сложения» и «система роста», которые реализуются соответственно в нанотехнологических принципах «сверху – вниз» и «снизу – вверх». В данной работе предметом рассмотрения является формирование систем твердения (т.е. «системы роста») и наномодифицирование систем твердения. Однако, при этом учитываем и эволюционные изменения в «системе сложения», которые опосредованно влияют на систему твердения. Так как речь идет о сочленении, единении и интегрировании принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при получении строительного композиционного материала.

3.2. Эволюционный маршрут конденсации при формировании твердого состояния вещества: общая характеристика маршрута и его стадий

При раскрытии и анализе общей эволюционной модели образования твердого вещества можно следовать трактовкам И.В. Мелихова [125].

В соответствии с современными представлениями, применимыми для систем любого состава, в образовании твердого вещества можно выделить следующие основные стадии эволюции субстанции: **зарождение твердой фазы, рост частиц, агломерацию, самопроизвольное превращение во времени** (рис. 3.1). При этом следует говорить о трех эволюционных переходах между стадиями и соответственно о явлениях **молекулярного, топологического и морфологического отбора**. В эволюции твердого вещества могут реализоваться (рис. 3.1) две ветви развития процесса: левая, соответствующая малым (дорубежным) пересыщениям, и правая, соответствующая большим (сверхрубежным) пересыщениям фазообразующего макрокомпонента.

Важно подчеркнуть, что каждой стадии соответствует определенный диапазон размеров формирующихся на ней частиц твердого вещества. Приведенная на рисунке 3.1 размерная шкала иллюстрирует размерно-геометрические границы и пределы.

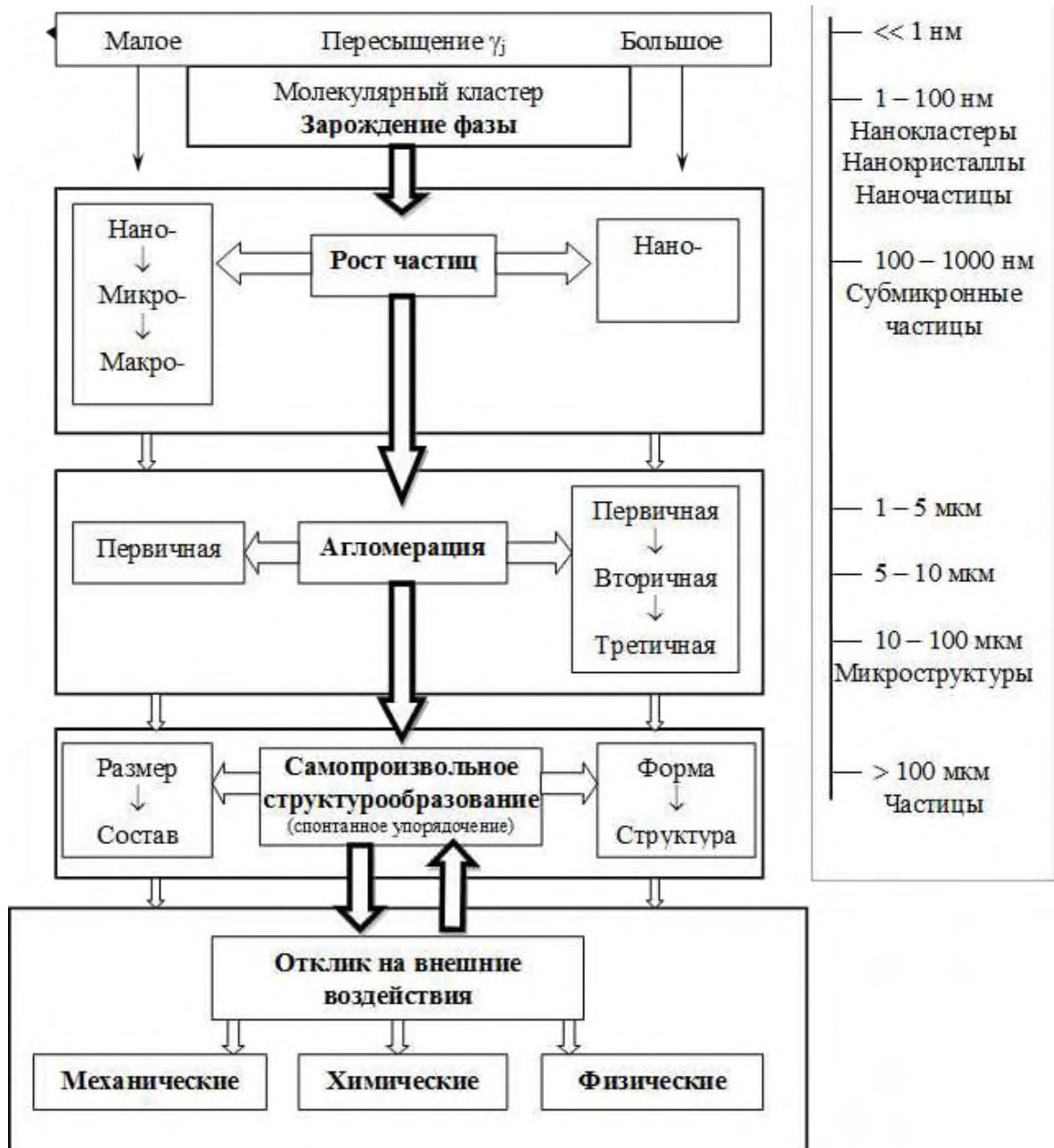


Рисунок 3.1 – Эволюционный маршрут образования твердого вещества и «размерный масштаб» его структурных составляющих [19].

Понятно, что наиболее существенно арсенал «нано» мы можем использовать на стадиях зарождения фазы и роста частиц; на других стадиях

приоритетными становятся иные физико-химические методы технологического воздействия, затрагивающие микро- и макромасштаб эволюционного процесса [262].

Указанное должно учитываться при разработке методов влияния на каждую из рассматриваемых стадий и переходов эволюционного маршрута. Именно исходя из этого следует вести детальное обсуждение определяющих стадий эволюционного маршрута и переходов между ними, имея в виду обоснование и формирование арсенала «нано», но и не только «нано» в технологии строительных материалов, если иметь ввиду задачи модифицирования структуры на всех её масштабных уровнях.

3.2.1. Стадия «зарождение твердой фазы»

Современные теории фазообразования соотносятся с представлениями о растворимости вещества, об образовании ненасыщенных, насыщенных и пересыщенных систем. В первых преобладают процессы растворения; во вторых процессы растворения и фазообразования равновероятны; в третьих преимущественно развиваются процессы фазообразования и происходит зародышеобразование новой фазы за счет флуктуации концентраций или плотности вещества [281].

Согласно термодинамической теории Гиббса – Фольмера [205] образование новой фазы, как отражения определяющего явления конденсации вещества, возможно при определенной критической степени пересыщения. Она зависит как от природы исходных веществ, так и от наличия ядер конденсации, которые могут сформироваться в системе или быть введены в неё извне.

Образование зародышей становится возможным при достижении определенной (критической) степени пересыщения раствора тем веществом, молекулы которого участвуют в образовании новой фазы. С учетом коэффициента пересыщения γ можно выразить величину критического размера ансамбля частиц зародыша, который может считаться зародышем, и записать её в виде:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \gamma_{кр}} \quad (3.1)$$

С учетом этого соотношения уравнение полной энергии Гиббса образования зародыша критического размера будет равно:

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3R^2 T^2 (\ln \gamma_{кр})^2} \quad (3.2)$$

Из (3.2) вытекает вывод о том, что энергия Гиббса образования зародышей при гомогенной конденсации равна одной трети его поверхностной энергии, а остальные две трети энергии компенсируются энергетической выгодностью фазового перехода. Из соотношения (3.2) также следует, что энергия образования зародыша и размер критического зародыша зависят от степени пересыщения системы: чем она выше, тем меньшим может быть размер образующихся зародышей, способных к дальнейшему росту.

Таким образом, имея в виду возможности технологического влияния, и в частности нанотехнологического, на стадию зарождения частиц, прежде всего, следует говорить о таких ***факторах управления как создание пересыщения и введения извне ядер (зародышей) конденсации***. Именно это и определяет скорость протекания первой стадии в эволюционном маршруте.

Вообще говоря, стадия зарождения частиц – наиболее трудная с термодинамических позиций стадия в эволюции твердого вещества, и наиболее трудная нанотехнологическая задача.

Обратимся к этой задаче. ***Пересыщение можно создавать двумя способами: увеличением концентрации молекул вещества в среде и (или) снижением его растворимости***. При реализации первого способа в систему вводятся потоки молекул данного вещества или потоки реагентов, образующих это вещество, отводится растворитель путем выпаривания или вымораживания и т.п. При реализации второго способа система охлаждается или добавляются вещества-высаливатели. Вариантов реализации этих двух способов (и соответствующих им технологий) множество [94, 154, 155, 194, 274, 289, 299, 335], но ни один из них не обеспечивает независимость свойств продукта

кристаллизации от того, как создается пересыщение. Ни один вариант не обеспечивает «мгновенного» создания пересыщения по всему объему системы. Каждый вариант характеризуется собственной функцией распределения пересыщения по объему системы, так как ввод вещества в систему сопровождается появлением градиентов концентраций и давлений. А градиентность обязательно приводит к формированию структурной неоднородности твердеющей системы. Во всем спектре способов и вариантов создания пересыщения процесс локализуется в некоторой части системы – в зонах нуклеации. Место, объем и форма локализации зон определяется структурной «геометрией» и размером системы, а также режимом ввода вещества.

Углубляя анализ вопроса обоснования арсенала «нано», следует иметь в виду и типы зарождения фазы твердого вещества: зарождение в газовой среде, нуклеация в жидкой среде, зарождение на поверхности твердого тела, механостимулированное зарождение. В зависимости от типа стадии зарождения фазы можно ввести классификацию технологических методов синтеза твердых веществ, в том числе и в наносостоянии (таблица 3.1).

Не детализируя содержание таблицы, отметим, что предлагаемая систематизация взаимосвязи типа зарождения фазы вещества, методов его синтеза, факторов управления процессом дает определенные «установки» к нанотехнологиям влияния на развитие и осуществление стадии зарождения фазы твердого вещества.

3.2.2. Стадия «роста частиц фазообразующего вещества»

Каждая зародившаяся частица, находясь в пересыщенных средах, присоединяет к себе молекулы среды чаще, чем происходит их отрыв от частиц [281]. Чтобы присоединиться к частице, молекула перемещается из объема среды к поверхности частицы, адсорбируется на ней, а затем, мигрируя вдоль поверхности, занимает место, где её связь с частицей становится энергетически выгодной и в этом смысле достаточно прочной для закрепления на этом месте.

Таблица 3.1 – Основные средства и факторы управления на стадии зарождения фазы вещества (нуклеация в жидкой среде) для различных систем твердения

Системы твердения	Технологические методы синтеза твердого вещества	Факторы управления	Средства управления
гидратационно-синтезные	золь – гель	1) величина радиуса зародыша фазы $r_{кр}$; 2) степень пересыщения исходного	<ul style="list-style-type: none"> • варьирование химической природы исходных веществ; • изменение начального значения рН среды; • изменение температуры синтеза; • изменение продолжительность синтеза.
гидротермально-синтезные	гидротермальный	раствора $\gamma_{кр}$; 3) создание дополнительных центров кристаллизации V_m	<ul style="list-style-type: none"> • варьирование химической природы исходных веществ; • изменение температуры синтеза; • уменьшение продолжительности синтеза; • увеличение величины давления в системе.
термально-синтезные	термальный	1) регулирование размера зерна 2) регулирование усадки 3) регулирование пористости структуры	<ul style="list-style-type: none"> • изменение температуры воздействия; • изменение продолжительности воздействия; • изменение положения структурных единиц в кристаллитах.

Если молекуле не удастся быстро закрепиться, то она десорбирует и уходит в объем среды. Вероятность закрепления молекулы зависит от её размера, формы и электронной структуры. Эта зависимость столь значима, что даже, если в среде содержится множество разных молекул, то на частицах в заметных количествах

закрепляются в первую очередь молекулы, имеющие близкую кристаллохимическую структуру. Фактически на поверхности растущей частицы происходит *управляемый молекулярный отбор*.

Именно таким образом, т.е. в форме молекулярного отбора реализуется первый переход в маршруте эволюции твердого вещества «стадия зарождения фазы → рост частиц». На фоне уменьшения свободной энергии системы в ней развивается *явление молекулярного отбора*, в результате которого зародышами становятся кластеры молекул, содержащие только мало различающиеся по структуре и размерам молекулы. Обрастание частицы фазообразующим веществом оказывается облегченным, если между поверхностью частицы и кластером, формирующимся на ней, имеется определенное структурное соответствие.

Конфигурация кластеров зависит от молекулярного рельефа поверхности и степени близости структуры молекул кластера и зародыша фазы. Если структуры их близки, то кластер при малых пересыщениях принимает форму полиэдрического «островка» толщиной в одну молекулу, т.е. является двумерным. При высоких пересыщениях среды кластеры образуются и укрупняются до вида трехмерных полиэдров. Форма растущих частиц, как правило, изменяется в процессе роста, характер этих изменений зависит от структуры и механизма роста частиц.

Остановимся на этом моменте, имеющим значение для морфологических параметров формирующейся структуры. Если частицы укрупняются по механизму нормального роста в среде с малым пересыщением, то их форма близка к сферической – *сфероидальные формы*. Частица растет в практически однородной среде при равной вероятности зарождения двумерных кластеров на любом участке ее поверхности, что приводит к сферической форме, сохраняющейся в процессе роста.

При возрастании пересыщения среды масштаб флуктуаций скорости двумерного зарождения возрастает. Двумерные зародыши, покрываются вновь образующимися зародышами, что приводит к появлению выростов. Если при

этом частица достигла размера, при котором концентрационное обеднение среды вокруг неё стало заметным, то выросты «снабжаются» веществом лучше остальных участков поверхности, так как они дальше продвинуты туда, где концентрация фазообразующего вещества больше. В результате этого выросты развиваются и «ветвятся», образуя **дендритные формы**. Число выростов увеличивается, и частица, пройдя через стадию неупорядоченно-дендритной формы, превращается в пористый сфероид или полиэдр, имеющий компактную «сердцевину» с объемом, равным тому объему, который имела частица до развития выростов на ее поверхности. Периферия же частицы состоит из разветвленных выростов, не контактирующих или частично контактирующих друг с другом [363].

Рост частиц морфологически вариабелен. Вариабельность формы кристаллов обусловлена тем, что частоты присоединения и отрыва молекул для граней с разным молекулярным рельефом неодинаковы вследствие анизотропии свойств кристаллов. При этом если кристалл изначально огранен множеством близких по свойствам граней, то он укрупняется как сфероид. Позднее при высоких пересыщениях и достаточно больших размерах он превращается в регулярный дендрит – **полиэдрические частицы**. Если кристаллы изначально имеют форму куба, то при росте в среде с относительно малым пересыщением они превращаются в прямоугольные параллелепипеды, причем отклонение их формы от кубической имеет случайный характер [361]. При более сложной огранке кристаллы в процессе укрупнения вытягиваются в нити, или становятся пластинами, или приобретают более сложную неравновесную форму [61]. При всем этом, если пересыщение среды достаточно велико, в системе одновременно присутствуют различные морфологические разности, превращающиеся друг в друга или развивающиеся параллельно.

С нанотехнологической точки зрения, можно и необходимо иметь в виду задачи изменения концентрационных условий кристаллизации, а также применения добавок веществ, в частности, нанодобавок, обладающих сходной с зародышами фазы кристаллохимической структурой, и обеспечивающих

целенаправленно ускорение процессов роста частиц фазообразующего вещества [110] и морфологическое их модифицирование.

Вообще, касаясь проблемы выбора и применения добавок необходимо опираться на существующие их классификации по *механизму действия*. Так, по В.Б. Ратинову добавки разделяют на четыре класса: 1 – добавки, изменяющие растворимость системы твердения и не вступающие с ней в химическое взаимодействие; 2 – добавки, реагирующие с системой твердения с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений; 3 – добавки, готовые центры кристаллизации; 4 – добавки, адсорбирующиеся на зернах твердого вещества [156]. В связи с обозначенными нами *тремя глобальными переходами при эволюции твердого вещества* данную классификацию добавок целесообразно уточнить, разделяя их и по размерному признаку на наноразмерные, ультрадисперсные и микродисперсные (таблица 3.2, в таблице приведены добавки, которые применялись в данной работе для модифицирования различных систем твердения). Исходя из теоретических предпосылок, можно полагать, что наноразмерные и ультрадисперсные добавки 1 – 3 классов могут активно участвовать в процессах на стадии зародышеобразования, а 4 класса в стадии роста частиц. В общем случае структурообразующее участие и модифицирующее влияние наноразмерных модификаторов может быть результатом взаимосвязанных механизмов.

При этом необходимо подчеркнуть, что включение в твердеющую систему добавок (наиболее эффективны в данном случае будут добавки наноразмерных частиц) может облегчить образование зародышей, так как $\Delta G_{кр}$ может при этом уменьшаться в соответствии с уравнением (3.2).

Отметим специально, что многие из приведенных в таблице 3.2 добавок уже стали объектом исследований в работах по строительному наноматериаловедению и наномодифицированию структуры [9, 14, 15, 24, 25, 81, 100, 121, 133, 135, 140, 148, 152, 165, 198, 202, 244, 254, 269, 270, 275, 284, 295, 302, 303, 317, 321, 336, 337, 346 – 348].

Таблица 3.2 – Модификаторы нано-, ультра-, микроразмерного уровня дисперсности и механизм их действия [19]

№ п/п	Тип систем	Название и химический состав	Размер частиц и морфология частиц	Механизм действия
1	Наноразмерные	Наноразмерный кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\varnothing = 5 - 10$ нм шарообразные частицы	1) Непосредственное химическое участие наноразмерных частиц (НРЧ) в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений; 2) каталитическая роль НРЧ как центров кристаллизации (роста новой фазы)
2		Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\varnothing = 5 - 10$ нм, шарообразные частицы	
3		Золь $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\varnothing = 30 - 50$ нм, шарообразные частицы	
4		Монтмориллонит – синтетический $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\sim 5 - 10$ нм гексагональные пластинки	
5		Нанотрубки хризотила $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$	$\varnothing = 25 - 50$ нм, $l = 100 - 700$ нм трубчатое строение	
6		Углеродные нанотрубки фуллероидного типа, содержание углерода $\sim 99\%$	$\varnothing = 2$ нм; $l = 200$ нм трубки из графитового полотна	
7		Цеолитный золь – цеолит типа NaX, соотношение Si/Al = 1,3...1,5	$\varnothing = 0,8 - 1,2$ нм сетчатая структура	
8	Ультрадисперсные	«Астрален – С» водорастворимый аналог фуллерена Содержание углерода $\sim 99\%$	средний размер кластеров 300 нм трубчатое строение	1) Повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц; 2) зонирование структуры
9		Микрокремнезем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\sim 100 - 300$ нм	
10	Микродисперсные	Монтмориллонит – природный $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	< 1 мкм слоистая, листовая структура	Зонирование структуры твердения
11		Шунгит – С 60 – 70 %; зола 30 – 40 %; $\text{SiO}_2 - 35 - 50\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10 - 25\%$	0,1 – 10 мкм графитоподобные глобулы	
12		Трепел – $\text{SiO}_2 - 70 - 85\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5 - 13\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2 - 5\%$ и др.	0.01 – 0.001 мм сферические округлые опаловые глобулы кремнезема	

3.2.3. Стадия «агломерации»

В ходе эволюции в твердеющей системе накапливаются агрегаты из частиц разного размера, которые размещаются относительно друг друга в определенном порядке, в результате чего агрегаты становятся подобны коллоидным кристаллам. При этом пространственно-геометрическая упаковка частиц в объеме агрегатов стремится к плотнейшей, а форма частиц к полиэдрической. Процесс может протекать в несколько этапов, образуя первичные, вторичные и третичные агрегаты с формированием сложных иерархических структур. Если поверхность кристаллов имеет рельеф в виде ступеней и «холмиков» роста, то при сближении кристаллов холмики и ступени могут обеспечивать локальный молекулярный контакт кристаллов, даже если ширина зазора на основной поверхности велика. Места таких контактов могут быть активными центрами образования выростов (кристаллизационных мостов), связывающих кристаллы в агломерат, при любых пересыщениях среды [61, 281].

После накопления в системе достаточного числа частиц, когда вероятность встречи и срастания частиц становится соизмеримой с вероятностью их молекулярного роста, начинается **процесс агломерации**. Наступает второй эволюционный переход «рост частиц → агломерация». При этом основным оказывается *явление топологического отбора* упорядоченных агрегатов, состоящее в том, что среда разрушает и устраняет неупорядоченные агрегаты и способствует образованию упорядоченных форм, состоящих из частиц с близкими морфологическими параметрами.

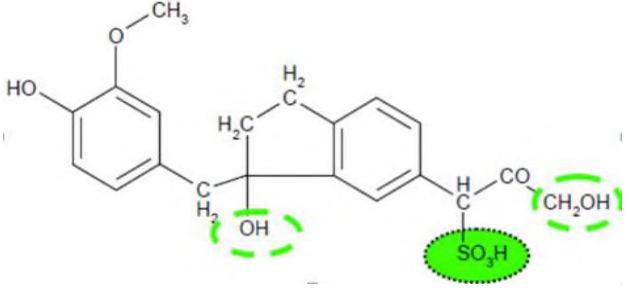
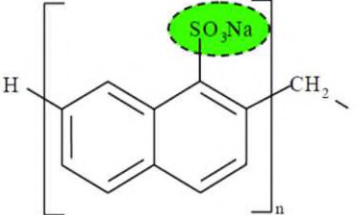
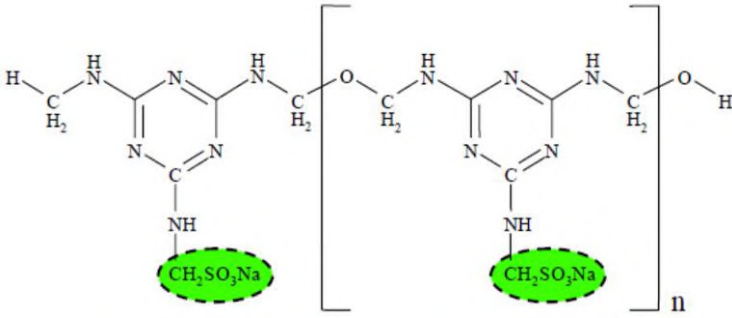
Интенсивность агломерации прямо связана со скоростью зарождения фазы. Чем выше скорость зарождения и, следовательно, больше частиц формируется к концу предыдущего этапа, тем интенсивнее развивается агломерация. При высоких пересыщениях среды, когда кристаллы растут так быстро, что среда не успевает поддерживать пересыщение в зазоре на том же уровне, как вдали от кристаллов, к факторам, обуславливающим срастание, добавляется диффузионный фактор. Вследствие отложения вещества на стенках зазора, развивается градиент концентрации; причем концентрация максимальна у входа в

зазор, где формируются выросты, контактирование которых приводит к образованию кристаллизационного моста.

На рассматриваемой стадии эволюции в качестве фактора нанотехнологического влияния на процесс агломерации можно рассматривать характеристики, свойства среды (растворителя). Дело в том, что растворитель снижает вероятность прилипания молекул к кластерам при соударениях, так как для прилипания необходимо, чтобы растворитель десорбировался с кластера, освободив место для прилипающей молекулы. Если десорбция не происходит, то молекула присоединяется к кластеру вместе с растворителем. При конфигурационном упорядочении часть растворителя, захваченного кластером, выбрасывается, но если фазообразующее вещество способно образовывать кристаллосольваты, то выброшенная часть может быть небольшой. В этом случае кластер стремится к составу и структуре одного из сольватов, причем разные кластеры, одновременно находящиеся в системе, могут стремиться к кристаллосольватам с разным числом молекул растворителя. Растворитель способствует также отрыву молекул от кластера и тем самым стабилизирует кластеры, замедляя их укрупнение.

В реальных технологиях материалов стадию агломерации можно регулировать и введением добавок поверхностно активных веществ (ПАВ), широко применяемых пластификаторов и суперпластификаторов (СП) [19, 34, 264]. В этой связи важной нам представляется систематика механизмов структурно-модифицирующего действия пластификаторов и суперпластификаторов на стадии агломерации в эволюционном маршруте образования твердого вещества (таблица 3.3). При этом дополнительно следует иметь в виду, что применение добавок пластифицирующего действия является часто важным и, более того необходимым условием возможности введения нано- и ультрадисперсных частиц в систему твердения, так как в обычных условиях эти частицы химически активны и склонны к самопроизвольной агломерации, препятствующей равномерному их распределению в объеме получаемого материала.

Таблица 3.3 – Структурно-модифицирующее действие пластификаторов и СП на стадии агломерации в эволюционном маршруте образования твердого вещества [19]

№	Тип пластификатора или СП	Химический состав и структура пластификатора или СП	Механизм действия	Технологический эффект
1	Лигносульфонат (LS)		<p>1) электростатическая адсорбция на ненасыщенных валентностях частиц цемента, 2) диспергирование из-за электростатического отталкивания отрицательно заряженных частиц цемента, 3) вода практически не достигает поверхности частицы цемента, 4) С продолжением гидратации адсорбированные добавки покрываются гидратной фазой, диспергирующий эффект прекращается</p>	Снижение водопотребления, процесс гидратации замедляется, кристаллообразование замедляется
2	Нафталинсульфонат (NS)		<p>1) электростатическая адсорбция на ненасыщенных валентностях частиц цемента, 2) диспергирование из-за электростатического отталкивания отрицательно заряженных частиц цемента, 3) вода практически не достигает поверхности частицы цемента, 4) С продолжением гидратации адсорбированные добавки покрываются гидратной фазой, диспергирующий эффект прекращается</p>	Снижение водопотребления, процесс гидратации замедляется, кристаллообразование замедляется
3	Меламинсульфонат (MS)		<p>1) электростатическая адсорбция на ненасыщенных валентностях частиц цемента, 2) диспергирование из-за электростатического отталкивания отрицательно заряженных частиц цемента, 3) вода практически не достигает поверхности частицы цемента, 4) С продолжением гидратации адсорбированные добавки покрываются гидратной фазой, диспергирующий эффект прекращается</p>	Снижение водопотребления, процесс гидратации замедляется, кристаллообразование замедляется

Структурно-модифицирующее действие пластификаторов и СП на стадии агломерации
в эволюционном маршруте образования твердого вещества [19]

№	Тип пластификатора или СП	Химический состав и структура пластификатора или СП	Механизм действия	Технологический эффект
4	Полиакрилат (ПА)		<p>1) диспергирующий эффект за счет адсорбции добавки на частицах цемента,</p> <p>2) стерическое отталкивание в структуре боковых цепочек СП,</p> <p>3) вода легко достигает поверхности частицы цемента, растет больше гидратных фаз,</p> <p>4) гидратные фазы не переслаиваются,</p> <p>5) гидратные фазы могут расти над добавкой,</p> <p>6) улучшение сцепления кристаллов</p>	<p>Снижение водопотребления, ускорение процесса твердения (ранние сроки твердения)</p>
5	Полиакрилатный эфир (ПАСЕ)	 <p>$X : Y = 1 : 6 : 1$</p> <p>$n = 7 - 130$</p>	<p>Снижение водопотребления, ускорение процесса твердения (ранние сроки твердения), высокая ранняя прочность, технология получения самоуплотняющегося бетона</p>	

3.2.4. Стадия «самопроизвольного структурообразования»

Эволюционные изменения отвердевающей системы объективно связаны с третьим эволюционным переходом «агломерация → самопроизвольное структурообразование». В конце стадии роста и стадии агломерации состояние системы далеко от равновесного, поэтому в определенный период внутри системы одновременно развиваются процессы перераспределения вещества и энергии, что приводит к спонтанному упорядочению системы. Наблюдается **явление морфологического отбора** и происходит «изменение геометрии системы», формируются упорядоченные агрегаты определенной формы и размера взамен менее упорядоченных форм. Дело в том, что на стадии роста и агломерации возникающие частицы любого вещества имеют неравновесный габитус, поэтому на стадии самопроизвольного структурообразования их размер и форма изменяются так, чтобы обеспечить минимальность поверхностной энергии системы.

Процессы, приводящие к приближению размера и формы частиц к равновесным, и называют морфологическим отбором. Частицы укрупняются по механизму Оствальдова созревания. Они могут выбрасывать неравновесно захваченные примеси; избыточные структурные дефекты в их объеме и на поверхности будут «залечиваться», а форма частиц изменяться от «ростовой» до равновесной.

Все указанные изменения протекают одновременно, но с разными скоростями, поэтому какой-то из процессов может являться доминирующим, и тогда система упорядочивается по составу, размеру, форме и (или) по кристаллической структуре [125, 154, 162]. Процессы упорядочения протекают по двум механизмам: перекристаллизационному и твердофазному. При перекристаллизационном маршруте, который развивается в растворе, растворение более растворимой (материнской) фазы сопровождается одновременно зарождением и ростом частиц менее растворимой фазы (дочерней) вплоть до исчезновения материнской фазы. При твердофазном маршруте зарождение частиц

дочерней фазы локализуется на поверхности, иногда в объеме материнской фазы, где они укрупняются до полного поглощения материнских частиц.

С технологической точки зрения управление стадией самопроизвольного структурообразования можно основывать на температурной и высокотемпературной обработке, применении различных видов принудительного компактирования прессованием, на введении добавок микрочастиц и др.

В результате наномодифицирования на стадии самопроизвольного структурообразования возможно формирование упорядоченных структур твердения с плотной упаковкой кристаллов, увеличение площади межкристаллитных контактов в новообразованиях. Это достигается при различной морфологии образующихся систем, которая к тому же определяет тип возникающих контактов (скрытокристаллическая – контакт примыкание, волокнисто-игольчатая – контакт срастания, пластинчато-призматическая – контакт прорастания); может самопроизвольно осуществляться также дисперсное самоармирование структуры.

Стадия самопроизвольного структурообразования завершается образованием коагуляционных (тиксотропно-обратимых) и конденсационно-кристаллизационных (необратимо-разрушающихся) структур, которые способны к дальнейшему эволюционному преобразованию при взаимодействии уже с внешней окружающей средой, что связано с эволюционным переходом «самопроизвольное структурообразование → отклик на внешнее воздействие». При этом реализуется *принцип выравнивания и равномерного распределения веществ и энергий в объеме каждой из фаз*. Применительно к множеству твердых тел, окруженных внутренней средой, данный принцип можно сформулировать так [125]: при любых внешних воздействиях свойства твердых тел и среды изменяются так, чтобы за минимальное время обеспечить в среднем одинаковое состояние всех участков твердой фазы. Таким образом, материал вступает на новый виток эволюционных преобразований, уже, так сказать, в своем эксплуатационном цикле.

Обобщая вопросы анализа эволюционного маршрута твердого состояния и связанного с этим анализом рассмотрения инженерно-технологических приемов и средств наномодифицирования структуры, целесообразно и можно представить систематику основных явлений и движущих сил структурных переходов между стадиями маршрута, факторов управления этими переходами, их механизмами и прогнозируемыми результатами воздействия на отвердевающую систему (таблица 3.4).

3.3. Моделирование процессов наномодифицирования структур строительных композитов на основных стадиях эволюционного маршрута формирования твердого состояния

При рассмотрении и анализе общего эволюционного маршрута формирования твердого состояния вещества выделялись [19] его основные стадии – *зарождение фазы, рост частиц, их агрегация, самопроизвольное и самоорганизованное превращение во времени*, обозначались переходы между стадиями, и соответственно говорилось о *явлениях и процессах молекулярного (ионного), топологического и морфологического отбора*. Именно эти стадии и явления, их процессы должны рассматриваться в качестве «объектов» нанотехнологических воздействий с целью достижения эффектов модифицирования синтезируемых и конструируемых структур строительных композитов.

Для продвижения общих исходных оснований наномодифицирования структур строительных композитов к экспериментальной и инженерной технологической практике необходимо формализовать указанные стадии, явления и переходы эволюционного маршрута, качественно обозначив факторное пространство управления процессами и в последующем определив варианты возможных количественных решений.

Таблица 3.4 – Управление механизмами наномодифицирования в эволюционном маршруте образования твердого состояния: обобщение и систематика

Стадия процесса	Явление перехода	Движущая сила	Факторы управления	Приемы управления	Механизм модифицирования	Результат модифицирования
Зарождение фазы	Молекулярный отбор	Уменьшение химического потенциала системы	1) изменение степени пересыщения раствора (концентрации и растворимости фазообразующего вещества); 1) величина радиуса зародыша фазы	1) выбор метода синтеза в зависимости от типа зарождающейся фазы; 2) введение наноразмерных добавок (1 – 3 класса)	1) тип физико-химического взаимодействия в принятом методе синтеза; 2) каталитическая роль наноразмерных частиц	1) понижение энергии активации процесса; 2) формирование и характеристики молекулярного кластера; 3) появление и/или введение дополнительных центров кристаллизации структуры твердения
Рост частиц			1) скорость физико-химической адсорбции; 2) изменение степени диспергирования; 3) формирование фрактальной сетки растворителя	1) введение пластификаторов и СП (4 класс); 2) введение наноразмерных и ультрадисперсных углеродосодержащих частиц	1) электро-статическое взаимодействие компонентов и диспергирование системы; 2) изменение реакционной поверхности и морфологии новообразований системы	1) изменение кинетики процесса твердения; 2) изменение состава, структуры и свойств твердого вещества
Агломерация	Топологический отбор	Уменьшение свободной поверхностной энергии системы	1) изменение межкристаллитной поверхности системы; 2) создание дополнительной границы раздела	1) введение добавок микрочастиц; 2) принудительное компактирование; 3) температурная обработка	1) зонирование объема в структуре системы твердения; 2) реализация фактора топохимической памяти добавки	1) формирование упорядоченных структур твердения с плотной упаковкой кристаллов; 2) увеличение площади межкристаллитных контактов в новообразованиях; 3) дисперсное армирование структуры
Самопроизвольное структурообразование	Морфологический отбор	Уменьшение полной энергии системы				

В этой связи для основных явлений и процессов наномодифицирования структуры требуется с учетом введения критериев эффективности, отражающих влияние возможного модифицирования на показатели затрат времени (τ) и энергии в технологии ($E_{нт}$), на достигаемый уровень конструкционного и (или) функционального качества материала (\bar{R}), принять соответствующие концептуальные модели, интегрально раскрывающие внутренние причинно-следственные связи и отношения в системе «фактор наномодифицирования – технология наномодифицирования – процесс и результат наномодифицирования – эффективность наномодифицирования структуры».

Начальной стадией моделирования, как известно, является формализация любой рассматриваемой системы (рисунок 3.2). В нашем случае это названные выше явления и процессы, которые должны быть конкретизированы в отношении структурообразования твердофазных строительных материалов (бетонов, керамики), являющихся многоуровневыми по иерархии своего строения композитами и включающими диапазон разноразмерных составляющих элементов от деци- и санти- до нанометрового масштаба.

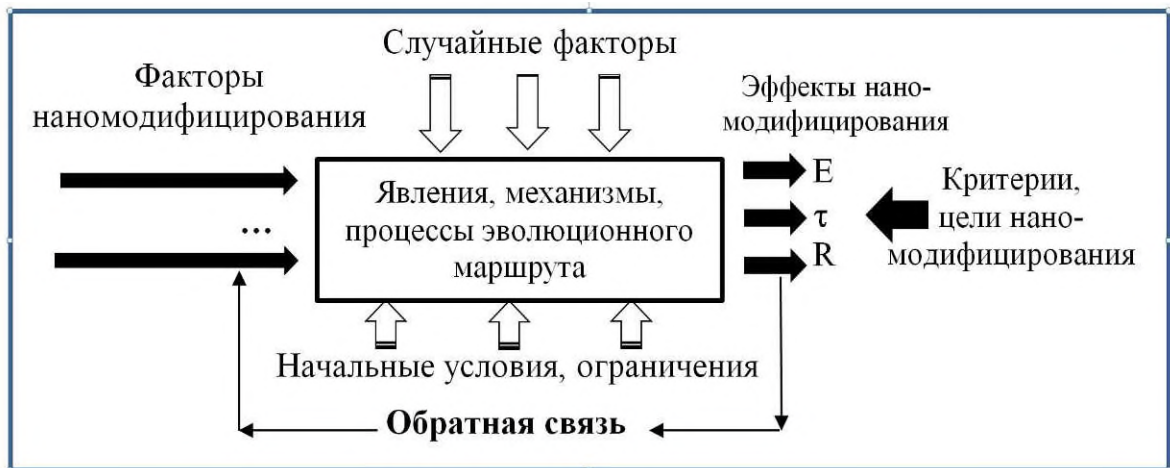


Рисунок 3.2 – Схема формализованной системы при наномодифицировании структуры [222]

Математическое решение оптимизационной задачи базируется на традиционной ее постановке (1): требуется найти среди элементов заданного множества допустимых решений те элементы $x = (x_1, x_2, \dots, x_k)$, то есть те значения

параметров, при которых целевая функция оптимизации принимает оптимальные значения; при этом множество решений (точка x) – это k – мерный вектор оптимизируемых параметров:

$$\left. \begin{aligned} F = f(x_i) &\rightarrow \max(\min) \Rightarrow \text{ЦФ} \\ g_i(x_j) &= 0 \Rightarrow \text{ОГР} \\ a_j \leq x_j \leq b_j &\Rightarrow \text{ГРУ} \\ i &= \overline{1, m}; \\ j &= \overline{1, n} \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

где $f_i(x_i)$ – целевая функция **ЦФ** (критерий оптимизации); $g_i(x_j)$ – функциональные ограничения (**ОГР**), x_i – оптимизируемые параметры управления; a_j, b_j – значения параметров управления, составляющие граничные условия задачи (**ГРУ**).

При постановке каждой конкретной задачи оптимизации зависимости $\bar{R} = f(x_i \dots x_n)$, $E_{int} = f(x_i \dots x_n)$ и $\tau = f(x_i \dots x_n)$ будут рассматриваться или в качестве целевой функции (**ЦФ**) или функциональных ограничений (**ОГР**) оптимизации.

Моделирование и постановка оптимизационных задач наномодифицирования структуры в связи с их многофакторностью и многокритериальностью предполагает, таким образом, обоснование и выбор критериев оптимизации, ограничений, граничных условий [92 – 93]. И в этой связи необходимым и определяющим является, прежде всего, априорный теоретический анализ зависимостей в системе «состав – структура – состояние – свойство», который базируется на положениях методологии системно-структурного подхода в материаловедении. Это означает, что, ставя задачи об управляемом наномодифицировании стадий зарождения, роста, агломерации, самопроизвольного и самоорганизующегося превращения во времени, решая вопрос о целесообразности применения «арсенала нано» в отношении молекулярного, топологического и морфологического отбора для достижения требуемого или максимального уровня качества (например, прочности \bar{R}) композита, необходимо обращаться к закономерностям структурной механики его свойств; в отношении же критериев τ и E_{int} необходимо отталкиваться от

закономерностей кинетики гетерогенных процессов фазообразования и кристаллизации [67, 160, 248, 249], основных их явлений и стадий [42, 60, 219].

Именно анализ закономерностей механики свойств материалов, закономерностей кинетики гетерогенных процессов, как раз, и позволяет принять концептуальные модели, обосновать факторное пространство наномодифицирующего управления получаемыми параметрами состава и структуры и обозначить граничные условия постановки и решения конкретных оптимизационных задач.

3.3.1. К концептуальным моделям технологии наномодифицирования структуры с точки зрения теоретического анализа и учета зависимостей в системе «состав – структура – состояние – свойство»

В задачах повышения потенциала сопротивления структуры разрушению целесообразно выделять уровни её наномодифицирования: уровень отдельного кристалла; уровень их агломератов и кристаллического сростка (кристаллита); уровень цементирующего вещества.

Обращаясь к основам механики проявления конструкционных свойств, укажем, что сопротивление композитов разрушению опирается на три определяющих положения (концепта) [219, 8]:

- первое положение отражает роль и значение физико-химических связей, обеспечивающих уровень возможного сопротивления структуры силовым механическим воздействиям;

- второе положение учитывает условия формирования напряженного состояния материала через зависимость меры однородности (неоднородности) возникающего в нем поля напряжений от однородности состава и структуры композита;

- третье положение принимает во внимание существо механизма разрушения материала в непосредственной взаимосвязи развития пластического деформирования, образования и распространения трещин в материале с его составом и структурой.

В прикладном отношении соответственно этим трем положениям (концептам) выделяются три группы структурных факторов управления сопротивлением материалов разрушению. Первая группа структурных факторов соотносится с управлением: а) видом физических и физико-химических внутренних связей кристаллов (субмикрочристаллов) возникающей твердой фазы вещества посредством регулирования их кристаллохимических характеристик, химико-минералогического состава; б) количеством связей в единице объема агломератов и кристаллитов путем регулирования дисперсности и морфологии составляющих его частиц; в) объемным содержанием новообразований (кристаллов, агломератов, кристаллитов) цементирующего вещества, зерен наполнителя в матрице из цементирующего вещества; г) состоянием, качеством связей в контактной зоне зерен наполнителя с цементирующим веществом.

Вторая группа структурных факторов соответствует управлению: а) объемным соотношением структурных элементов в геометрическом объеме материала в целом и в пределах рассматриваемых масштабных уровней; б) функцией распределения по размерам структурных элементов составляющих материала (частиц цементирующего вещества, пор, зерен наполняющих компонентов и др.); в) мерой однородности пространственного размещения структурных составляющих материала в его объеме.

Третья группа факторов опирается на возможности управления силовыми и энергетическими условиями пластического деформирования, образования, торможения развития и распространения трещин как за счет собственных возможностей структуры (в том числе, например, самомикрoarмирования), так и за счет введения в материал дополнительных структурных элементов, способных изменять условия пластического (псевдопластического) деформирования, тормозить развитие и распространение трещин.

При рассмотрении целесообразности модифицирования структуры *на уровне индивидуальных кристаллов* можно опереться на известное уравнение Холла – Петча [41],

$$\sigma = m \cdot \sigma_0 + m \cdot k \cdot d^{-1/2} \quad (3.4)$$

где σ – предел прочности;

m – коэффициент, связанный с характеристиками (кристаллохимии и морфологии) структурной единицы;

σ_0 – напряжение, необходимое для того, чтобы вызвать начало разрушения структурной единицы в отсутствие сопротивления со стороны границ в кристаллите;

d – размер структурной единицы;

k – величина концентрации напряжений у вершины начальной трещины, зависящей от количества и характера дефектов структурной единицы.

Данное уравнение отражает связь предела прочности σ структурной единицы с её размером d , кристаллохимическими и морфологическими характеристиками и мерой дефектности, то есть с теми параметрами структуры, которые и подлежат изменению посредством наномодифицирования на стадии зарождения частиц твердой фазы.

На уровне агломерата и сростка кристаллов (кристаллита) влияние индивидуальных кристаллов на прочность реализуется через пространственно-геометрическую конструкцию их компактированной структуры. Прочность контактов в сростке представляет вероятностную функцию распределения значений в диапазоне от максимально возможной величины у закономерных (к примеру, эпитаксиальных) до минимальной у не закономерных контактов срастания или примыкания. В целом сопротивление разрушению определяется особенностями упаковки кристаллов в укрупненные кристаллические агломераты (агрегаты) и сростки.

Щуровым А.Ф. предлагается соотношение связи прочности со средним размером агломератов, кристаллитов в форме модифицированного уравнения Гриффитса-Орвана [246], в которое входит величина модуля упругости субстанции, связанная с составом и кристаллохимическим строением кристалла, включенного в кристаллический сросток:

$$\sigma_{pm} = \left(\frac{E_{pm} \cdot \gamma^*}{t} \right)^{1/2} \cdot (1 - V_n)^n = K_C \cdot t^{-1/2} \cdot (1 - V_n)^n, \quad (3.5)$$

где σ_{pm} - разрушающее напряжение при одноосном сжатии;

E_{pm} – модуль упругости; $\gamma^* = \gamma + \Delta\gamma$ - эффективная поверхностная энергия разрушения, здесь γ - поверхностная энергия, а $\Delta\gamma$ - дополнительная работа, идущая на производство локальной пластической деформации и образование ступенчатых поверхностей скола;

t - средний размер кристаллита;

K_C - коэффициент вязкости разрушения;

V_n - пористость;

n - эмпирический коэффициент, который изменяется [184] в интервале от 2,6 до 4,3.

Прочность кристаллического агломерата, кристаллического сростка в связи с особенностями его формирования в непрерывный трехмерный каркас можно выразить [219] функцией вида:

$$R_{kc} = f(N_{ув}; dR_N/dN_{ув}; K'; K''), \quad (3.6)$$

где $N_{ув}$ - число контактов в единице геометрического объема агломерата, кристаллического сростка;

$N_{ув} = f[p(l, d); a_y]$; здесь $p(l, d)$ - функция распределения кристаллов и субмикрочристаллов по размерам (l - длина; d - поперечный размер); a_y - показатель, связанный с геометрической упаковкой элементов в агломерате, сростке;

$dR_N/dN_{ув}$ - плотность распределения (в статистическом смысле) контактов по прочности; R_N - прочность отдельного контакта, определяемая его видом (контакт срастания или примыкания; кристаллический или коагуляционный) и соответственно типом связи в контакте (ионная, ковалентная, Ван-дер-ваальсовая и т.п.), степенью дефектности и степенью напряженного состояния контакта;

K' - показатель, характеризующий долю числа контактов, воспринимающих напряжения при действии внешних нагрузок (связан с диссипацией энергии воздействий в структуре и зависящей от её однородности – неоднородности);

K'' - показатель, концентрации напряжений в агломерате, кристаллическом сростке при действии внешних нагрузок, зависящий от геометрии упаковки кристаллов и субмикроростков в них.

Приведенная общая функциональная зависимость (3.6) важна с позиций систематизированного представления существа влияния характеристик кристаллической структуры на потенциал сопротивления разрушению. При переходе к технологическим задачам наномодифицирования структуры эта зависимость является основой рассмотрения вопросов управления стадиями эволюционного маршрута формирования твердого состояния, концептуально показывая, что управляющее воздействие посредством наномодифицирования для двух рассмотренных структурных уровней может касаться регулирования, во-первых, размеров, кристаллохимических и морфологических характеристик, меры дефектности индивидуальных кристаллов, а во-вторых, геометрии упаковки кристаллов и субмикроростков в агломератах (агрегатах), кристаллических сростках, количества и прочности контактов в них. И именно в связи с этим становится очевидной проблема «зонирования», «кластеризации» объема накапливающейся и видоизменяющейся субмикроростковой и кристаллической фазы.

На уровне цементирующего вещества (как матричной субстанции композита) сопротивление структуры разрушению зависит, прежде всего, от пространственно-геометрического размещения и объемного соотношения основных морфологических составляющих:

- скрытокристаллической, повышающей вязкость разрушения цементирующего вещества из-за её способности к пластическому деформированию и, следовательно, обеспечивающей возрастание затрат энергии на производство пластических деформаций твердой фазы до момента трещинообразования;

- волокнисто-игольчатой, повышающей затраты энергии разрушения за счет большого числа хаотически размещенных в объеме контактов и границ раздела, влияющих на картину ветвления и фрактализации возникающих и развивающихся в структуре нано- и микротрещин;

- пластинчато-призматической, повышающей упругие свойства и дополнительно обеспечивающей наряду с волокнисто-игольчатой эффект «самомикроармирования» и возрастание вязкости разрушения цементирующего вещества [219].

Ясно что, весьма существенно прочностные характеристики на данном структурном уровне определяются и удельным объемом нано- и микропор, являющихся самостоятельными концентраторами напряжений.

Отметим, что направленное регулирование параметров структуры на данном уровне в научной и технологической практике получения строительных материалов в известной мере изучено и используется. Дополнительно к этому укажем, что достигаемые эффекты наномодифицирования структуры на уровне отдельных кристаллов, их агломератов и кристаллического сростка (кристаллита), безусловно, проявляют себя и на уровне структуры цементирующего вещества как следствие этих эффектов. В конце концов, это и требуется от технологии наномодифицирования, поскольку именно структура цементирующего вещества определяет свойства получаемой (синтезируемой) системы твердения (матрицы) композита.

3.3.2. К концептуальным моделям технологии наномодифицирования структуры с точки зрения теоретического анализа и учета закономерностей кинетики гетерогенных процессов образования твердой фазы

Эволюция твердого вещества в реальной гетерогенной системе – это совокупность параллельных и последовательных явлений и процессов образования твердой фазы с прямыми и обратными, перекрестными связями. В каждой такой системе возникающие индивидуальные различия эволюционируют по-своему. В зависимости от условий структурообразование в целом может

развиваться по отличающимся маршрутам, отдельные его стадии могут быть сокращены или вытеснены соседними, но в определяющей мере все типичные стадии и переходы присутствуют. Каждый маршрут можно рассматривать как разновидность общего вида эволюционного маршрута [19] и в нём эволюцию твердой фазы вещества можно определить как последовательность стадий и процессов зарождения, роста и накопления вещества, упорядочения структуры и состава первичных частиц, посредством их агломерации и компактирования в агрегаты, оствальдова созревания и перекристаллизации, самопроизвольного и самоорганизующегося структурирования. И технология наномодифицирования должна быть нацелена на эти стадии и процессы с условием получения структур кристаллов, их агломератов и кристаллитов, а в целом, в итоге и цементирующего вещества, отвечающих критериям эффективности τ , $E_{ит}$, \bar{R} .

Для количественной характеристики гетерофазных процессов образования твердой фазы вводят понятие степени и времени превращения [204]. Степень (α) и время (τ) превращения, которые всегда являются оптимизируемыми параметрами любой технологии получения материалов, связаны соотношением

$$\alpha = N_i / N_{i\text{исх}} \quad (3.7)$$

где $N_{i\text{исх}}$ и N_i — число молей i -того реагента соответственно в исходной системе и к моменту времени τ , прошедшему от начала взаимодействия.

Соответствующая зависимость $\alpha = f(\tau)$ изображается s-образной, или сигмоидной, кривой, характеризующей развитие кинетического процесса для конкретных условий. Параметры твердофазного взаимодействия, и прежде всего с точки зрения управления его энергией активации, могут определяться по этим кинетическим кривым $\alpha = f(\tau)$ и $d\alpha/d\tau = f(\alpha)$. В начале реакции скорость может быть мала (индукционный период), затем она возрастает и проходит через максимум, а далее снижается до минимума.

Рассмотрим последовательно возможные способы нанотехнологического воздействия на стадии и переходы маршрута с позиции их кинетики.

На стадии процесса зарождения частиц твердого вещества применение нанотехнологических управляющих воздействий может мотивироваться стремлением ускорить процесс накопления новообразований, энергетически «облегчить» его, и тем самым повысить эффективность технологии по критериям τ и E_{nm} ; но одновременно в системе необходимо структурно дифференцировать объем накапливающейся твердой фазы, имея в виду и возможности формирования первичных частиц с управляемыми кристаллохимическими и геометрическими характеристиками.

Для обоснования факторов управления развитием стадии обратимся к анализу формализующих причинно-следственных отношений – концептуальных моделей кинетики процесса.

Процесс следует рассматривать в рамках кинетической теории формирования новой фазы, а поэтому с точки зрения факторов управления соотносить его: с температурой кристаллизации (T); удельной поверхностной свободной энергией кристаллов (σ); молярным объемом новой фазы (V_m); степенью пересыщения (γ), которая входит в соотношение $\Delta\mu = RT \ln(\gamma + 1)$; энергией активации перехода ионов, молекул из среды в центры кристаллизации ($E_{акт}$); интенсивностью вторичного зародышеобразования в объеме начальной фазы ($I_{вт}$), которая связана с возможными дополнительно внесенными извне центрами кристаллизации, например, наноразмерными частицами добавок.

В соответствии с теорией Гиббса-Фольмера [205] образование зародыша критического размера ($r_{кр}$) моделируются уравнением полной энергии кристаллизации $\Delta G_{кр}$ (уравнения 3.1 и 3.2).

Появление зародышей становится возможным при достижении определенной (критической) степени пересыщения раствора тем веществом, молекулы которого участвуют в образовании новой фазы. Простейшее соотношение, характеризующее пересыщение, имеет вид

$$\gamma = (C_m / L_{mj}) - 1, \quad (3.8)$$

где γ – степень пересыщения; C_m – количество молекул или кластеров, из которых строятся частицы, в единице объема среды; L_{mj} – рубежное значение C_m для данной частицы.

Общее число центров кристаллизации ($I_{ц}$), возникающих в единице объема раствора (расплава), или суммарная интенсивность их первичного и вторичного образования, зависит от кинетического коэффициента этого процесса (α).

$$I_{ц} = a \cdot \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(\Delta\mu)^2} + E_{акт} \right) \right] + I_{вт}. \quad (3.9)$$

Общее приращение объема новой фазы рассчитывается

$$dV = \frac{4\pi J}{3} [V_0 - V(\tau)] \vartheta^3 (t - \tau)^3 d\tau. \quad (3.10)$$

Основным средством управления на этой стадии является степень пересыщения исходного раствора, влияющая на скорость появления и параметры структуры зародыша кристалла. В нанотехнологиях с учетом этого можно обратиться к способам регулирования состояния пересыщения, например, введением в систему наночастиц с родственным кристаллохимическим строением (для изменения C_m) и (или) регулированием растворимости посредством тепловых или иных воздействий на систему (для изменения L_m).

Относительно первого отметим, что химическое средство (минералогическое и размерное) вводимых нанодобавок как возможных центров зародышеобразования частиц твердой фазы имеет решающее значение для молекулярного отбора в системе, то есть для интенсификации первого перехода в маршруте эволюции твердого вещества «зарождение фазы» – «рост частиц». На фоне уменьшения внутренней энергии системы действует явление молекулярного (ионного) отбора [19], в результате которого зародышами становятся кластеры молекул (ионов), содержащие, прежде всего, сходные по структуре и размерам молекулы (ионы).

Таким образом, механизм наномодифицирующего влияния добавок на уровне процессов формирования отдельного кристалла оказывается связан с возможностью непосредственно химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений, что обеспечивает ускорение развития молекулярного кластера зародыша частицы. А такая возможность определяется как субстанциональным признаком, то есть химико-минералогическим составом вводимых наночастиц, так и геометрическим признаком, то есть повышенными значениями удельной площади их поверхности, от чего зависит их удельная поверхностная энергия. Отсюда именно и становится ясным вопрос о том, по каким признакам необходимо характеризовать и выбирать добавки для технологии наномодифицирования [222].

На стадии процесса роста частиц и накопления твердого вещества развитие кристаллов после их зародышеобразования реализуется как гетерогенный процесс, происходящий при уже сформированной границе раздела между исходной и новой фазами. На этой стадии морфология системы непрерывно изменяется, вследствие закономерного развития явления *топологического отбора*, в ходе которого среда разрушает и устраняет неупорядоченные формы и способствует образованию упорядоченных форм, состоящих из частиц с близкими геометрическими параметрами.

Саморазвитие процесса определяется мерой отклонения системы от состояния термодинамического равновесия. Именно это выступает в качестве его движущей силы, приводя к перераспределению компонентов между питающей средой и растущим кристаллом. Последнее в конечном итоге становится фактором увеличения размера и изменения формы кристалла. На данной стадии посредством и вследствие наномодифицирования могут быть изменены такие параметры структуры, как коэффициент формы кристалла, количество вероятных точечных дефектов в единице объема кристалла.

Рассмотрение основных концептуальных моделей (в количественной постановке вопроса) основывается для этой стадии на допущении, что после появления в момент времени $t = 0$ в объеме V_0 центра кристаллизации рост новой

фазы происходит изотропно с постоянной линейной скоростью v [60]. Тогда к моменту времени $t = \tau$ объем, который будет занимать новая фаза, окажется равным

$$V(t) = \frac{4\pi}{3} v^3 \tau^3. \quad (3.11)$$

Число центров кристаллизации, появляющихся в системе за время от τ до $\tau + d\tau$ при постоянстве скорости зарождения центров в единице объема, равно $J[V_0 - V(\tau)]d\tau$. К моменту времени $t > \tau$ общее приращение объема новой фазы только за счет центров, возникших в интервале времени от τ до $\tau + d\tau$, составит величину dV . При этом концептуальная модель процесса роста частиц имеет вид

$$\frac{V(t)}{V_0} = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} J v t^4\right], \quad (3.12)$$

чему соответствует характерная сигмоидная кривая скорости накопления твердой фазы. Подвод вещества к растущему надкритическому зародышу осуществляется за счет диффузии (D) из окружающего раствора. Скорость роста зародыша (v) будет равна скорости увеличения его радиуса за счет молекул, осаждающихся на сферической поверхности зародыша. Поэтому можно записать, что скорость роста зародыша равна

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{DV}{a^2} (r - r_{кр})(C - C_1). \quad (3.13)$$

где D – диффузия молекул из раствора; V – объем вещества в конденсированном состоянии; a – средний радиус частиц; r – радиус зародыша; $r_{кр}$ – критический радиус кристаллического зародыша; C – концентрация пересыщенного раствора; C_1 – концентрация насыщенного раствора.

Структурообразующее участие и модифицирующее влияние добавок наноразмерных модификаторов на стадии роста и накопления частиц связано, в том числе, и с каталитической ролью наноразмерных частиц как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога этого процесса и ускорения его. Следует считать, что основным фактором управления на данной стадии является создание дополнительных центров кристаллизации, а это обеспечивается введением обоснованной дозы

наноразмерных добавок оптимального размера и подходящей кристаллохимической структуры.

Дополнительно и уместно здесь указать, что для формирования необходимого размерного габитуса кристаллов целесообразно вводить определенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые могут избирательно блокировать рост отдельных их граней, тем самым влияя на их геометрию и способствуя образованию, например, длинномерных морфологических разностей, предопределяющих проявление в последующем эффектов самомикрoarмирования и упрочнения структуры цементирующего вещества.

В эволюционном маршруте объективно наступает второй переход «рост частиц» – «агломерация», в результате чего система твердой фазы структурируется на уровне кристаллического сростка.

На стадии процесса агломерации индивидуальных частиц твердой фазы имеет место пространственная их группировка посредством адгезии, в результате которой, формируются более крупные по размерам «вторичные» частицы. Агломерация происходит путем связывания первичных частиц за счет слабых (приводящих к образованию агрегатов) или более сильных (приводящих к образованию агломератов) взаимодействий. При этом первичные частицы в агломерате и агрегате в значительной степени сохраняют свою первичную форму и размер. Именно последнее отличает агломерацию от перекристаллизации, когда рост больших частиц осуществляется за счет поглощения более мелких, то есть с изменением их формы и размера.

Стоит отметить, что при достижении момента предельного накопления твердого вещества, процесс агломерации может продолжаться, и протекать параллельно с процессами агрегации и перекристаллизации. В последнем случае, если перекристаллизация проходит в разбавленной системе разобщенных кристаллов, то есть касается отдельно развивающихся кристаллов, имеет место растворение малоразмерных их разновидностей и разрастание за их счет крупноразмерных; если же перекристаллизация идет в концентрированной (в

смысле числа кристаллов в единичном объеме) системе, то такая перекристаллизация совмещается с явлением агломерации и агрегирования частиц, приводящим к формированию кристаллитной структуры с определенным зонированием объема образующейся твердой фазы.

В управляемой агломерации объектом наномодифицирования является, таким образом, поликристаллический агломерат (агрегат), с ростом с получением их характеристик и параметров соответственно целям, определяемым положениями структурной механики свойств материалов.

Остановимся на основных концептуальных моделях для рассматриваемой стадии. Движущей силой процесса агломерации является стремление системы к уменьшению площади границ раздела фаз. Внешняя площадь поверхности вторичной частицы равна [105]

$$S'_{\text{арп}} = \pi \eta_f (D_o - d_o)^2 \quad (3.14)$$

На этой поверхности агрегата располагаются первичные частицы в количестве

$$N'_o = S'_{\text{арп}} / \bar{s}_o = 4 \eta_f \left(\frac{D_o}{d_o} - 1 \right)^2, \quad (3.15)$$

где $\bar{s}_o = \pi d_o^2 / 4$ – проекция одной частицы на поверхность.

Отсюда, можно перейти к соотношению для удельной площади поверхности агрегата (S_{yd}), контактирующей с жидкой фазой. Соотношение учитывает зависимость S_{yd} от линейного размера агрегата (D_o), диаметра наночастицы (d_o), плотности упаковки частиц в агрегате (η_f). Основываясь на этом, можно определить количество частиц, входящих в агрегат (N_k), и изменение общей площади границы раздела фаз (ΔS). С уменьшением размера исходных частиц зародыша при наномодифицировании увеличивается количество выделяющейся энергии, что способствует интенсификации агломерации и сокращению продолжительности процесса. Процесс агломерации протекает в жидкой фазе растворителя (например, воды), в которой присутствуют первичные

частицы в определенном количестве. При этом структура растворителя (например, фрактальная сетка воды) может задавать некую структуру при образовании вторичных частиц, агрегатов, агломератов; причем это будет непосредственно связано с энергетическими эффектами при агломерации. Энергия, высвобождающаяся при агломерации агрегата (E_{agl}) может складываться из энергии E_k , необходимой для преодоления сил сцепления между агломератами, энергетических затрат на смачивание образовавшейся поверхности агломерата E_s и преодоление сил сопротивления среды при перемещении агломерата E_c .

К основному фактору наномодифицирования на данной стадии, таким образом, следует отнести специальное формирование фрактальной структурной сетки растворителя (жидкой фазы), поскольку это обуславливает изменение типа (механизма) физико-химической адсорбции на границе раздела фаз [150]. Следствием этого оказывается изменение критерия времени τ и энергоёмкости технологии $E_{нт}$.

Формирование указанной фрактальной сетки может быть достигнуто, например, введением наноразмерных и ультрадисперсных углеродосодержащих частиц, которые изначально физико-химически взаимодействуют с жидкой средой (например, водой затворения), формируют упорядоченную «каркасную» её структуру за счет водородных связей и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Именно полученная структурная сетка задает необходимую геометрию кристаллитной структуры (количество и плотность упаковки агрегатов и кристаллитов), то есть обеспечивает её изменение, влияющее в конечном итоге и на свойства кристаллического сростка.

Образование структурированной жидкой фазы может опираться и на способ введения пластификаторов и суперпластификаторов (СП) как средств наномодифицирования. Их использование позволяет регулировать процесс агломерации кристаллов за счет изменения типа физико-химической адсорбции на границе раздела фаз. Структурообразующее участие пластифицирующих добавок связано с механизмами, обеспечивающими изменение термодинамики и

кинетики процесса, давая возможность регулирования размеров и формы агломерата, сростка, количества в них кристаллов и их контактов.

Важно подчеркнуть, что процесс агломерации, вообще говоря, переводит структуру в её эволюции из нанометрового в микрометровый размерный диапазон. При этом из отдельных кристаллов формируется структура, представленная фазами типичных минералого-морфологических разностей, заполняющих межзерновой объем в композите так, что образуется непрерывный пространственный каркас, составляющий в итоге связующее, цементирующее вещество, матрицу конгломератного материала.

В эволюционном маршруте между стадиями «агломерация» – «самопроизвольное и самоорганизованное структурообразование» развивается **явление морфологического отбора, стимулированное приближением размера, формы, состояния частиц их агломератов, кристаллитов к равновесным.** На стадии роста и агломерации, возникающие образования отличаются неравновесностью состояния (в термодинамическом смысле), поэтому в *самопроизвольном и самоорганизующемся структурообразовании* их размер и форма изменяются так, чтобы обеспечивалась минимальность значений внутренней и поверхностной энергии системы. Морфологический отбор также определяет эволюционный переход структуры на новый уровень – уровень цементирующего вещества. Имеющее место модифицирование на уровне формирования цементирующего вещества затрагивает объемное соотношение кристаллической и аморфной фаз, то есть объемное соотношение морфологических разностей скрытокристаллической, волокнисто-игольчатой, пластинчато-призматической; оно изменяет также удельный объем кристаллических и гелевых пор. И это, безусловно, сопровождается эволюцией свойств композита.

Кинетика процессов *на стадии самопроизвольного и самоорганизующегося структурообразования* определяется, с одной стороны, тепло- и массообменом с питающей (внутренней и внешней) средой, а с другой – молекулярно-кинетическими явлениями на границе «поверхность твердой фазы

(или кристаллического сростка) – среда». Концептуальных моделей для описания механизма этого достаточно много. Из них уравнение В. Яндера [41] в наших рассмотрениях может быть применено в предположении (формула 3.16), что лимитирующей стадией процесса выступает диффузия реагентов через слой продукта взаимодействия (dx/dt), а его диффузионные слои на поверхности зерен исходных компонентов являются плоскими.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{x} \quad (3.16)$$

При этом скорость формирования единой трехмерной кристаллической структуры определяется: толщиной слоя продукта кристаллизации (x); константами, зависящими от свойств реагентов и условий процесса (коэффициентов k_2 , k_3 , k_4 , характеризующих природу реагирующих веществ) и времени процесса (t). С учетом этого технологическим способом изменения термодинамики и кинетики процесса на данной стадии может выступать регулирование режимов температурной обработки.

Складывающаяся морфология цементирующего вещества определяется изменением морфологического параметра ($\Delta l/l$) в начальный период кристаллизации единой трехмерной кристаллической структуры

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V} \approx \frac{9\sigma l}{4\eta r} \cdot t \quad (3.17)$$

Она зависит от ряда факторов: начальной длины (l) и объема (V) твердой фазы, их изменения (Δl) и (ΔV) за время t ; радиуса частицы твердой фазы (r); поверхностного натяжения на границе жидкость – твердая фаза (σ); вязкости жидкой фазы (η).

В результате модифицирующего воздействия можно: 1) добиться изменения состояния межкристаллитной поверхности системы; 2) способствовать образованию дополнительных видов границ раздела; 3) сформировать упорядоченные структуры твердения с плотной упаковкой кристаллов с соответствующим изменением структуры пористости кристаллического сростка.

На стадии самопроизвольного и самоорганизующегося структурообразования последствия нанотехнологические модифицирования, предпринятого на предшествующих стадиях, будут проявляться опосредовано. Например, это может относиться к явлению зонирования структуры твердения. Микрообъемы структуры твердения будут оказываться в поле энергетического, термодинамического влияния вводимых наноразмерных частиц добавок, что может сопровождаться формированием организованной структуры как системы кристаллитов из гидратных фаз (организованной с точки зрения геометрии зон, меры их дробности, однородности размещения в объеме связующего вещества). Все это может контролироваться, и с учетом этого предпринятые на предыдущих стадиях нанотехнологические воздействия могут корректироваться.

Таким образом, систематизация и анализ основных концептуальных моделей кинетики гетерогенных процессов структурообразования (таблица 3.5) позволяют представить явления зарождения фазы, роста частиц, их агломерации, самопроизвольного и самоорганизованного превращения во времени как предмет и цель нанотехнологического управления.

Рассмотрение моделей структурообразования во взаимосвязи с закономерностями механики проявления свойств конгломератных композитов позволяют определить подходы к обоснованию условий наномодифицирующего воздействия на кинетику и энергетику структурообразования на нано- и микроуровнях с соответствующими эффектами изменения и регулирования структуры и как следствия этого свойств систем твердения и композитов. Факторы прямого наномодифицирования структурных элементов проявляются на уровне индивидуальных кристаллов и кристаллического сростка. При этом их действие на уровне структуры цементирующего вещества является опосредованным и состоит в изменении объемного соотношения в нем морфологических разностей, зонировании и кластеризации микроструктуры.

Таблица 3.5 – Начала управляемой технологии наномодифицирования структуры систем твердения в эволюционном маршруте достижения твердого состояния [222]

Стадия эволюционного маршрута	Масштаб	Явление перехода	Уровень структуры	Параметры структуры, подлежащие наномодифицированию	Факторы управления при наномодифицировании	Способы управления при наномодифицировании	Ожидаемый эффект от наномодифицирования
Зарождение фазы	1 – 100 нм	Молекулярный отбор	Отдельного кристалла	1) соотношение катионов и анионов в исходной системе;	1) степень пересыщения исходного раствора;	1) изменение кинетических условия синтеза;	1) понижение энергии активации процесса структурообразования;
				2) критический радиус зародыша кристалла ($r_{кр}$);			
Рост частиц	100 – 1000 нм	Топологический отбор	Кристаллического сростка	3) коэффициент формы зародыша кристалла;	1) формирование фрактальной сетки растворителя;	3) введение ПАВ.	3) изменение структуры и свойств индивидуального кристалла
Агломерация				4) количество точечных дефектов на единицу объема зародыша кристалла.			
				4) прочность контакта в зависимости от его типа (R_k);	2) введение ПАВ преимущественно пластифицирующего действия.	2) изменение структуры и свойств кристаллического сростка.	2) изменение структуры и свойств кристаллического сростка.
				5) количество линейных и планарных дефектов в сростке.			

Продолжение таблицы 3.5 – Начала управляемой технологии наномодифицирования структуры систем твердения в эволюционном маршруте достижения твердого состояния [222]

Стадия эволюционного маршрута	Масштаб	Явление перехода	Уровень структуры	Параметры структуры, подлежащие наномодифицированию	Факторы управления при наномодифицировании	Способы управления при наномодифицировании	Ожидаемый эффект от наномодифицирования
Самоорганизующееся (самопроизвольное) структурообразование	1 – 100 мкм	Морфологический отбор	Цементирующего вещества	1) объемное соотношение кристаллической / аморфной фаз; 2) объемное соотношение морфологических разностей: скрытокристаллическая; волокнисто-игольчатая; пластинчато-призматическая; 3) удельный объем кристаллических и гелевых пор.	1) изменение межкристаллитной поверхности системы и образование дополнительных границ раздела; 2) формирование упорядоченных структур твердения с плотной упаковкой кристаллов; 3) оптимизация соотношения аморфной и кристаллической фаз и их морфологии; 4) регулирование структуры пористости.	1) температурная обработка; 2) прессование (компактирование); 3) введение добавок микрочастиц (микронаполнителей); 4) дисперсное армирование структуры.	1) изменение кинетики процесса твердения; 2) изменение структуры и свойств цементирующего вещества.

Представленные концептуальные модели наномодифицирования структуры определяют возможность перехода к научно-обоснованному решению прикладных задач повышения эффективности технологий и качества композиционных строительных материалов.

3.4. Принципы, методы, условия и факторы управления в технологии наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов

3.4.1. Обоснование принципов и методов технологии наномодифицирования

Наноарсенал в понятийном смысле трактуется как совокупность принципов, подходов, приемов, методов, средств, техники в области нанотехнологий, и в частности наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов. Данная трактовка принимается с учетом имеющихся определений понятия арсенал в различных словарях, например, *арсенал* (*фр. arsenal* или *итал. arzenale*, *исходно от араб. dār aṣ-ṣināʿa*, «мастерская оружия») – большое количество чего-либо, большой запас [188] или *арсенал* — совокупность инструментов, средств и методов, применяемых для решения какой-либо задачи [44].

Наноарсенал, реализуемый в нанотехнологических принципах «сверху – вниз» и «снизу – вверх», является отражением принимаемых методов, условий и факторов управления в технологии наномодифицирования структур строительных композитов. Их раскрытие, систематизация, классификация и содержательный анализ имеет определяющее значение для формирования научных оснований диссертационных исследований и разработок.

Научно-обоснованные возможности решения прикладных задач технологии наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов опираются:

1) на арсенал «нано», реализуемый в принципе «сверху – вниз», который включает: механохимическую активацию при диспергировании исходных компонентов; физико-химическую активацию при высокотемпературной

обработке компонентов смеси; принудительное силовое компактирование частиц компонентов сырьевой смеси и др.;

2) на арсенал «нано», реализуемый в принципе «снизу – вверх», который включает: приемы изменения скорости конденсации и кристаллизации новой фазы; средства регулирования растворимости компонентов сырьевой смеси и соответственно скорости и степени насыщения системы катионами и анионами; приемы изменения состояния поверхности твердых частиц вследствие применения добавок поверхностно-активных веществ; приемы изменения пространственно – геометрической и энергетической обстановки в конденсационном объеме путем введения добавок наномодификаторов, например, наночастиц как с родственным, так и не родственным кристаллохимическим строением синтезируемым соединениям новой фазы и др. (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Составляющие арсенала «нано» для управления структурообразованием систем твердения строительных композитов

Составляющая арсенал «нано»	Системы твердения *		
	ГССТ	ГТССТ	ТССТ
Принцип «сверху – вниз»:			
механо-химическая активация при диспергировании компонентов системы	+	+	-
физико-химическая активация при диспергировании компонентов системы	+	+	+
высокотемпературная активация компонентов системы	-	+	+
принудительное компактирование частиц компонентов системы	+	+	+
Принцип «снизу – вверх»:			
регулирование растворимости компонентов и степени насыщения в системе	+	+	-
регулирование кинетики кристаллизации посредством тепловых или иных воздействий	-	+	+
введение минеральных добавок и ПАВ	+	+	-
введение нанодобавок	+	-	-
введение специально синтезированных нанодобавок с родственным кристаллохимическим строением	+	+	+

Примечание: Знак «+» – проявление данной составляющей арсенала «нано»;

Знак «-» – отсутствие проявления данной составляющей арсенала «нано».

* **Системы твердения:** ГССТ – гидратационно-синтезные системы твердения; ГТССТ – гидротермально-синтезные системы твердения; ТССТ – термально-синтезные системы твердения.

3.4.2. Обоснование условий и определяющих факторов технологии наномодифицирования

Анализ условий возможного влияния на процессы твердения при структурообразовании строительных композитов позволяет выделить и обосновать следующие определяющие факторы технологии наномодифицирования:

1) фактор вида исходных компонентов системы на развитие процессов твердения предопределяется его химическим (по гидравлическому модулю, по модулю основности, кислотности), минералогическим (по содержанию исходных минералов) составами. Влияние данных особенностей исходных компонентов системы связано с различием скорости гидратации входящих в смесь минералов, с зависимостью кинетических параметров гидратации как гетерогенного процесса от величин площади поверхности и активности поверхности дисперсных частиц компонентов. *Влияние фактора вида исходных компонентов системы может рассматриваться в рамках реализации нанотехнологического принципа «сверху – вниз»;*

2) фактор дополнительной механохимической активации исходных компонентов системы должен анализироваться в рамках химической кинетики гетерогенных процессов. Наряду с этим необходимо иметь в виду структурообразующую роль поверхности частиц компонентов смеси, которая выражается в упорядочении строения кристаллического сростка из образующихся продуктов конденсации твердого вещества. Такое упорядочение структуры приповерхностного слоя состоит не только в формировании определенного минералогического состава, формы и размера кристаллов, но также в пространственной ориентации этих кристаллов и ансамблей кристаллов, то есть кристаллитов. Таким образом, новые фазы в приповерхностных объёмах зерен исходных компонентов смеси образуются с модифицирующим влиянием их поверхности – площади поверхности и её энергетических свойств. Поэтому с точки зрения условий наномодифицирования структуры необходимо говорить о применимости средств механохимической активации. *Влияние фактора*

дополнительной механохимической активации исходных компонентов системы должно рассматриваться в рамках реализации нанотехнологического принципа «сверху – вниз»;

3) фактор величины V / T – отношения должен рассматриваться в рамках влияния этого фактора, с одной стороны, на кинетику гидратации вяжущих веществ, а с другой, на формирование пространственно-геометрических при структурообразовании системы твердения и камневидного тела. При увеличении V / T возрастает объём жидкой фазы и уменьшается объём твёрдой фазы в смеси; при этом понижается суммарная поверхность частиц (то есть реакционная поверхность), и соответственно уменьшается скорость поступления анионов и катионов (как продуктов диссоциации исходных компонентов) в межзерновой объём, где развивается процесс конденсации из них новообразований. В то же время увеличение V / T сопровождается возрастанием свободного пространства для кристаллизации частиц новой фазы, что является фактором ускорения процессов конденсации. Но возрастание свободного пространства или межзернового объёма требует повышенного содержания продуктов диссоциации для «объединения» остаточных зерен смеси в непрерывную жесткую коагуляционно-кристаллизационную структуру твердого тела. В итоге при изменении V / T создаётся противоречивая ситуация для кинетики конденсации (гидратации) и динамики твердения системы. В общем случае уменьшение V / T или, напротив, увеличение V / T может действовать как фактор замедления или ускорения конденсации и твердения. *Изначально влияние фактора V / T следует рассматривать в рамках реализации нанотехнологического принципа «снизу – вверх»;*

4) фактор условий и режимов перемешивания, формования на развитие гидратации (конденсации) должен рассматриваться с учетом возможного значения скорости перемешивания, вида течения (ламинарного или турбулентного) исходной суспензии в смесителе, её состава по V / T , продолжительности перемешивания. Существо влияния технологического фактора «перемешивание» определяется совокупностью эффектов: изменения

скорости транспорта жидкой фазы (воды) к поверхности и объемам зерен исходных компонентов смеси; возможностью «очистки» приповерхностных объемов зерен от продуктов их гидратации (конденсации), то есть обнажения поверхности зерен исходных компонентов смеси для соответствующего развития процесса гидратации (конденсации); более однородного распределения частиц смеси и продуктов гидратации (конденсации) в объеме суспензии и др. *Влияние фактора условий и режимов перемешивания, формирования исходных компонентов системы относится к реализации нанотехнологического принципа «сверху – вниз»;*

5) фактор температурных условий твердения на ускорение конденсации твердого вещества рассматривается в рамках возможного изменения соотношения кинетической и диффузионной составляющих процесса. Известно, что если на каждые 10°C приращения температуры обработки системы твердения скорость реакции конденсации (температурный коэффициент скорости конденсации) повышается более чем в 2 раза, то определяющим фактором повышения степени конденсации, то есть накопления продуктов твердения системы, является кинетический фактор. Это означает, что скорость конденсации определяется собственно химическим взаимодействием вещества и среды. Если же такое приращение даёт ускорение реакции всего в 1,3 – 1,5 раза, то скорость реакции оказывается под совместным влиянием кинетического и диффузионного контроля. Если же приращение скорости составляет всего лишь 1,1 – 1,2, то процесс находится под жестким влиянием диффузионного контроля. При излишне высокой температуре тепло-влажностной обработки процесс гидратации и твердения исходных компонентов смеси может затормаживаться, так как новообразования вокруг его зерен быстро создают оболочку из продуктов конденсации, которая в зависимости от скорости её образования, толщины, плотности оказывает блокирующее влияние на диффузию анионов и катионов от поверхности зёрен исходных компонентов смеси в межзерновой объем, на диффузию молекул воды из межзернового объема через оболочку к поверхности зерен. Создаётся ситуация, когда скорость конденсации контролируется

преимущественно не скоростью химического взаимодействия анионов и катионов, а скоростью их поставки в зону реакции. При относительно более низких, но достаточных, температурах тепло-влажностной обработки появляется возможность без сильного тормозящего диффузионного влияния накопить «полуфабрикат» анионов и катионов в межзерновом объеме для эффективного развития процессов формирования объема новой фазы. Из этих данных могут исходить рекомендации по определению и назначению оптимальных (рациональных) температурных условий осуществления конденсации и твердения системы. *Влияние фактора «температурные условия твердения» следует рассматривать в рамках реализации нанотехнологического принципа «снизу – вверх»;*

6) фактор введения специальных (традиционных) добавок. В номенклатуре добавок в различные системы твердения имеется группа специальных добавок, обеспечивающих повышение эффективности процессов твердения по кинетическим критериям и критериям качества получаемого материала. По механизму действия (в соответствии с классификацией предложенной В.Б. Ратиновым) добавки разделяют на четыре класса: 1 – добавки, изменяющие растворимость системы твердения и не вступающие с ней в химическое взаимодействие; 2 – добавки, реагирующие с системой твердения с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений; 3 – добавки, готовые центры кристаллизации; 4 – добавки, адсорбирующиеся на зернах твердого вещества. Эффективность действия рассматриваемых добавок характеризуется ускорением гидратации и твердения, экономией исходных сырьевых материалов, уменьшением расслоения формовочной смеси, повышение плотности и прочности строительного композита. *Влияние фактора введения специальных добавок следует рассматривать в рамках реализации нанотехнологического принципа «снизу – вверх»;*

7) фактор введения добавок наномодифицирующего действия. Группа добавок наномодифицирующего действия, обеспечивает повышение эффективности процессов твердения по кинетическим критериям и критериям

качества получаемого материала. По механизму действия эта группа добавок может выполнять роль центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога и ускорения процесса конденсации твердого вещества; с другой стороны, существует возможность непосредственного химического участия нанодобавок в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений (такая возможность определяется как химико-минералогическим составом частиц, так и повышенными значениями удельной площади их поверхности и удельной поверхностной активности). Эффективность действия рассматриваемых добавок характеризуется ускорением гидратации и твердения «на порядок», а также повышением прочности на несколько десятков процентов, в результате чего обеспечивается существенное снижение удельного расхода исходных компонентов на синтез единицы прочности получаемого твердого материала. *Влияние фактора введения добавок наномодифицирующего действия следует рассматривать в рамках реализации нанотехнологического принципа «снизу – вверх».*

В современной технологии строительных композитов особое место занимают вопросы и проблемы применения нанодобавок и активизации «механизмов работы» их в процессах структурообразования. Предложения по применению нанодобавок, их классификация исходят именно из возможного их влияния на определенные механизмы формирования состава и структуры строительных композитов. В комплексе этих механизмов: изменение растворимости вяжущих веществ и смещение реакций; химическое взаимодействие с минералами вяжущих с образованием новых труднорастворимых соединений; действие добавок как кристаллических затравок и центров кристаллизации; изменение энергетического состояния поверхности твердой фазы в результате адсорбция молекул ПАВ комплексных нанодобавок на зернах исходных компонентов гидратных новообразований [43]. Учет этих механизмов в теории и практике строительных композитов привел к появлению нескольких основных классов нанодобавок и к перспективе их применения при получении строительных композитов.

3.5. Нанодобавки в системе методов, условий и факторов технологии наномодифицирования структуры строительных композитов

3.5.1. О применении добавок (и нанодобавок) как актуальной научно-инженерной (научно-прикладной) проблеме в современных высоких технологиях строительных композитов

Наступил момент, когда на повестку дня вышли и новые классы добавок к строительным композитам, добавок, затрагивающих более глубокие механизмы структурообразования. Это так называемые нанодобавки или наномодификаторы, применение которых должно быть осознанным, целенаправленным, научно обоснованным, что предопределяет проблему выработки требований к ним как к готовому продукту или же целенаправленно синтезируемому с учетом этих требований продукту.

В области наноразмерного масштаба частиц имеют место качественные эффекты, определяемые зависимостью химических и физических их свойств от соотношения числа атомов в приповерхностных и внутренних объемах частиц. Такие частицы и их ансамбли приобретают иную физико-химическую и механо-химическую активность, в силу чего могут принципиальным образом изменять процессы синтеза, структурообразования, менять термодинамическую и энергетическую обстановку в дисперсной системе, какой является, например бетонная смесь. Эффект от введения наноразмерных частиц выражается и в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела фаз, но и появляется носитель квантово-механических проявлений [54, 109, 138]. Расчеты показывают, что уже при дозировке наноразмерных частиц кремнезема 0,1 % от массы цемента в системе появляется порядка $100\,000\text{ м}^2$ дополнительной, активной площади раздела фаз и 2 МДж избыточной поверхностной энергии; а при дозировке 2 % – в системе реализуется до $2 \cdot 10^6\text{ м}^2$ дополнительной площади раздела фаз, что на порядок превосходит площадь поверхности частиц всех остальных компонентов бетонной смеси, включая цемент. Вследствие этого,

присутствие в системе наноразмерных частиц будет существенным образом менять обстановку формирования системы твердения [108].

В общей постановке задачи выработки системы требований к наноразмерным частицам как модификаторам структуры строительных композитов следует выделять:

1) структурообразующий аспект, отражающий явления и механизмы формирования структуры строительных композитов, объясняющий эффекты модифицирования и определяющий рациональные дозировки;

2) технологический аспект, раскрывающий вопросы совместимости наноразмерных частиц с другими добавками и характеризующий способы введения наномодификаторов в структуру строительных композитов;

3) экономический аспект, отвечающий на вопрос экономической целесообразности применения наноразмерных добавок в категориях «затраты - качество»;

4) экологический аспект, который должен учитывать безопасность производства и применения нанодобавок.

В общем случае структурообразующее участие и модифицирующее влияние наноразмерных модификаторов может быть результатом следующих взаимосвязанных механизмов [219, 108]:

1) механизма, обеспечивающего повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц, уменьшение общей ее пористости, изменение структуры пористости материала – присутствующие в системе наноразмерные частицы способны за счет увеличения объема адсорбционно и хемосорбционно связываемой ими воды уменьшать объем капиллярно-связанной и свободной воды;

2) механизма, связанного с каталитической ролью наноразмерных частиц как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога этого процесса и ускорения его;

3) механизма зонирования структуры твердения наноразмерными частицами (микрообъемы структуры твердения будут оказываться в поле

энергетического, термодинамического влияния отдельных наноразмерных частиц, что может сопровождаться формированием организованной структуры как системы кристаллитов из гидратных фаз);

4) механизма, связанного с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений (такая возможность определяется как субстанциональным признаком – химико-минералогическим составом частиц, так и повышенными значениями удельной площади их поверхности и удельной поверхностной энергией).

Понятно, что мера реализации указанных механизмов наномодифицирования структуры строительных композитов и их эффективность будут определяться видом, характеристиками, дозировкой и способами введения в систему наноразмерных частиц.

Реализация первого механизма определяется следующими, имеющими отношение к характеристикам добавок, взаимосвязанными факторами: размером, морфологией, площадью поверхности, удельной поверхностной энергией наноразмерных частиц, а также их дозировкой. С уменьшением размера наноразмерных частиц будет возрастать их площадь поверхности, удельная поверхностная энергия, отнесенная к массе частиц, что позволит не только заполнить микропоры, но и значительно снизить количество капиллярно-связанной и свободной воды, уплотнив систему. С этой точки зрения наиболее эффективны наномодификаторы различных субстанциональных разновидностей, имеющие размер не более 20 нм, сферического или трубчатого строения, способные не только адсорбционно, но и хемосорбционно связывать воду.

Каталитический механизм реализуется на стадии коллоидации, зародышеобразования и фазообразования, когда наноразмерные частицы выступают в роли кристаллических затравок, центров кристаллизации. Важнейшими факторами реализации данного механизма, зависящих от свойств добавок, являются: субстанция наноразмерных частиц и их размер, которые определяют длительность работы механизма, а также концентрация

наноразмерных частиц в единице объема твердеющей системы. Следует указать, что родственные минералам цементной системы по кристаллохимическому строению наноразмерные частицы малого размера (менее 10 – 20 нм) могут выполнять, роль центров кристаллизации лишь весьма непродолжительное время. Так, в наших исследованиях установлено [9, 11], что присутствие наноразмерных частиц кремнезема диаметром 5 – 20 нм в твердеющей системе наблюдается лишь в начальные сроки твердения (8 – 24 часа); затем они не фиксируются. Это обусловлено их чрезвычайно высокой химической активностью и способностью участвовать в реакциях, вероятно, и по топохимическому механизму. Наноразмерные же частицы химически не активные по отношению к цементным системам, например, углеродные наночастицы сферического и трубчатого строения, наблюдаются в материале продолжительное время.

Механизм зонирования структуры материала определяется главным образом удельной поверхностной энергией наноразмерных частиц, которая, в свою очередь, является функцией размера частиц и удельной площади их поверхности. По расчетам объем пространства, который энергетически зонировует одна наночастица размером 5 – 20 нм, может быть, не только сопоставим с ее собственным объемом, но и превышать его в 2 – 3 раза. С этой точки зрения уменьшение размера наночастиц позволяет не только значительно насыщать энергией микрообъемы материала, но и позволяет снижать дозировку наноразмерных частиц, что благоприятно сказывается на экономической стороне вопроса их применения в технологии строительных композитов [108].

Химический механизм может быть реализован только при условии субстанционального соответствия состава частиц продуктам гидратации минералов исходных компонентов, так как с этим связано непосредственное их участие в химических реакциях образования новой фазы. Именно, исходя из этого, предпочтительным мы считаем, например модифицирование структуры цементного камня наноразмерными частицами гидросиликатов кальция, гидросульфоалюминатов кальция, хризотила, кремнезема и т.п.

При применении наноразмерных частиц в качестве модификаторов структуры строительных композитов следует учитывать возможные негативные последствия и побочные эффекты их влияния на структуру и свойства строительных композитов. Они могут быть следствием неверного выбора субстанции добавок и/или их передозировки. Так, чрезмерно высокая дозировка, например, наноразмерных частиц кремнезема может привести к «отравлению» системы, значительному замедлению процессов гидратации и твердения. Это может объясняться большой реакционноспособной площадью их поверхности, высокой химической активностью, что создает условия для химического связывания воды затворения кремнеземом в малорастворимые кристаллогидраты и, соответственно, в таком случае возможно формирование дефицита воды для процессов гидратации минералов цемента.

Проблемным вопросом применения наноразмерных частиц в технологии строительных композитов является способ их введения в смесь, поскольку равномерно распределить по объему исходной смеси наночастицы, особенно в порошковом виде, является чрезвычайно сложной задачей, в том числе и потому, что, например, в 1 кг наночастиц кремнезема размером 5 – 20 нм число частиц достигает астрономических величин – 10^{19} .

При выборе способа введения следует учитывать два принципиально возможных варианта модифицирования структуры строительных композитов наноразмерными частицами: в первом предварительно синтезируются наноразмерные частицы задаваемых субстанций и размеров и вводятся затем в сырьевую смесь; во втором – в твердеющей системе целенаправленно выращиваются необходимые для модифицирования структуры наноразмерные частицы. Например, второй вариант создает условия для реализации эффекта самоармирования материала нитевидными новообразованиями с формированием микрокомпозиционного материала, «насыщенного» весьма совершенными, стойкими в среде цементного камня и высокопрочными длинномерными кристаллами [106, 107].

В случае же предварительного синтеза наноразмерных частиц, например, в виде порошка, в виде порошка (хризотил, синтезированный гидротермальным способом, углеродные сферы и трубки) для их введения в смесь требуется сначала получить устойчивую слабо концентрированную водную суспензию, возможно с применением ПАВ, а затем эту суспензию вводить в смесь при перемешивании. Такой путь является технологически сложным и требует дополнительного технологического передела. Между тем существует возможность синтеза наноразмерных частиц сразу в виде водно-солевой суспензии – по золь-гель методу [9, 25]. Этот способ получения наноразмерных частиц химическим путем избавлен от вышеуказанного недостатка.

В рамках технологического аспекта применения наноразмерных модификаторов структуры строительных композитов проблемным также является вопрос о совместимости таких добавок с традиционно используемыми. И здесь можно встретится с эффектами «гашения», нейтрализации положительных эффектов от их применения. Впрочем, этот вопрос требует отдельного специального обсуждения.

Обобщая выше сказанное, стоит отметить, что раскрытие процесса эволюции структуры на наномасштабном уровне, управляемое наномодифицирование при структурообразовании материала определяется комплексом средств управления, в составе которых существенную роль играют механизмы, предопределяемые применением наноразмерных добавок.

3.5.2. Классификация и сопоставительная оценка роли нанодобавок в процессах структурообразования и управления свойствами систем твердения композитов

Необходимость поиска все новых добавок обуславливается избирательным характером их модифицирующего эффекта, который зависит не только от химического состава добавок, но и от химического и минералогического состава исходных компонентов вяжущего, тонкости его помола, и т.д. Например, величина модифицирующего эффекта многих добавок, в том числе и

нанодобавок, зависит и от удельного расхода цемента в бетонной смеси, содержания и типа минеральных добавок, водоцементного отношения, режимов тепловой обработки железобетонных конструкций.

Когда в 1985 г В.Б. Ратиновым создавалась классификация добавок для строительных композитов исходя из механизма действия (о ней подробно говорилось выше в главе 3.1.), речь в ней не шла о нанодобавках. Имея в виду, фундаментальную значимость предложенной классификации, сегодня с ней целесообразно и необходимо соотнести новый тип добавок, каковыми являются наноразмерные добавки. При этом наиболее важно охарактеризовать механизм или механизмы их действия, а также эффект от их применения при наномодифицировании строительных композитов.

В таблице 3.7 приведены основные виды нанодобавок, применяемые в производстве строительных композитов на мировом рынке [202, 203, 346, 347], которые реализуют следующие основные механизмы действия при структурообразовании различных систем твердения: непосредственное химическое участие наноразмерных частиц (НРЧ) в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений; каталитическую роль НРЧ как центров кристаллизации (роста новой фазы) и фотокаталитическая роль НРЧ; повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц и изменение структуры пористости материала; зонирование структуры твердения.

Одна из первых коммерческих нанодобавок для бетона была разработана С.А. Ульменом (S.A. Ulmen) и компанией СиТехКогносибл (SciTechCognoscible) [202]. Этот продукт под торговым названием «Гаиа» (Gaia) поступает на рынок в жидком виде, что помогает обеспечить однородное распределение наночастиц SiO_2 в бетоне. Как показали исследования М. Ferrada G. и др. [269, 275, 276, 284], бетонные смеси с данной добавкой демонстрируют превосходную удобоукладываемость без расслоения, потеря осадки конуса составляет не более 25% за полтора часа при температуре окружающего воздуха 20°C.

Таблица 3.7 – Основные виды нанодобавок, применяемых в производстве строительных композитов на мировом рынке

СТ / строительные композиты	Основные используемые нанодобавки	Механизм действия в процессах структурообразования	Эффект применения	Ссылка
ГССТ / Цементные бетоны	SiO ₂	непосредственное химическое участие наноразмерных частиц (НРЧ) в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений, их каталитическая роль как центров кристаллизации	ускорение твердения, повышение прочности	[269, 306] [270]
	Наноглины		повышение долговечности	[310]
	Al ₂ O ₃			
	TiO ₂	фотокаталитическая роль НРЧ	самоочистение поверхности	[271, 290]
	Углеродные нанотрубки	зонирование структуры твердения	улучшение реологии	[305, 336]
	Поликарбоксилат- ные суперпластифи- каторы	повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц и изменение структуры пористости материала	повышение удобоукладываемости	[312, 342, 348]
ГТССТ / Силикатные бетоны	SiO ₂	непосредственное химическое участие НРЧ в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений, их каталитическая роль как центров кристаллизации	повышение прочности	[364]
	CaCO ₃		повышение долговечности	[358]
ТССТ / Керамические покрытия и стекло	SiO ₂	непосредственное химическое участие НРЧ в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений, их каталитическая роль как центров кристаллизации	повышение сроков службы	[349]
	Al ₂ O ₃		термоизоляция	[313]
	TiO ₂	фотокаталитическая роль НРЧ	самоочистение поверхности	[313]
	LaB ₆	зонирование структуры твердения	улучшение механических свойств	[322]
	SnO _x	изменение упаковки системы сложения дисперсных частиц	регулирование светопропускания	[300]

Применение добавки при дозировке 1,3 % (по массе кремнезема в сухом состоянии) обеспечивает повышение прочности бетона на сжатие в возрасте от 7 до 28 суток примерно в два раза [276]. Ранняя прочность бетона с добавкой приблизительно в три раза выше, чем прочность бетона без добавки.

В настоящий момент в промышленных масштабах выпускаются четыре продукта из серии GAIA: GAIA Nanocilice, GAIA Shotcrete для использования в торкрет-бетоне, ASKA – 926, PANGEA для бетонирования нефтяных и газовых скважин, идеально подходящая для такого типа работ на морском дне [202]. Дополнительный потенциал для развития намного более прочных, более жестких и более долговечных конструкционных материалов предоставляют углеродные наночастицы, нанотрубки и нановолокна, которые сегодня производятся в промышленном масштабе большим количеством компаний. Однако, сохраняются, как минимум, две проблемы при их применении: повышенная склонность углеродных материалов к агломерации и, как следствие, трудности равномерного распределения такой добавки по объему композита, а также недостаточно высокое сцепление нанотрубок с исходной матрицей материала, что не позволяет полностью использовать их высокий модуль упругости (в 5 раз выше, чем у стали) и прочность (в 8 раз выше стали) при очень низкой плотности.

При введении нанотрубок с диаметром, близким к толщине слоев C–S–H, в цементную матрицу наблюдается заметное изменение ее свойств, прежде всего, прочности при сжатии и растяжении [321], но это увеличение не столь существенно, если принять во внимание высокую стоимость нанотрубок. Значительно более важным является снижение трещинообразования, особенно в поверхностных слоях высоко функциональных цементных композитов.

Таким образом, на основании имеющихся литературных данных, положительное воздействие нанодобавок на микроструктуру и свойства композиционных материалов может объясняться следующими факторами [275, 276, 308]:

- тонкодисперсные наночастицы увеличивают вязкость жидкой фазы, повышая устойчивость смеси к расслоению и улучшая удобоукладываемость системы;
- наночастицы заполняют пустоты между гранулами исходных компонентов, что приводит к связыванию свободной воды («эффект наполнителя»);
- тонкодисперсные наночастицы выступают в качестве центров кристаллизации в процессах конденсации, ускоряя тем самым процесс гидратации;
- наночастицы оказывают благоприятное воздействие на формирование мелких кристаллов (таких как $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и AFm) и малых однородных групп C–S–H;
- наночастицы SiO_2 принимают участие в пуццолановых реакциях, что приводит к связыванию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и формированию «дополнительного» количества C–S–H;
- остановка образования трещин (диссипация энергии разлома) и эффект взаимного связывания между плоскостями скольжения, обеспечиваемые наночастицами, повышают твердость, сопротивление сдвигу и прочность на изгиб строительных композиционных материалов.

3.5.3. Разработка (синтез, экспериментальные исследования) эффективных наномодификаторов для управления структурообразованием систем твердения композитов

Как обсуждалось выше одним из современных направлений получения высокотехнологичных строительных композитов является модифицирование их структуры наночастицами (НЧ) различного состава и морфологии [9, 25, 102, 107, 110, 121, 122, 123, 139, 141, 151, 163, 186, 207, 275, 278, 290, 310 – 312, 315, 316, 321 – 324]. Нанодисперсные модификаторы (НМ), как правило, должны быть специально синтезированы и обладать комплексом свойств: устойчивостью во времени, сходной с синтезируемой системой твердения кристаллохимической

структурой, близостью размера её частиц к таковым для исходных частиц системы твердения и гелевых пор, эффективностью применения и т.д. Выше были сформулированы основные требования (структурообразующий, технологический, экономический и экологический аспекты) к НЧ, как модификаторам структуры систем твердения.

В химической технологии конденсации веществ из гомогенных систем различают три определяющих метода синтеза и зародышеобразования твердых частиц (в том числе, наночастиц): метод осаждения из жидкой (как правило, водной) фазы, основанный на использовании различных химических реакций взаимодействия двух или более веществ, приводящих к образованию новой фазы; метод, основанный на организации высокотемпературных реакций взаимодействия двух или более веществ, приводящих к образованию нерастворимого продукта; метод конденсации из газовой фазы, когда в результате окислительно-восстановительных реакций или реакций гидролиза, протекающих в газовой фазе, выделяется твердая фаза.

Детальный теоретический анализ вопросов эволюции твердого состояния вещества на наноуровне рассмотрен нами в работе [20]. В диссертационной работе изначально были проведены экспериментальные исследования процесса фазообразования нескольких наноразмерных систем (таблица 3.8 и 3.9), которые могут использоваться как эффективные наномодификаторы для строительных композитов.

Наноразмерные системы синтезировали золь-гель методом по методике, описанной нами в работах [24, 25]. Золь-гель-процесс – удобный метод получения наноматериалов через рост металло-оксополимеров в растворах, он основан на неорганических реакциях полимеризации [242]. Анализ экспериментальных данных показал, что наиболее практичной наноразмерной добавкой для строительных композитов, и в частности, для гидратационно-синтезных и гидротермально-синтезных систем твердения является система $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. И не случайно, что именно этой добавке, уделяется особое внимание исследователей по всему миру [25, 261, 275, 276, 298, 299, 315, 329 – 331, 335, 360, 361].

Таблица 3.8 – Золь-гель метод синтеза и характеристика наноразмерных модификаторов [12]

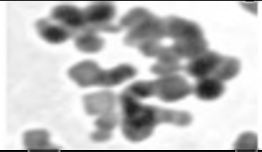
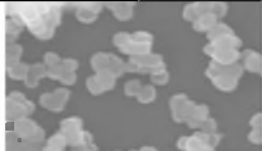


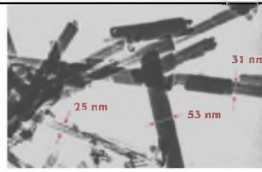
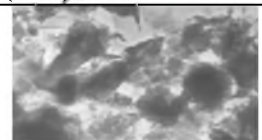
Номер системы	Прекурсоры		Параметры синтеза				Средний размер частиц, нм	Методы исследования (лазерная дифракция, РФА, ПЭМ) и микрофотографии систем
	Химический состав	Концентрация моль/л, %	Температура, °С	Время, мин	рН по окончании синтеза	Начало агломерации, сут.		
Система SiO₂·nH₂O								
1 1	Na ₂ SiO ₃ · 5 H ₂ O	1,0 M	25	65	11	16	5	
	HCl	0,1 M						
Система AlOOH								
2 2	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,1 M	25	60	12	5	15	
	NH ₄ OH	2 %						
	HNO ₃	4 %						
Система FeOOH								
3 3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,1 M	25	60	4	5	5	
	NH ₄ OH	0,1 M						
	HNO ₃	4 %						
Цеолит типа NaX								
4	Na ₂ SiO ₃ · 5 H ₂ O	0,1 M	25	25	9	3	5	
	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,1 M						
	NaOH	0,1 M						

Таблица 3.9 – Гидротермальный метод синтеза и характеристика наноразмерных модификаторов

Номер системы	Прекурсоры		Параметры синтеза			Средний размер частиц, нм	Методы исследования (лазерная дифракция, РФА, ПЭМ) и микрофотографии систем
	Химический состав	Концентрация масс, %	Температура, °С	Давление, МПа	Время, сут.		
Нанотрубки хризотила [Mg₃Si₂O₅(OH)₄]							
5	Mg(OH) ₂ , SiO ₂ , MgO MgO : SiO ₂ = 1:3 NaOH	3 6 2 1,5	400	100	2	∅ = 25– 50нм, l = 100– 700нм	
Монтмориллонит синтетический (Na, Ca)_{0.3}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O							
6	Mg(OH) ₂ , CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , NaOH	7 0,5 5 2,5	350	70	3	∅ = 5 – 10 нм	

Объясняется это тем, что синтезируемые добавки на основе SiO_2 , имея сходную с гидросиликатами кальция кристаллохимическую природу, могут являться центрами кристаллизации гидросиликатных фаз цементного камня, а также встраиваться в структуру цементного камня [25]. Однако, применение НЧ на основе SiO_2 может быть технологически затруднено: с одной стороны при синтезе система $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ склонна к агломерации [9], при этом размер частиц быстро увеличивается; с другой стороны очень сложно распределить НМ по всему объему материала, т.к. он вводится в количестве десятых и сотых долей процента по отношению к массе цемента.

Данные проблемы можно решить в том случае, если НЧ SiO_2 получать в водной среде, которая является водой затворения. При этом использовать суперпластификатор, который при вводе в комплексную добавку, будет выполнять двойную функцию: во-первых, стабилизирует рост коллоидных агрегатов кремнезема, а во-вторых, в дальнейшем решает технологическую проблему равномерного распределения комплексной добавки в цементной системе при модифицировании.

В данной диссертационной работе сначала была разработана методика синтеза по золь-гель методу и проведено детальное исследование физико-химических свойств наноразмерной добавки на основе индивидуальных оксидов кремния [24]. При этом показано, что полученные системы характеризуются размерами коллоидных комплексов от 10 до 100 нм (рис. 3.3). Количественная оценка содержания SiO_2 и H_2O в образцах показала, что состав систем отвечает формуле $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (по данным рентгенофлуоресцентного анализа) и $\text{SiO}_2 \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$ (по данным дифференциально-термического анализа). Методом ИК-спектроскопии был подтвержден качественный состав полученных систем (рис. 3.4). Исследования стабильности систем во времени (методом просвечивающейся микроскопии) показали, что системы подвержены агломерации и не устойчивы во времени (рис. 3.5).

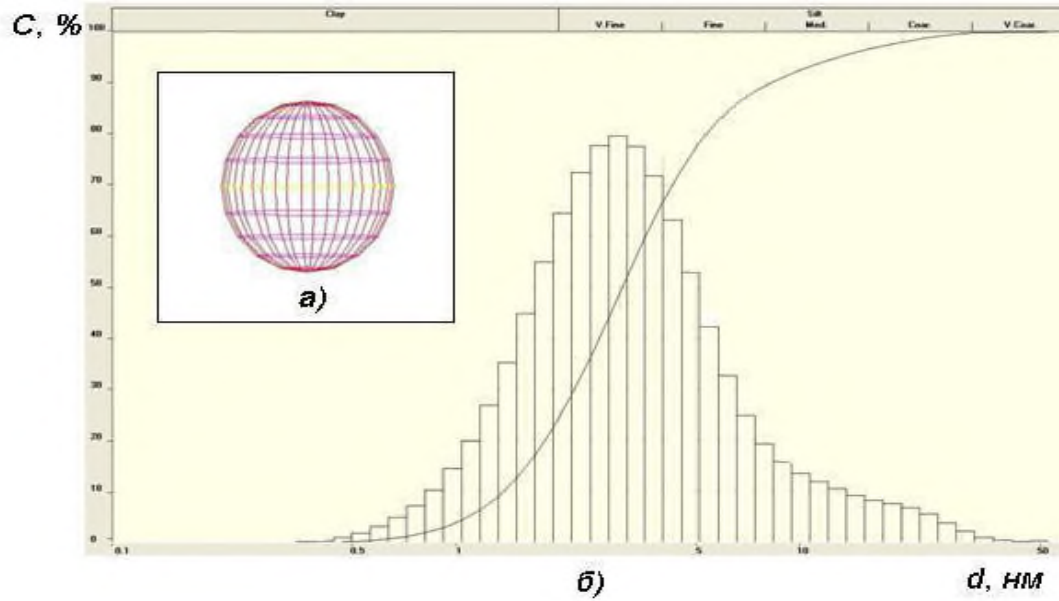


Рисунок 3.3 – Данные исследования системы $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ методом лазерной дифракции через сутки после синтеза. а) модель формы частиц гидрозоля кремния; б) график распределения размера частиц в объеме системы

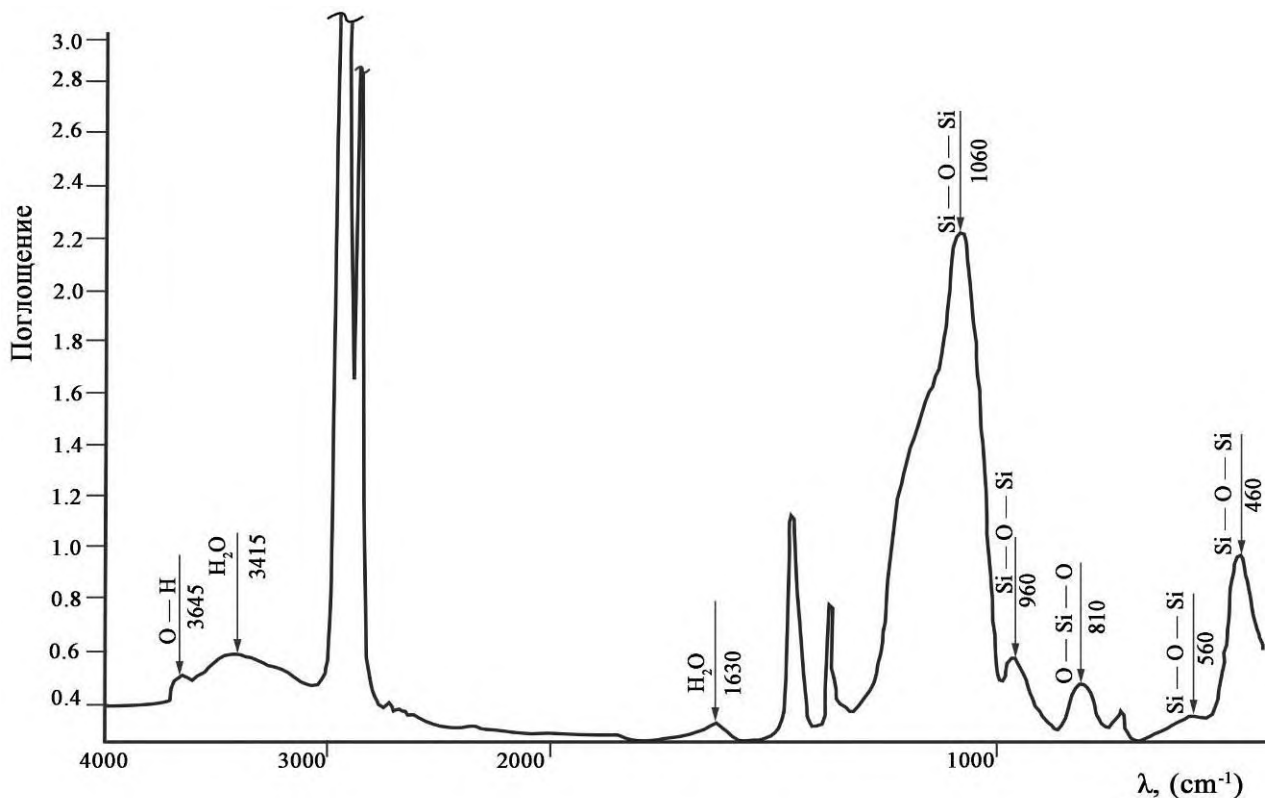


Рисунок 3.4 – ИК-спектр системы $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, через 7 суток от начала синтеза

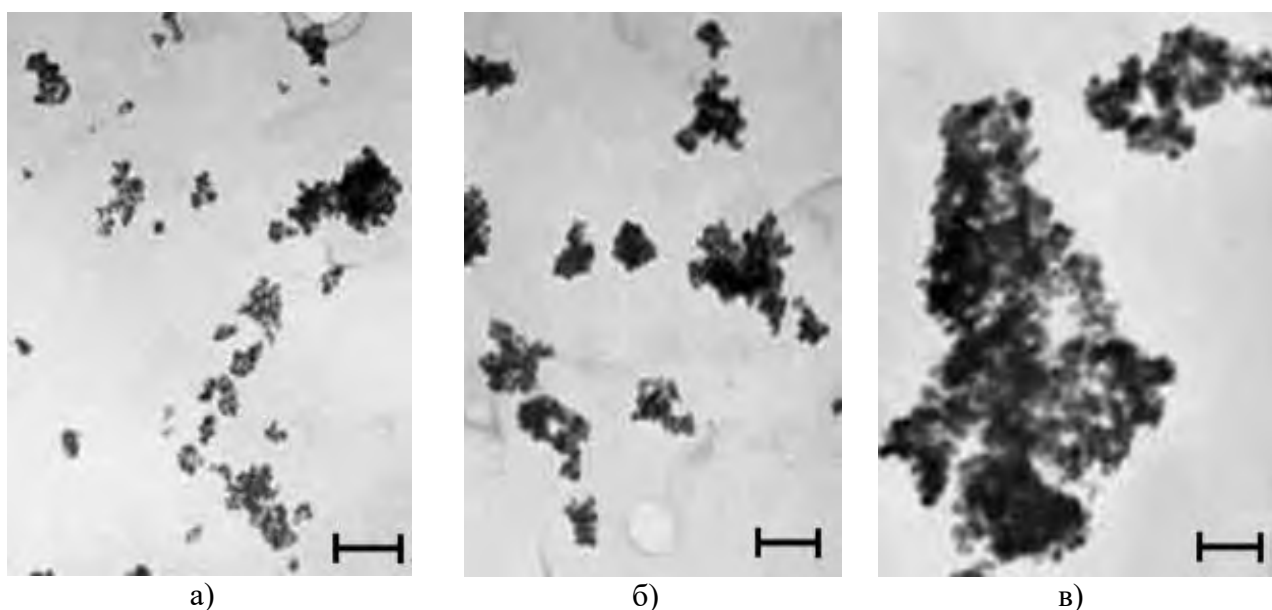


Рисунок 3.5 – ПЭМ-изображения систем $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: а) 1 сут; б) 3 сут; в) 7 сут. Размер метки 50нм

Затем для улучшения физико-химических и технических характеристик разработана методика синтеза комплексной добавки на основе наноразмерных частиц SiO_2 (КНД), стабилизированных различными суперпластификаторами и подана заявка на патент [18], а также предложена эволюционная модель образования частиц в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

КНД получали методом обратного титрования исходного раствора силиката натрия соляной (система 1 – 3) или уксусной кислотой (система 4). Концентрация SiO_2 во всех синтезированных системах составляла 0,01 моль/л. При постоянном перемешивании коллоидные агрегаты SiO_2 стабилизировали раствором суперпластификатора (система 1 - Glenium[®] ACE 30 (FM); система 2 - Sikament – FF; системы 3 и 4 - Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE). Содержание пластификатора составляло 0,2; 0,4; 0,8 % от объема раствора. Золь синтезировали при постоянной температуре 25 °С, время синтеза варьировалось от 25 до 40 минут (более подробно методика изложена в работе [25]). Скорость роста коллоидных агрегатов и морфологию НМ, исследовали методами лазерной дифракции, динамического светорассеяния и ПЭМ при постоянном термостатировании в течение 7 суток; идентификацию полученных систем проводили методами РФА и ИКС.

Исследования показали, что растворы комплексных добавок всех составов устойчивы в течение 7 сут. Все добавки являются рентгеноаморфными (по данным РФА), при этом на рентгенограммах фиксируются области ближнего порядка размером ~ 1 нм, которые в дальнейшем могут играть роль зародышей в ходе последующей кристаллизации (рис. 3.6).

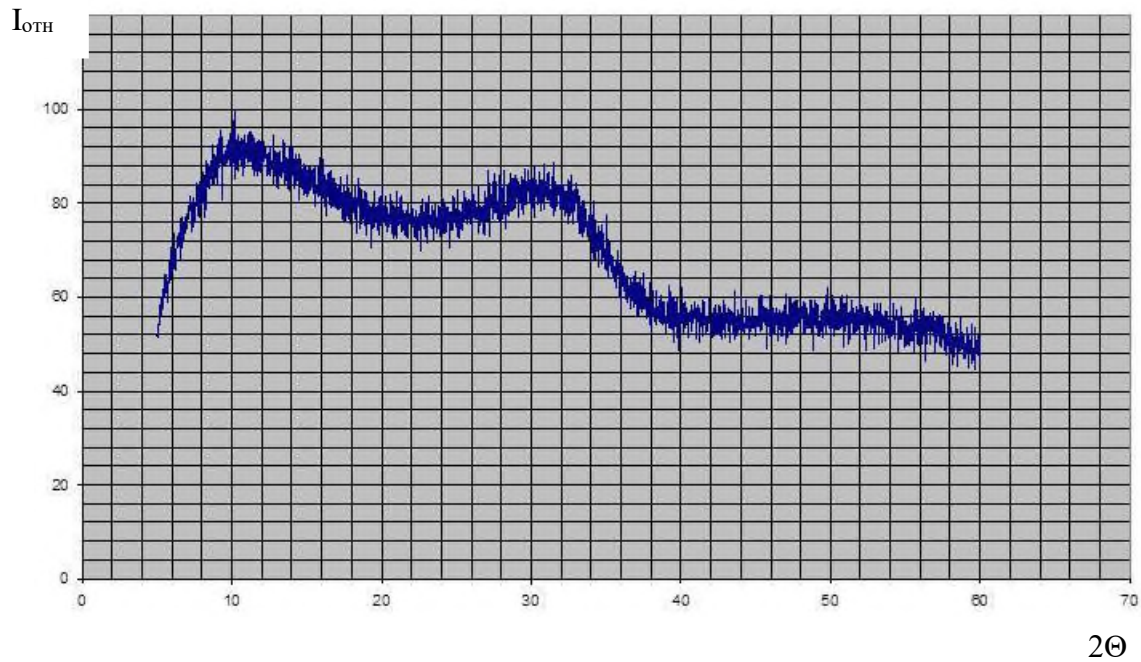


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма комплексной добавки SiO_2 – суперпластификатор Sika[®]Visco[®]Crete[®] 20HE (HCl, $\omega_{СП} = 0,2\%$)

Методом лазерной дифракции определена сферическая форма частиц во всех исследуемых системах (рисунок 3.4, а), что явилось подтверждением более ранних указаний [241] о наличии в кремниевой кислоте четырёх равноправных функциональных силанольных групп. Результаты исследований по определению размера частиц, выполненные методами лазерной дифракции (рисунок 3.7, б, в) и динамического светорассеяния хорошо коррелируют между собой.

Размер и содержание в растворе коллоидных агрегатов зависят от вида суперпластификатора, вводимого для стабилизации системы. Исследования полученных систем методом динамического светорассеяния показали, что в ходе индукционного периода (12 часов) происходит формирование зародышей с

размером 1 – 2 нм в количестве 15 – 20 % от общей массы исходного вещества [25]. Ранее нами [5 – 8] установлено, что в разбавленных растворах кремниевой кислоты 0,5 – 1,5 г/л SiO_2 (при невысоких величинах пересыщений) на начальной стадии процесса наблюдается резкое уменьшение концентрации активных форм (порядка 15 – 20 % от общего содержания) и увеличение рН.

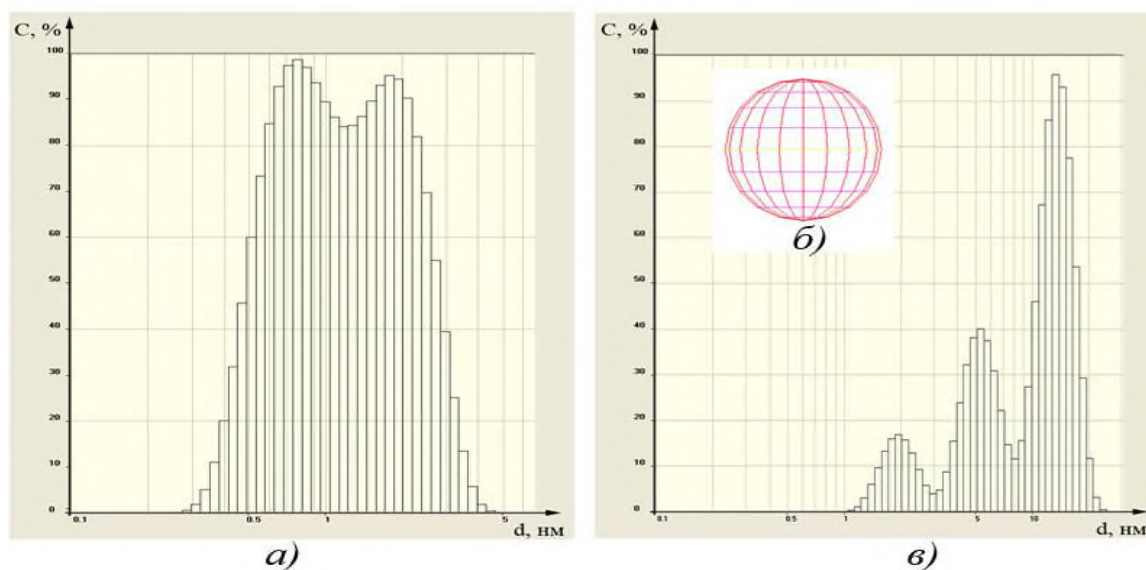


Рисунок 3.7 – Данные исследования системы 3 методом лазерной дифракции. Модель формы частиц гидрозоля кремния (а); график распределения размера частиц гидрозоля кремния в объеме системы через 12 часов (б) и через 7 суток (в) [25].

Это может быть связано с гомогенной поликонденсацией, приводящей к образованию низкомолекулярных полимерных форм. Далее в течении 7 дней происходит рост частиц. Установлено, что для системы 1, 3 и 4 оптимальная концентрация суперпластификатора, стабилизирующая рост частиц SiO_2 составляет 0,2 %. При этом для систем 3 и 4 размер частиц растет незначительно и минимален в пределах обеих систем (8 нм), что подтверждается данными ПЭМ (рисунок 3.8).

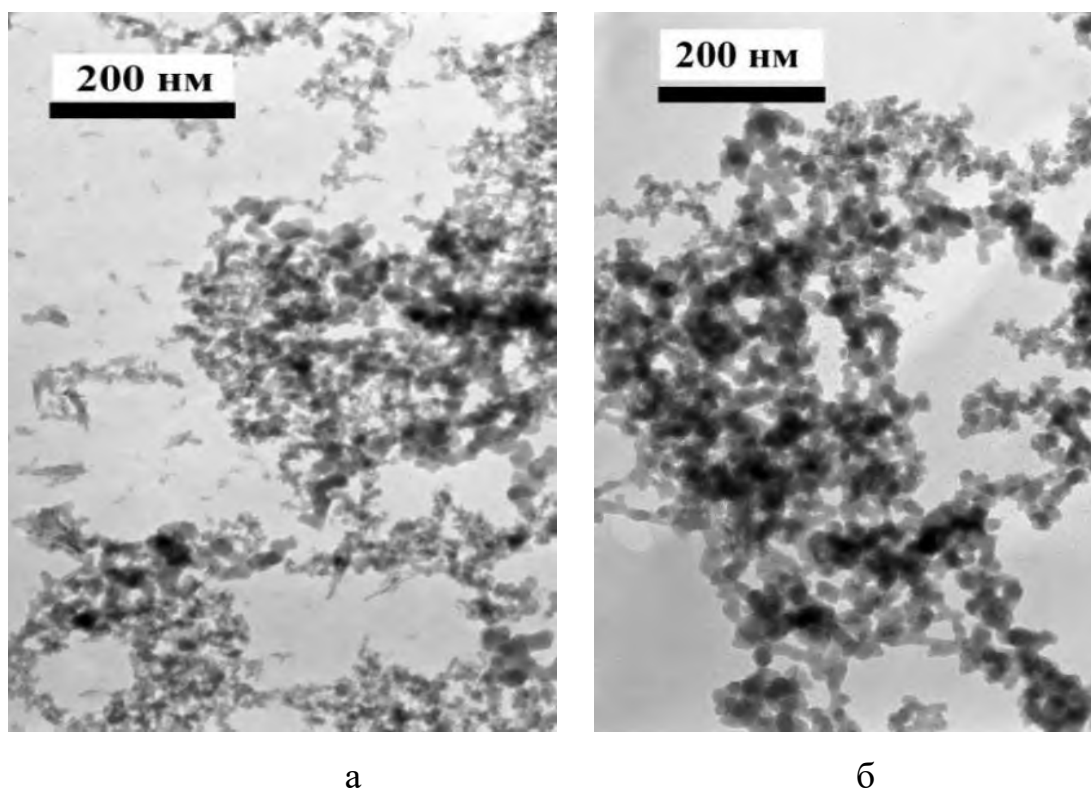


Рисунок 3.8 – ПЭМ-изображения образцов системы 3 (а) и 4 (б) через 7 суток от начала синтеза. Размер метки: 200 нм [25].

Через 30 суток система 1 переходит в гелеобразное состояние, размер частиц составляет более 50 нм. В системах 3 и 4 наблюдается легкая опалесценция, размер частиц увеличивается до 20 – 25 нм. Стоит отметить, что различные исходные прекурсоры для системы 3 и 4 (кислоты HCl и CH₃COOH, соответственно) существенным образом не влияют на размер коллоидных агрегатов.

Для системы 2 оптимальная концентрация СП составляет 0,8 %, однако даже при этой концентрации заметен быстрый рост частиц от 3,6 нм в 1 сутки до 20,6 нм к 7 суткам. Через 30 суток система представляет собой гель с размером частиц 100 – 150 нм.

Вероятно, такое различие в росте частиц SiO₂, связано с типом вводимого суперпластификатора, т.к. для систем 1, 3 и 4 это водный раствор модифицированных поликарбоксилатных эфиров, с ажурной структурой полимерной цепи, обладающей неионногенными свойствами боковой цепи

сложноэфирной группы и слабыми анион активными группами – COONa (при низких значениях pH). Для системы 2 СП меламинасульфонат обладает жесткой стерической структурой с азотсодержащим гетероциклом и с анионактивной группой – $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ в боковой цепи.

По данным ИКС (рисунок 3.9) идентифицируется наличие SiO_2 во всех исследованных системах, при этом можно выделить для связи Si-O-Si полосы поглощения 1060 , 810 , 460 см^{-1} (сильные) и 560 см^{-1} (слабая), которые характеризуют валентные колебания, что согласуется с данными в работе [127].

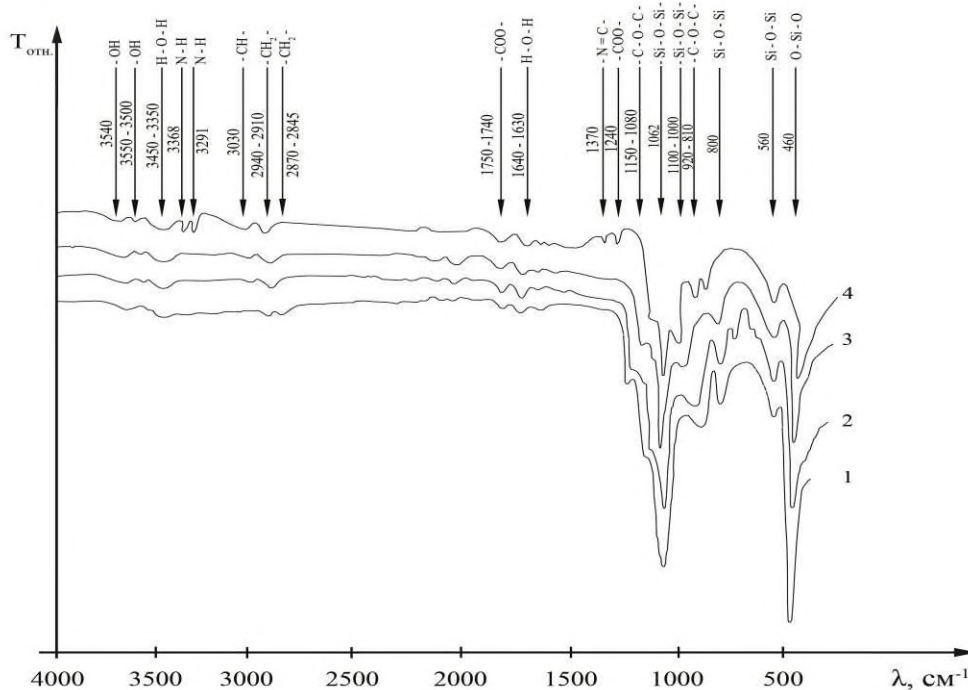


Рисунок 3.9 – ИК-спектр различных систем $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, стабилизированных суперпластификатором через 7 суток от начала синтеза. 1 – система 3 СП Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE (HCl); 2 – система 4 СП Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE (CH_3COOH); 3 – система 1 СП Glenium[®] ACE 30 (FM); 4 – система 2 СП Sikament – FF.

Сферическая форма полученных нами наночастиц (рис. 3.7, а) позволяет отнести синтезированные системы к островным силикатам, для водородных форм которых характерно наличие катионной OH-группы (полоса 3640 см^{-1}) [2, 127]. Во всех ИК-спектрах присутствует также широкая полоса поглощения в области $3450-3350$ см^{-1} и полоса поглощения $1630-1640$ см^{-1} , которые соответствуют

валентным ν - и деформационным δ -колебаниям адсорбированных молекул воды [2, 24]. Для системы 1, 3 и 4 фиксируются слабые полосы поглощения характерные для поликарбоксилатных эфиров: полоса поглощения 1740 см^{-1} и 1240 см^{-1} в спектре соответствует колебанию групп $\text{C} = \text{O}$, $-\text{C} - \text{O}$ – характерных для сложных эфиров [146]. Полосы поглощений в областях $2870\text{--}2845$ и $2940\text{--}2910 \text{ см}^{-1}$ показывают валентные колебания групп $-\text{CH}_2$. Для системы 2 фиксируются полосы поглощения 1370 см^{-1} характерные для связи $\text{N} = \text{C}$ в ароматических гетероциклах; 3368 и 3291 см^{-1} соответствующие связи $\text{N} - \text{H}$ [182]; а также полосы при 1750 и 1240 см^{-1} характерные для сложноэфирной группы. Наличие вышеуказанных полос поглощения позволяет идентифицировать СП меламинасульфонат. Стоит заметить, что полосы поглощения в ИК-спектрах во всех образцах немного смещены по сравнению с спектрами индивидуальных веществ, что говорит о взаимном влиянии структурных групп неорганической и органической составляющей добавки.

Таким образом, предлагаемая методика синтеза позволяет получать оптимальный размер частиц ($7 - 10 \text{ нм}$) в системах 3 и 4, синтезированных с добавлением суперпластификатора Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE, которые являются устойчивыми в течение 7 суток.

Формирование наночастиц с контролируемыми свойствами осложняется недостаточной изученностью процессов зарождения и роста частиц различной химической природы, их структурирования на отдельных стадиях образования. Обобщая известные работы различных авторов, а также результаты наших экспериментальных исследований, в [12, 24] предложена модель зарождения и роста частиц на наномасштабном уровне, которая применительно к системе $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ представлена на рисунке 3.10 и изложена более подробно в работе [25].

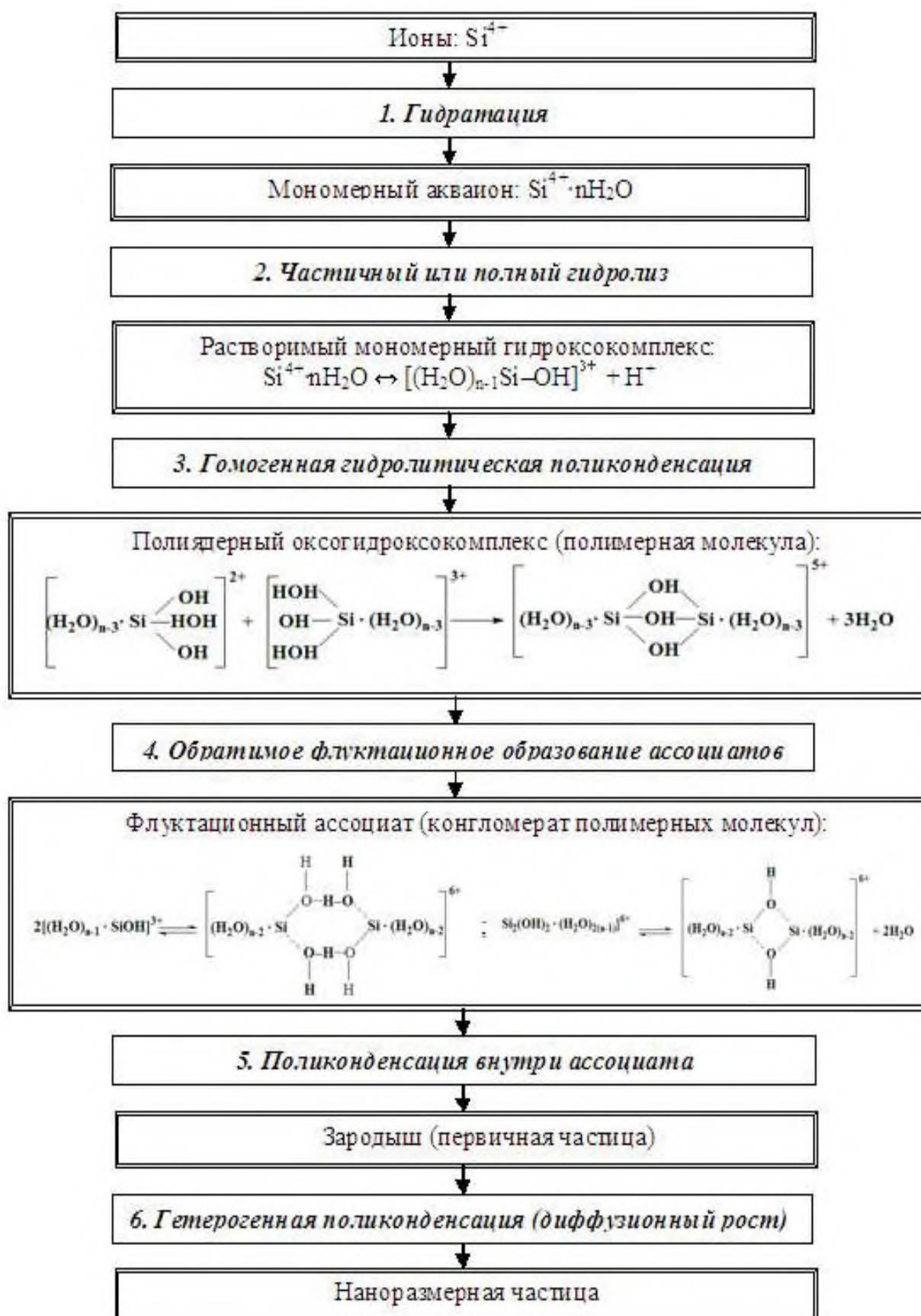


Рисунок 3.10 – Эволюционная модель образования частиц гидратированных оксидов на наномасштабном уровне в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [25].

Выводы по главе 3.

1. Теоретически рассмотрен и в отношении типичных систем твердения идентифицирован эволюционный маршрут образования твердого состояния вещества, как основа решения задачи целенаправленного синтеза современных высокотехнологичных строительных композитов с учетом нанохимического подхода. Показано, что центральным процессом в эволюционном маршруте обретения твердого состояния является управляемая конденсация вещества, осуществляемая на основе нанотехнологического принципа «снизу – вверх» при опосредованной роли нанотехнологического принципа «сверху – вниз».

2. На основе общепринятых механо-физико-химических описаний процессов конденсации вещества и формирования новой фазы предложены формализации и возможное моделирование процессов наномодифицирования структур строительных композитов на определяющих стадиях эволюционного маршрута формирования твердого состояния (зарождения фазы, роста частиц, агломерации, самопроизвольного превращения). Начальные мотивы формализации и моделирования исходят из обоснования средств управления кинетикой процесса. При этом формулируется понятие арсенал «нано», который включает суммарно основные принципы, методы управления и условия наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов.

3. Выделена особая значимость применения нанодобавок в современных высоких технологиях строительных композитов. В связи с этим дана их классификация, рассмотрена сопоставительная роль нанодобавок в процессах структурообразования и в их влиянии на свойства систем твердения композитов.

4. Обращается внимание на проблему выбора наиболее эффективных наноразмерных добавок родственных по кристаллохимическому строению компонентам системы твердения строительных композитов.

5. Впервые разработана методика золь-гель синтеза комплексной наноразмерной добавки на основе SiO_2 , и получения эффективного наномодификатора для управления структурообразованием систем твердения композитов.

ГЛАВА 4. Методология и основные методические вопросы экспериментальных исследований технологии наномодифицирования систем твердения

В данной главе сформулированы методологические положения постановки исследований, отвечающие сущности комплексного, системного, структурного, научно-обоснованного подходов. Характеризуются объекты экспериментальных исследований - гидратационно-синтезная, гидротермально-синтезная, термально-синтезная системы твердения. Выделяются рецептурно-технологические условия реализации и факторное пространство постановки экспериментальных исследований. Обоснованы инструментальные методы идентификации состава, структуры и свойств изучаемых объектов (систем твердения); принимаются методы оценки достоверности результатов исследований.

4.1. Методологические положения постановки исследований

В рамках принятого в работе комплексного подхода представлений принимается, что регулирование процессов структурообразования и показателей строительно-технических свойств систем твердения при их наномодифицировании осуществляется согласно нанотехнологическим принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх» посредством варьирования параметров состава и структуры системы твердения (СТ), а так же количеством и составом вводимых наномодификаторов.

В соответствии с этим при постановке экспериментальных исследований имеется возможность управления эволюционным маршрутом формирования твердой фазы в системе твердения, который соотносится с действием принципа «снизу – вверх» для всех видов систем твердения – гидратационно-синтезных, гидротермально-синтезных и термально-синтезных, принимаемых в работе в качестве объектов исследований. Отличия, определяемые особенностями состава и строения конкретной системы твердения, касаются лишь выбора факторного

пространства экспериментальных исследований по параметрам состава и количества наномодифицирующих добавок.

Системный подход при формировании факторного пространства исследований обеспечивается выбором типичных систем твердения гидратационно-синтезных, гидротермально-синтезных и термально-синтезных. Регулированием критерияльно значимых характеристик твердой фазы (степени гидратации или степени образования новой фазы, фазовым составом продуктов твердения, прочностными характеристиками) осуществляется через варьирование в экспериментах соотношения компонентов системы твердения и наномодификаторов, их химико-минералогического состава; параметров процессов структурообразования и твердения. К технологическим средствам регулирования при этом относятся: а) расход, вид и состав вяжущего (матричного материала), б) исходное содержание жидкости (воды затворения) в сырьевой смеси, в) дозировку и вид химических нанодобавок (или нанодобавок и суперпластификатора).

В итоге, в соответствии со структурным подходом (формула 4С – состав, структура, состояние, свойства [240]) принимается, что возможности управления процессами структурообразования при твердении и проявление свойств системы твердения при его изменении заключены в разработке способов ее модифицирования на основе системной взаимосвязи нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

Научно-обоснованный подход позволяет в работе за основу исследований принять принцип фундаментальности и раскрыть сущностную причинно-следственную связь между составом – структурой – состоянием – свойствами системы твердения, и для этого в исследованиях эволюционного маршрута принимаются основные положения физикохимии дисперсных систем и химии твердого состояния, химической термодинамики и кинетики. Для оценки физико-механических свойств систем твердения принимались фундаментальные положения механики свойств в связи со структурой (например, теория мелкого зерна Холла – Петча).

При реализации сущностного подхода для осуществления экспериментальных исследований, как уже указывалось, принимали типичные системы гидратационно-синтезного, гидротермально-синтезного и термально-синтезного типа твердения. Соответственно этому исследования проводились последовательно, когда эксперименты осуществлялись по трем блокам.

В первом блоке исследований рассматривались гидратационно-синтезные системы твердения: мономинеральные (состоящие из одного компонента, например, известь, гипс, магнезиальные вяжущие) и полиминеральные (состоящие из двух и более компонентов, например, портландцементы, пуццолановые, шлаковые, глинозёмистые цементы и др.). В данной работе в качестве мономинеральной СТ исследованы вопросы получения портландитовой системы твердения на основе извести. В качестве полиминеральной СТ исследованы наномодифицированные цементные системы (цементного бетона).

Эксперименты второго блока исследований, связаны с получением гидротермально-синтезных систем твердения на примере силикатных систем.

Эксперименты третьего блока исследований рассматривали термально-синтезные системы твердения на примере нанокерамических композиций на основе диоксида циркония (конструкционная керамика функционального назначения). Стоит отметить, общие методические положения, касающиеся того, что при получении *нацело структурированных систем твердения* и композитов наноструктурированных на их основе, необходимо воспользоваться интеграцией нескольких нанотехнологий при создании материала.

В методологии постановки исследования центральное место отводится системно-структурному подходу. Принимается, что управление структурообразованием является технологическим средством управления качеством получаемого композиционного материала. Результат управляющих воздействий на технологические процессы, осуществляемых с целью получения материала с необходимым набором свойств, характеризуется также с использованием показателей состава, структуры и состояния.

В работе для системного отражения особенностей состава, структуры и

состояния материала реализовано комплексное применение методов идентификации структуры при ее качественном и количественном описании. Использовалась совокупность современных физико-химических методов исследования: лазерная дифракция; фотоэлектронная спектроскопия, в частности метод динамического светорассеяния; просвечивающая электронная микроскопия; дифференциально-термический анализ; ИК – спектроскопия; рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализ; сканирующая электронная микроскопия и др.

При формировании данных в задачах конструирования наномодифицированных структур систем твердения в работе осуществлялась математическая интерпретация экспериментальных результатов методом регрессионного анализа. Для получения зависимостей между факторными и результативными признаками конкретного объекта исследований рассматривались различные виды аппроксимирующих кривых, и в качестве окончательных принимались функции, коэффициент достоверности аппроксимации для которых составлял не менее 0,85.

Данный подход использован в отношении экспериментально-статистических зависимостей, отражающих основные количественные показатели изученных гетерогенных кинетических процессов структурообразования (конденсации, гидратации, кристаллизации, спекания) при получении твердого состояния материала.

Развитие процесса гидратации и твердения цемента количественно оценивается показателем степени гидратации C_2 (C_3S), при этом гидратация подчиняется закономерностям химической кинетики гетерогенного процесса, проходящего с участием поверхности – её удельной площади S_{y0} и удельной физико-химической активности g_{y0} (в расчете на единицу массы цемента).

Показатель степени гидратации цемента рассчитывали по формуле [351]

$$C_r(C_3S) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

I_{mod} – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) образцов разного состава по видам добавки, температурным условиям и срокам гидратации цемента;

I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) исходного цемента.

Динамика степени гидратации цемента, её скорость ($dC_2/d\tau$) связана с величиной эффективной энергии активации E_a гетерогенного процесса, с соотношением кинетической и диффузионной его составляющих, отражаемым температурным коэффициентом скорости реакции $\alpha(T)$.

Показатели констант скорости реакций и эффективной энергии активации реакции гидратации цемента рассчитывались из зависимости скорости реакции от времени её протекания, с учетом формально – кинетического уравнения [191, 223]:

$$v = (k\tau)^n \quad (4.2)$$

$$C_2 = (k\tau)^n, \quad (4.3)$$

где C_2 – степень гидратации цемента в г/г к моменту времени τ в часах; k – константа скорости гидратации; n – показатель степени кинетического уравнения.

Опираясь на уравнение (4.3), для всех указанных условий получали изотермы степени гидратации цемента и на их основе вычисляли n_{cp} . С учетом этой величины из логарифмического уравнения

$$\ln(C_2) = n_{\text{cp}} \cdot \ln(k_{\text{cp}}) + n_{\text{cp}} \cdot \ln(\tau) \quad (4.4)$$

определяли $\ln(K_{\text{cp}})$ для каждой из температур и далее рассматривали аррениусовскую зависимость $\ln K_{\text{cp}} = f(1/T)$, по которой расчетом находили *эффективную энергию активации (ЭЭА)* как показателя, характеризующего энергетику развития процесса гидратации в условиях применения добавок наномодификаторов при структурообразовании данной систем твердения.

Кинетическая составляющая процесса гидратации характеризует скорость протекания собственно химической реакции взаимодействия клинкерных минералов цемента с водой. Диффузионная составляющая процесса гидратации характеризует скорость транспортировки (поставки) участников химической реакции в зону протекания реакции. Для получения вывода о лимитирующих кинетической или диффузионной составляющих процесса гидратации цемента определяли температурные коэффициенты её скорости.

Показатель температурного коэффициента реакции вычисляли по формуле 4.5 [249] в соответствии с правилом Вант-Гоффа, при использовании полученных для разных составов кинетических зависимостей степени гидратации цемента от температуры.

$$\alpha(T) = \frac{\nu(T+10)}{\nu(T)}, \quad (4.5)$$

$\alpha(T)$ – температурный коэффициент; $\nu(T+10)$, $\nu(T)$ – соответственно скорости процесса при температуре, отличающейся на 10 °С.

Степень завершенности структурообразования силикатных автоклавных материалов может быть оценена через отношение параметров состояния структуры, фиксируемых при принятых i -ых технологических условиях, к предельному состоянию (с максимально возможным содержанием новообразований C_n при минимальной их основности $K_{осн.цв}$, удельной поверхности $S_{цв}$ и удельной активности поверхности или теплоте смачивания $q_{цв}$), принципиально достижимому при данной технологии [217].

Показатель степени завершенности структурообразования $K_{зс}$ можно для всего диапазона технологических условий нормировать в интервале значений от 0 до 1, а в этом случае он может быть вычислен по формуле [219]:

$$K_{зс} = \frac{1}{\left[\frac{S_{цв}}{C_n} \cdot q_{цв} \cdot K_{осн.цв} \right]_i} : \frac{1}{\left[\frac{S_{цв}}{C_n} \cdot q_{цв} \cdot K_{осн.цв} \right]_{пред}}. \quad (4.6)$$

Предложенная методика оценки степени завершенности процесса гидротермального синтеза цементирующего вещества позволяет представлять в виде единого показателя систему основных характеристик его состава, структуры и состояния. С учетом конкретных технологических режимов получения силикатного автоклавного материала (качества сырья, состава сырьевой смеси, степени измельчения компонентов, величины В/Т, вида и количества добавок, температуры и продолжительности гидротермальной обработки и других) следует говорить об определенном «потенциале» или «пределе» формирования цементирующего вещества по его содержанию, минералогическому составу, морфологии, дисперсности. При неполной реализации этого потенциала полученный материал будет характеризоваться соответствующей степенью незавершенности (завершенности) процесса структурообразования, чем и будет обусловлен соответствующий уровень качества материала по его строительно-техническим свойствам.

Для определения качественного и количественного состава наноразмерных прекурсоров в системе $ZrO_2 - In_2O_3$, полученных гидротермальным синтезом, на основании рентгенодифрактометрических исследований рассчитывали показатели содержания кубической (X_{t+c}) и моноклинной модификаций диоксида циркония в данной системе по формуле, предложенной в работе [328]:

$$X_{t+c} = [I(111)_{t+c} / (I(111)_m + I(111)_{t+c} + I(11\bar{1})_m)] \cdot 100 \% , \quad (4.7)$$

где $I(111)_{t+c}$ – интенсивность рентгенографических максимумов тетрагональной и кубической модификаций диоксида циркония; $I(111)_m$, $I(11\bar{1})_m$ – интенсивность рентгенографических максимумов моноклинной модификации диоксида циркония.

При получении нанокерамических композиций в системе $ZrO_2 - In_2O_3$, исследовали влияние условий спекания (температуры и продолжительности) на параметры спекания (линейную усадку, изменение плотности, кажущуюся пористость).

Показатель кажущейся пористости (П) образцов, рассчитывали по формуле:

$$P = [(\rho_m - \rho_{\text{эксн.}})/\rho_m] \cdot 100 \% \quad (4.8),$$

где ρ_m – теоретическая плотность, г/см³ [195]; $\rho_{\text{эксн.}}$ – экспериментальная плотность, г/см³ (рассчитанная по экспериментальным данным).

Для обеспечения статистической достоверности результатов физико-химических испытаний количество образцов в сериях составляло от 9 до 12. Определено, что внутрисерийный коэффициент изменчивости результатов оценки показателей не превышал 7 – 10 %.

4.2 Методические условия реализации экспериментальных исследований

4.2.1. Характеристика объектов экспериментальных исследований: гидратационно-синтезные, гидротермально-синтезные, термально-синтезные системы твердения.

Гидратационно-синтезные мономинеральные системы твердения

Золь-гель технология получения индивидуальных нано-, микроразмерных кристаллов портландита с управляемой мерой неравновесности была выполнена в работах [220, 231, 232, 238, 239]. Разработке вопросов золь-гель технологии получения нано-, микродисперсных кристаллов портландита предшествовал кинетический анализ системы «негашеная известь – вода» с целью оценки особенностей процесса гидратации.

Практически все вяжущие вещества моно- и полиминерального состава с точки зрения развития их гидратации подчиняются закономерностям кинетики гетерогенных процессов, в которых характеристики скорости определяются влиянием факторов поверхности раздела (удельной площади поверхности, удельной активности поверхности), выражающемся в действии кинетического и диффузионного контроля.

В отличие от этого развитие процесса гидратации негашеной извести допустимо отнести к закономерностям кинетики гомогенных процессов.

Объясняется это тем, что вследствие адсорбции и хемосорбции жидкой фазы весьма интенсивно и практически мгновенно проявляется эффект пептизации (диспергирования) зерен извести с достижением значений удельной площади поверхности образующихся нано-, микрочастиц свыше 20000 см²/г. Это означает, что уже с первых моментов смесь «известь – вода» начинает вести себя как квазигомогенная система, в которой доступ жидкой фазы к поверхности кристаллов СаО обеспечен практически во всем объеме зернистых частиц исходной извести-кипелки. В результате динамика процессов контролируется преимущественно кинетическим фактором при исключительно незначительной роли диффузионного фактора.

Изложенное выше обращение к характеристике кинетических особенностей гидратации негашеной извести важно с точки зрения квалификации эволюционного маршрута структурообразования, то есть основных его стадий – достижения насыщения и пересыщения, формирования первичных кластеров зарождения кристаллов, роста кристаллов, формирования кристаллического сростка, рекристаллизации и т.д. Такое обращение важно и с точки зрения выделения наносредств для управления процессом гидратации извести и выращивания индивидуальных кристаллов портландита с различной мерой неравновесности состояния. Уточним, что речь идет о получении разобщенных кристаллов портландита с неравновесным энергетическим состоянием, предопределяющим способность кристаллов принудительно компактироваться в кристаллический сросток и образовывать контактно-конденсационную структуру твердения.

Гидратационно-синтезные полиминеральные системы твердения

Гидратация цемента и структурообразование цементного камня в системе «цемент + вода» включает последовательные, параллельные и последовательно-параллельные процессы смачивания, адсорбции, хемосорбции, пептизации (диспергирования частиц цемента), диссоциации (растворения минералов цемента), образования насыщенного и пересыщенного раствора (анионов и

катионов), конденсации частиц новой фазы (зародышеобразования, роста частиц новой твердой фазы, агломерации частиц, формирования пространственного «скелета» из субмикрористаллов, кристаллов, сростков кристаллов); самопроизвольное и принудительное преобразование во времени продуктов гидратации и твердения.

Таким образом, гидратация цемента и структурообразование цементного камня является гетерогенным механо-химическим и физико-химическим процессом, кинетика которого находится под влиянием рецептурно-технологических факторов и условий получения цементных систем твердения. Средством повышения эффективности производства цементных строительных композитов является управление кинетикой процессов структурообразования и твердения цементного камня, соотносимое с высокими технологиями и возможностями нанотехнологий, реализуемыми через систему рецептурно-технологических факторов и условий производства.

Основные задачи наномодифицирования цементных систем твердения при введении нанодобавок заключаются в следующем: поставить под контроль кинетику процесса структурообразования; изменить кинетические параметры процесса структурообразования; повысить эффективность процесса структурообразования, имея в виду базовые критерии эффективности – энергоемкость процесса E , длительность процесса τ , качественный характеристики материала R , оптимизировать протекание процесса.

При наномодифицировании, таким образом, речь идет о выборе средств из арсенала «нано»; организации кинетики процесса; получения выигрыша по критерию скорости процесса и времени его завершения τ , энергоемкости технологии E при обеспечении задаваемого уровня качества R (или же о достижении максимума значений показателя качества R при ограничениях, накладываемых на τ и E).

В проведенных в работе экспериментальных исследованиях рассматривались возможность и эффективность наномодифицирования цементных систем твердения при использовании 12-и добавок, относимых [223]

по размерному признаку к трем группам: 1) к группе наноразмерных – это специально синтезированные частицы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, золи частиц гидроксида алюминия и гидроксида железа, **монтмориллонит**, цеолит типа NaX, нанотрубки хризотила, углеродные нанотрубки фуллероидного типа; 2) к группе ультрадисперсных - микрокремнезем (отход ферросплавного производства), углеродные трубки типа «Астрален – С», отход от сгорания высокоэнергетического топлива; 3) к группе микродисперсных – природные **монтмориллонит, трепел, шунгит**.

Мониторинг указанных добавок проводился по влиянию их вида, дозировок, способов введения в цементно-водную суспензию на процессы структурообразования [14 – 16, 25, 236, 356]. В экспериментах при изменении В/Ц, введении в ряде случаев суперпластификаторов (С-3 на основе лигносульфоната нафталина; GLENIUM[®] ACE 30 и Sika[®] ViscoCrete[®] 20HE на основе поликарбоксилатных эфиров; Sikament – FF на основе меламина сульфаната) фиксировали степень гидратации во времени, кинетику набора прочности цементного камня. Исследование кинетики гидратации и прочности модифицированного цементного камня проводили в сопоставлении с эталонной цементной системой без добавок.

На основе мониторинга выявлена различная мера влияния изученных добавок и установлено, что наиболее эффективными из них можно считать комплексную добавку наночастиц SiO_2 в сочетании с Sika[®] ViscoCrete[®] 20HE, а также индивидуальную добавку хризотиловых или углеродных нанотрубок.

Гидротермально-синтезные системы твердения

Гидротермально-синтезные системы твердения необходимо рассматривать с учетом начальной пространственно-геометрической его структуры, включающей исходные зернистые и дисперсные частицы щелочного (основного CaO) и кислотного (SiO_2) компонентов с их параметрами размера, упаковки, межчастичных контактов, межзерновых зазоров, суммарной и удельной площади поверхности и т.п. [217, 245].

В этой структуре непосредственный гидротермальный синтез цементирующих веществ силикатного камня развивается как гетерогенный процесс. При этом система роста по мере накопления цементирующего вещества занимает часть «исчезающего» в результате гидротермальных реакций объёма щелочного (извести) и кислотного (кремнезёма) компонентов и размещается, кроме того, в объёме межзернового пространства системы сложения их частиц. Вследствие этого, исходная величина межзерновой пустотности системы сложения не сохраняется, так как бóльшая часть объёма зёрен извести (за исключением карбоната кальция) гидратируется и совместно с частью объёма зёрен кремнезёмистого компонента расходуется в эволюционном маршруте синтеза новообразований (то есть при реализации принципа «снизу – вверх»). «Новый» объём межзернового пространства системы сложения заполняется цементирующим веществом скрытокристаллического, пластинчато-призматического, волокнисто-игольчатого морфологических разновидностей с характерным для них объёмом и распределением объёма пор по размерам, включая поры наномасштабного диапазона. В эволюционном маршруте структура новообразований и структура пористости непрерывно меняются.

Динамика упрочнения материала (его отвердевания) в процессе формирования новообразований в гидротермально-синтезной системе оказывается связанной с реализацией двух условий: 1) появления контактов между развивающимися оболочками и сшивкой их в пространственную конструкцию, обладающую сопротивлением механическому нагружению (упругостью и прочностью); 2) заполнения оставшегося объёма межзернового пространства кристаллизующимися новообразованиями, обеспечивающими дополнительное количество контактов и «расширение» площади контактирования в системе роста.

Выполненные исследования имели целью охарактеризовать общие закономерности развития структуры силикатных автоклавных материалов во всей совокупности ее элементов и параметров состояния. Приведившиеся конкретные

экспериментальные данные рассматриваются как частная иллюстрация таких закономерностей.

Термально-синтезные системы твердения

Для получения высококачественных нанокерамических композиций в системе $ZrO_2-In_2O_3$ с улучшенными характеристиками необходимо синтезировать исходные наноразмерные, однофазные и не агломерированные порошки прекурсоров на основе диоксида циркония, поэтому всю экспериментальную часть исследований целесообразно разделить на три основных этапа:

- синтез и отработка методики получения *однородных и ультрадисперсных прекурсоров гидроксидов индия и циркония* золь – гель методом;
- гидротермальный синтез и выбор оптимальных режимов получения смешанных *нанокристаллов в системе $ZrO_2-In_2O_3$* , которые должны быть *однофазными, наноразмерными и не агломерированными*;
- получение и исследование процесса спекания *нанокерамических композиций на основе диоксида циркония*, изучение их прочностных и электрофизических свойств.

Таким образом, *на первом этапе* необходимо выбрать и реализовать оптимальный метод получения однородных и ультрадисперсных прекурсоров гидроксидов индия и циркония. На основе анализа литературных данных, была выбрана золь – гель технология (в частности, соосаждение аморфных осадков из растворов реагентов), обеспечивающая высокую гомогенность распределения вводимых добавок (In_2O_3) в смеси, а также ультрадисперсность получаемых образцов. Полученные вышеописанным способом совместно осажденные композиции с содержанием оксида индия 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 мол.% использовали как исходный прекурсор при гидротермальной обработке.

На втором этапе проводили гидротермальный синтез, который осуществляли в экспериментальной установке представленной на рисунке 4.1. Параметры синтеза были следующие: давления автоклавной обработки 70 МПа,

температура автоклавной обработки варьировали от 250 до 400 °С, продолжительность синтеза от 0.25 до 4 ч. Продолжительность термообработки фиксировали по длительности изотермической выдержки. Продукты синтеза высушивали при 120 °С в течение 12 ч.

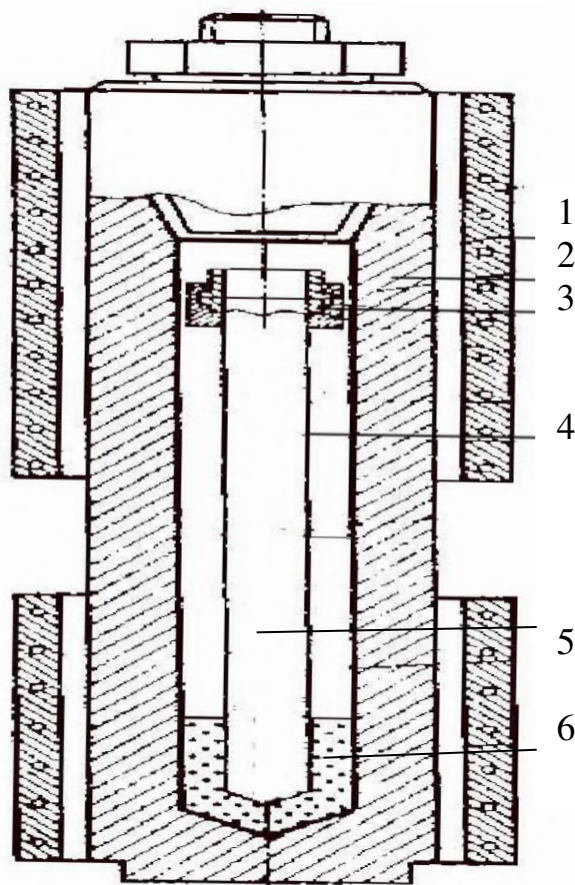


Рисунок 4.1 – Фрагмент установки для гидротермального синтеза. 1 – нагреватель; 2 – автоклав; 3 – платиновая крышка; 4 – платиновый тигель; 5 – навеска вещества, дистиллированная вода; 6 – вода.

Проведенное исследование показало, что наиболее однородными по размерам (~10 нм) и преимущественно монофазными (кубическими) являются образцы с составом 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2 , полученные при температуре 400°С и продолжительности изотермической выдержки 60 минут [10].

На третьем этапе работы было необходимо определить оптимальные режимы синтеза нанокерамических композиций в системе ZrO_2 – In_2O_3 и исследовать их структуру и свойства. Синтез образцов по методу спекания

осуществляли в печах резистивного нагрева в атмосфере воздуха, температуру обжига варьировали от 1050 до 1350 °С и продолжительности выдержки от 1 до 3 ч. Исследовали влияние условий спекания (температуры и продолжительности) на параметры спекания (линейную усадку, изменение плотности, кажущуюся пористость), фазовый состав и микроструктуру нанокерамических композиций, а также оценивали прочностные характеристики (микротвердость, трещиностойкость и прочность на сжатие).

4.2.2. Факторное пространство экспериментальных исследований

Гидратационно-синтезные мономинеральные системы твердения

Термодинамический и физико-химический анализ проблемы получения портландитового камня приводит к выводу о том, что для воздействия на неуправляемый взрывной характер гидратации CaO и кристаллизации $Ca(OH)_2$ требуется обратиться к следующей системе принципов и приемов торможения процессов гидратации и кристаллизации [224]:

- 1) изменению термодинамического состояния самого продукта обжига карбоната кальция (известняк) за счет применения новых технологий и режимов декарбонизации $CaCO_3$;
- 2) изменению теплового баланса системы «известь – вода» посредством «разбавления» ее жидкой фазой и (или) термопассивным компонентом;
- 3) химическому регулированию процессов гидратации известняк-кипелки и кристаллизации портландита с помощью добавок, «вмешивающихся» в кинетику процессов;
- 4) принудительному изменению теплообмена системы «известь – вода» с внешней средой;
- 5) радикальным эффективным приемом оказывается отделение стадии образования индивидуальных кристаллов $Ca(OH)_2$ от стадии формирования из них сросстка.

Таким образом, необходимо получение разобщенных кристаллов портландита с неравновесным энергетическим состоянием, предопределяющим способность кристаллов принудительно компактироваться в кристаллический сросток и образовывать контактно-конденсационную структуру твердения.

При наномодифицировании гидратационно-синтезных мономинеральных систем твердения к факторам управления на основе **принципа «сверху – вниз»** можно отнести: режимы перемешивания, условия компактирования; на основе **принципа «снизу – вверх»**: варьирование водо-твердого (водо-известкового В/И) отношения, температурные условия протекания процессов конденсации (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Характеристика факторного пространства экспериментальных исследований при получении кристаллов портландита

Рецептурно-технологические факторы	Диапазон значений
молотая известь-кипелка с массовой долей активной СаО, $\omega \%$	80 – 85
удельная площадь поверхности частиц, $S_{уд} \text{ см}^2/\text{г}$	5000 – 5200
величина водо-твердого (водо-известкового) отношения, $V/I \text{ г/г}$	1 – 5
температурный фактор (по начальной температуре извести, воды), $^{\circ}\text{C}$	20 – 100
температура окружающей среды при принудительном теплоотводе, $^{\circ}\text{C}$	- 5 ...-10

Гидратационно-синтезные полиминеральные системы твердения

Повышение эффективности гетерогенного процесса гидратации и твердения цемента $E_{нт}$ по критериям скорости накопления продуктов гидратации $dC/d\tau$, энергии активации E_a , степени гидратации C_s , времени её достижения τ может обеспечиваться рецептурно-технологическими факторами как традиционными

($PT\Phi_{град}$), так и средствами из арсенала «нано» ($PT\Phi_{нт}$), относящимися к принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

$$(E_{нт}; \tau_{нт}) = f[\tau, T, \alpha(T), dC/d\tau, E_a] = \varphi [PT\Phi_{град}; PT\Phi_{нт}]$$

Управление гидратацией цемента как гетерогенным процессом в соответствии с представленным выражением образует научную основу решения задач повышения энергоэффективности и в целом эффективности твердения бетонов при получении железобетонных изделий.

Анализ рецептурно-технологических факторов, влияющих на процессы твердения гидратационно-синтезных полиминеральных (цементных) систем твердения при наномодифицировании позволяет отнести к факторам управления на основе принципа «сверху – вниз» следующие.

➤ **Влияние фактора вида цемента** на развитие процессов гидратации и твердения предопределяется его химическим (по гидравлическому модулю, по модулю основности, кислотности, активности), минералогическим (по содержанию клинкерных минералов C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF и др.) составами, тонкостью помола, содержанием органо-минеральных добавок, мерой специальной механохимической активации. Влияние данных особенностей цемента связано с различием скорости гидратации входящих в цемент клинкерных минералов, с зависимостью кинетических параметров гидратации как гетерогенного процесса от величин площади поверхности и активности поверхности дисперсных частиц достигаемых в результате тонкого измельчения и механохимической аморфизации.

➤ **Влияние дополнительной механохимической активации цемента** должно анализироваться в рамках химической кинетики гетерогенных процессов. Наряду с этим необходимо иметь в виду структурообразующую роль поверхности частиц цемента, которая выражается в упорядочении строения кристаллического сростка из образующихся продуктов гидратации цемента. Такое упорядочение структуры приповерхностного слоя состоит не только в формировании определенного минералогического состава, формы и размера кристаллов, но также в пространственной ориентации этих кристаллов и ансамблей кристаллов,

то есть кристаллитов [28]. Таким образом, новые фазы в приповерхностных объёмах зерен цемента образуются с модифицирующим влиянием их поверхности – площади поверхности и её энергетических свойств.

➤ **Влияние условий и режимов перемешивания, формования** на развитие гидратации цемента должно рассматриваться с учетом возможного значения скорости перемешивания, вида течения (ламинарного или турбулентного) цементно-водной суспензии в смесителе, её состава по В / Ц, продолжительности перемешивания. Влияния технологического фактора «перемешивание» определяется совокупностью эффектов: изменения скорости транспорта жидкой фазы (воды) к поверхности и объемам зерен цемента; возможностью «очистки» приповерхностных объемов зерен цемента от продуктов его гидратации, то есть обнажения поверхности зерен цемента для соответствующего развития процесса гидратации; более однородного распределения частиц цемента и продуктов гидратации в объеме цементно-водной суспензии; дополнительного повышения температуры суспензии за счет абразивного тепловыделения (от трения поверхности твердых частиц).

К факторам управления на основе **принципа «снизу – вверх»** следующие.

➤ **Влияние температурных условий твердения** на ускорение гидратации цемента рассматривается в рамках возможного изменения соотношения кинетической и диффузионной составляющих процесса. Известно, что если на каждые 10 °С приращения температуры обработки цементной системы скорость реакции гидратации (температурный коэффициент скорости гидратации) повышается более чем в 2 раза, то определяющим фактором повышения степени гидратации, то есть накопления продуктов гидратации цемента, является кинетический фактор. Это означает, что скорость гидратации определяется собственно химическим взаимодействием Ц и В. Если же такое приращение даёт ускорение реакции всего в 1,3 – 1,5 раза, то скорость реакции оказывается под совместным влиянием кинетического и диффузионного контроля. Если же приращение скорости составляет всего лишь 1,1 – 1,2, то процесс находится под жестким влиянием диффузионного контроля. При

излишне высокой температуре тепло-влажностной обработки процесс гидратации и твердения цемента может затормаживаться, так как новообразования вокруг его зерен быстро создают оболочку из продуктов гидратации, которая в зависимости от скорости её образования, толщины, плотности оказывает блокирующее влияние на диффузию анионов и катионов от поверхности зёрен цемента в межзерновой объем, на диффузию молекул воды из межзернового объема через оболочку к поверхности зерен цемента. Создаётся ситуация, когда скорость гидратации контролируется преимущественно не скоростью химического взаимодействия анионов и катионов, а скоростью их поставки в зону реакции. При относительно более низких, но достаточных, температурах тепло-влажностной обработки появляется возможность без сильного тормозящего диффузионного влияния накопить «полуфабрикат» анионов и катионов в межзерновом объеме для эффективного развития процессов формирования объема новой фазы.

➤ *Влияние величины $V / Ц$ – отношения* должно рассматриваться в рамках влияния этого фактора, с одной стороны, на кинетику гидратации цемента, а с другой, на формирование пространственно-геометрических параметров в цементном тесте и цементном камне. При увеличении $V/Ц$ возрастает объём жидкой фазы и уменьшается объём твёрдой фазы в водоцементной смеси; при этом понижается суммарная поверхность частиц (то есть реакционная поверхность), и соответственно уменьшается скорость поступления анионов и катионов (как продуктов диссоциации клинкерных минералов цемента) в межзерновой объем, где развивается процесс конденсации из них новообразований. В то же время увеличение $V/Ц$ сопровождается возрастанием свободного пространства для кристаллизации частиц новой фазы, что является фактором ускорения гидратации цемента. Но возрастание свободного пространства или межзернового объема требует повышенного содержания продуктов гидратации для «объединения» остаточных зерен цемента в непрерывную жесткую коагуляционно-кристаллизационную структуру цементного камня. В итоге при изменении $V/Ц$ создаётся противоречивая

ситуация для кинетики гидратации и динамики твердения цемента. В общем случае уменьшение В/Ц или, напротив, увеличение В/Ц может действовать как фактор замедления или ускорения гидратации и твердения.

➤ ***Влияние фактора введения специальных добавок и добавок наномодифицирующего действия.*** В номенклатуре добавок в бетоны имеется группа специальных добавок и добавок наномодифицирующего действия, обеспечивающих повышение эффективности процессов твердения цемента по кинетическим критериям и критериям качества бетона. По механизму действия эта группа добавок может выполнять роль центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога и ускорения процесса гидратации цемента; с другой стороны, существует возможность непосредственного химического участия специальных добавок и нанодобавок в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений (такая возможность определяется как химико-минералогическим составом частиц, так и повышенными значениями удельной площади их поверхности и удельной поверхностной активности). Эффективность действия рассматриваемых добавок характеризуется ускорением гидратации и твердения «на порядок», а также повышением прочности на несколько десятков процентов, в результате чего обеспечивается существенное снижение удельного расхода цемента на синтез единицы прочности цементного камня.

Гидротермально-синтезные системы твердения

Эффективность наномодифицирования гидротермально-синтезных систем твердения рассматривается при анализе комплекса технологических факторов структурообразования силикатных систем (таблица 4.2).

Показывается, что *минералогический состав кремнезёмистого компонента* $M_{нк}$ – это комплексный фактор, обусловленный видом механического воздействия на частицы смеси прекурсоров при измельчении её компонентов (истиранием, ударом и т.д.), интенсивностью и продолжительностью измельчения, схемой измельчения (схемой совместного или отдельного помола

компонентов), условиями измельчения (в присутствии жидкой фазы или без неё, в присутствии добавок или без них) СП_(инс).

Таблица 4.2 – Систематика факторов (средств из арсенала «нано») при управлении формированием гидротермально-синтезных систем твердения [225]

Факторы управления	Отнесение проявления факторов к принципу	
	«сверху – вниз»	«снизу – вверх»
состав смеси по <i>C/S</i>	<i>C/S</i>	<i>C/S</i>
состав смеси по <i>B/T</i>	–	<i>B/T</i>
степень помола компонентов и смеси	<i>S_{уд шк.}</i>	<i>Q_{уд шк.}</i>
способ помола компонентов и смеси (раздельный или совместный)	<i>S_{уд кк.}</i>	<i>Q_{уд кк.}</i>
введение нанодобавок	–	<i>D_{доз}</i>
температура автоклавной обработки	–	<i>t_{авт} (P_{авт})</i>
продолжительность автоклавной обработки	<i>τ_{авт}</i>	<i>τ_{авт}</i>

Влияние фактора добавки инициатора кристаллизации, определяется количеством частиц в единице объёма системы твердения $n_{кз}$ (удельной поверхностью добавки кристаллической затравки $S_{кз}$ и её массовой долей в сырьевой смеси $m_{кз}$).

Влияние фактора способа подготовки формовочной смеси (СПФС) по совокупности факторов, обусловлено интенсивностью перемешивания, способом введения добавок и присутствием молотого (механо-активированного) кремнезёмистого компонента в смеси (характеризуемое потенциалом физико-химической активности единицы объёма системы твердения).

Влияние фактора температуры и продолжительности автоклавной обработки на синтез цементирующих веществ. Ускорение синтеза новообразований по мере повышения температуры сопровождается ростом удельных энергозатрат на единицу прочности получаемого материала и становится всё более удорожающимся технологическим мероприятием.

В итоге *совместное действие всех факторов* способствует изменению кинетических характеристик гетерогенного процесса получения гидротермально-синтезных систем твердения. Данные факторы являются инструментами из арсенала «нано», с употреблением которого можно изменять характеристики структуры на нанокпозиционном уровне вследствие изменения минералогического состава гидросиликатов кальция в различные сроки развития системы роста.

Детальный анализ рецептурно-технологических факторов, влияющих на процессы твердения гидротермально-синтезных (силикатных) систем твердения при наномодифицировании позволяет отнести к факторам управления на основе *принципа «сверху – вниз» на этапе подготовки выбора состава смеси и подготовки прекурсоров (сырьевых материалов)* следующие:

- *соотношение извести и кремнезёмистого компонента в известково-песчаной смеси И/ПК, активность извести A_{iv} ,*
- *минералогический состав кремнезёмистого компонента $M_{нк}$, удельная поверхность кремнезёмистого компонента (по массе) $S_{ккм}$,*
- *способ подготовки известково-песчаной смеси СП_(шпс).*

Соотношение щелочного и кремнеземистого компонентов нужно понимать как «химическое» отношение $CaO : SiO_2$ (это отражает основность смесей), и как соотношение по массе исходных компонентов, которые имеют суммарный объём частиц, размещающихся в их смеси, и дающих определённую конгломератную структуру после синтезного твердения. Применяемое C/S должно обеспечивать омоноличивание частиц кремнеземистого компонента (КК) и получение конгломератной структуры микробетона с t_{max} прочностью, при этом C/S должно рассматриваться с учётом решения двух задач: получения гидросиликатов кальция (ГСК) в количестве, необходимом для склеивания зернистых частиц по критерию $R_6 - t_{max}$; получения ГСК такого состава, который способствует обеспечению и прочности и других требуемых свойств материала – влажностной усадки, морозостойкости, трещиностойкости и др.

Исходный состав с принятым C/S должен способствовать получению оптимальной цементации, которая и будет отвечать критерию $R_6 = \max$, с этой точки зрения C/S будет зависеть от удельной поверхности КК, при изменении которой меняется пустотность, то есть тот межзерновой объём, который должен быть заполнен ГСК. В итоге для каждой удельной поверхности КК с его поверхностью, физико-химической активностью может быть найден соответственно свой оптимум массовой доли СаО по критерию $R_6 - \max$.

При рассмотрении фактора способа подготовки известково-песчаной смеси СП_(ипс) сопоставляется способы отдельного и совместного помола сырьевой смеси. Показывается, что совместный способ обеспечивает получение за более короткое время более высокопрочного материала.

Факторами ускорения синтеза в данном случае является следующее: тесный контакт частиц извести и КК и сокращение пути диффузии в реакциях синтеза; однородное распределение компонентов в их смеси и обеспечение на этой основе высокой однородности конгломератной структуры материала; при совместном помолу происходит механохимическое взаимодействие частиц извести и КК уже на стадии помола.

К факторам управления на основе принципа «снизу – вверх» на этапе приготовления формовочной смеси можно отнести следующие:

- фактор V / T – отношения;
- фактор действия добавок инициаторов кристаллизации $S_{кз}$.

Влияние фактора V/T рассматривается в рамках пространственно-геометрической обстановке гидротермального синтеза. При росте V/T возрастает объём жидкой фазы и уменьшается объём твёрдой фазы, соответственно уменьшению объёма твёрдой фазы уменьшается суммарная поверхность частиц извести и песка, то есть уменьшается реакционная поверхность, а стало быть поступление растворённого продукта в зону реакции по скорости поступления снизится, следовательно, реакция затормозится. С другой стороны, если иметь в виду постоянные пределы растворимости извести и КК, то следует считать, что в большем объёме жидкой фазы может содержаться большее количество

растворённых компонентов, а это уже является положительным фактором для синтеза. С третьей стороны, увеличение В/Т приведёт к увеличению свободного пространства для кристаллизации, что является фактором ускорения синтеза. Таким образом при изменении В/Т создаётся противоречивая ситуация, в общем случае увеличение В/Т действует как фактор ускорения синтеза новообразований.

Показывается, что увеличение В/Т, способствуя ускорению синтеза, приводит к повышению пористости материала и снижению его R_v . Увеличение В/Т, способствуя формированию более качественных новообразований, позволяет получать $(R_v)_{уд}$, то есть можно в условиях повышения пористости за счёт увеличения В/Т более эффективно использовать потенциал прочности синтезируемых новообразований именно за счёт их более высокого качества. Характеризуется приемы оптимизации В/Т смесей при варьировании дисперсности извести и КК, С/С, температуры автоклавной обработки.

Влияние фактора применения «кристаллической затравки» анализируется с двух позиций: с позиции ускорения синтеза и с позиции модифицирования кристаллической структуры синтезируемого цементирующего вещества.

Применение «кристаллической затравки» в грубомолотых силикатных смесях $S_{кк} < 150 - 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ обеспечивает ускорение синтеза в 1,3 – 1,5 раза, а для тонкомолотых смесей применение добавки практически не даёт эффекта ускорения. За счёт увеличения дозировки добавки в тонкомолотых смесях или за счёт более тонкого измельчения добавки при сохранении её дозировки можно за счёт модифицирования структуры цементирующего вещества обеспечить повышение прочности силикатного камня, но без эффекта ускорения синтеза. В целом применение «кристаллической затравки» позволяет снизить энергозатраты на получение силикатного материала.

К факторам управления на основе принципа «снизу – вверх» на этапе гидротермального синтеза можно отнести следующие:

- фактор температуры автоклавной обработки;
- фактор давления автоклавной обработки;
- фактор продолжительности автоклавной обработки.

Влияние температуры на ускорение синтеза новообразований рассматривается в рамках соотношения кинетической и диффузионной составляющих в различных температурных условиях гидротермального синтеза.

При более высокой температуре синтез затормаживается, так как новообразования на поверхности зёрен КК создают вокруг зерна оболочку, которая в зависимости от скорости её образования, толщины, плотности оказывает тормозящее влияние на диффузию анионов SiO_2 от поверхности КК в межзерновой объём и катионов Ca^{2+} из зернового объёма в сторону поверхности зёрен КК. Создаётся ситуация, когда скорость реакции синтеза определяется не только скоростью химического взаимодействия катионов и анионов, а и скоростью их поставки в зону реакции. Эта скорость определяется скоростью диффузии, которая оказывается под тормозящим влиянием возникших оболочек цементирующего вещества. При более высокой температуре за короткое время на поверхности зёрен возникают оболочки новой фазы, которые и затормаживают процесс синтеза. При более низких температурах успевает без сильного тормозящего диффузионного влияния накопиться полуфабрикат катионов и анионов для развития процессов синтеза новообразований. Влияние кинетической и диффузионной составляющих анализируется и определяется температурным коэффициентом скорости реакции. Считается, что, если на каждые $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ приращения температуры, скорость реакции повышается более чем в 2 раза, то определяющим фактором скорости реакции является кинетический фактор, то есть само химическое взаимодействие компонентов. Если же приращение $\Delta t = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ даёт ускорение реакции менее чем в 2 раза и до 1,5 раз, то скорость реакции оказывается под влиянием и диффузионного фактора. А если ускорение составляет 10 – 20 %, то под влиянием диффузионного фактора.

Характеризуется зависимость температурного коэффициента скорости синтеза α для силикатных смесей с различной дисперсностью КК от температуры автоклавной обработки. Показывается, что повышение температуры автоклавной обработки $> 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ нецелесообразны. Для каждой дисперсности КК существует

своя наиболее подходящая температура автоклавной обработки, когда достигается наибольшая скорость синтеза. При этом, чем выше дисперсность, тем ниже должна быть эта температура.

Термально-синтезные системы твердения

Наноструктурирование в системах термально-синтезного твердения можно представить в виде двух взаимосвязанных технологических этапов: *нанотехнологии синтеза прекурсоров* в которых реализуется принцип «снизу – вверх»; *технологии наноструктурирования термально-синтезных систем* с обретением твердого состояния при термическом воздействии (процесс спекания), в которых реализуется принцип «сверху – вниз».

В нашей работе, связанной с получением нанокерамики на основе ZrO_2 , используется гибридное решение, состоящее в сочетании технологий *золь-гель* и *гидротермального синтеза* для получения *нанокристаллов прекурсоров* (с образованием *твердых растворов в системе $ZrO_2 - In_2O_3$*), а также последующего *термального синтеза нанокерамики* из полученных нанокристаллов прекурсоров. Стоит отметить три основных направления достижения эффективности нанотехнологических приемов при получении термально-синтезных наноструктурных систем твердения для керамики:

1) создание мелкокристаллической структуры в спеченной керамике (размер зерен доли мкм, вплоть до наноуровня). В результате этого происходит резкое увеличение прочности и стойкости к зарождению трещины при механических и термических нагрузках [95, 265];

2) использование принципа мартенситного упрочнения для керамики, имеющей полиморфные превращения при спекании [95];

3) использование принципов композиционных систем, в частности, введение в структуру элементов препятствующих развитию трещин (волокон, дисперсных упрочнителей, создание слоистых структур).

Подчеркнем, что процесс получения наноразмерной фазы может быть: специальной стадией структурообразования нанокерамических материалов; стадией совмещенной со спеканием.

В первом случае, получение нанокерамических материалов заключается в сохранении состояния наноразмерных кристаллов в керамике, при использовании исходных прекурсоров (нанопорошков). Важно подчеркнуть, что ускорение процессов спекания наблюдается при повышенной дефектности кристаллической решетки исходных порошков (прекурсоров). Это может достигаться путем модифицирования исходной системы прекурсоров, т.е. введением небольшого количества добавок, образующих с основным прекурсором твердый раствор. Проблемы получения нанокерамики решаются, как созданием и применением новых нанотехнологий получения ультрадисперсных порошков прекурсоров (золь-гель процессы, криохимия, плазмохимия и др.), так и управлением процессами спекания для сохранения исходной морфологии зерен, при этом перспективны следующие нанотехнологические приемы: горячее прессование, горячее изостатическое прессование, сверхбыстрое спекание и их комбинация, эффективным является и использование высокочастотного (микроволнового) нагрева.

Во втором случае, получение нанокристаллов в керамическом материале происходит при термообработке неустойчивых твердофазных систем (например, твердых растворов, химических соединений), которые распадаются с выделением наноразмерной фазы новообразований. Температурный режим обжига должен регулироваться так, чтобы обеспечить выделение неустойчивой фазы и не допустить увеличения её структурных элементов за пределы наноразмеров. Факторное пространство экспериментальных исследований представлено в таблице 4.3.

К факторам управления при наноструктурировании термально-синтезных систем твердения на основе принципа «снизу – вверх» на этапе синтеза прекурсоров можно отнести следующие:

Таблица 4.3 – Характеристика факторного пространства экспериментальных исследований синтеза нанокерамических термально-синтезных систем твердения

Рецептурно-технологические факторы	Диапазон значений
состав прекурсоров в системе $ZrO_2 - In_2O_3$, мол. %	90/10...85/15
размер частиц нанокристаллических прекурсоров $ZrO_2 - In_2O_3$, нм	10...50
температура спекания, °С	1050...1350
длительность изотермической выдержки, ч	1...4

- *параметры золь-гель синтеза (растворимость исходных компонентов, температура, режимы перемешивания, pH среды);*
- *выбор соответствующих добавок к основному компоненту системы.*

Данный метод синтеза обеспечивает высокую гомогенность распределения стабилизатора оксида индия в кубической модификации твердого раствора на основе диоксида циркония. Именно этот метод позволяет изменить кристаллохимическую решетку основного компонента ZrO_2 , внести в неё определенную дефектность (путем введения добавки In_2O_3), которая далее обеспечит зарождение наноразмерной твердой фазы в начальный период спекания.

К факторам управления при наноструктурировании термально-синтезных систем твердения на основе принципа «сверху – вниз» на этапе спекания формовочной смеси:

- *фактор температуры спекания (обжига);*
- *фактор продолжительности спекания (обжига);*
- *фактор мартенситного упрочнения при полиморфных превращениях компонентов смеси.*

Снижение температуры и времени спекания позволяет сохранить размерные характеристики зерна в керамике до ультрадисперсного значения, что позволяет в свою очередь повысить прочностные и механические характеристики материала.

Прочность и ударная вязкость керамик могут быть увеличены в результате фазового превращения мартенситного типа, которое характерно для ZrO_2 . При переходе из высокотемпературной аустенитной в низкотемпературную мартенситную фазу происходит превращение тетрагональной кристаллической решетки (t- ZrO_2) в моноклинную (m- ZrO_2), которое сопровождается положительной объемной и сдвиговой деформациями [95]. Если фазовое превращение инициируется полем напряжений, создаваемым трещиной, то перераспределение напряжений, вызванное увеличением размеров новой фазы, и энергозатраты на микрорастрескивание материала матрицы вокруг перешедших в новое фазовое состояние приводят к замедлению или блокированию роста трещины. В результате прочность керамики увеличивается, в чем и заключается эффект трансформационного упрочнения.

4.2.3. Рецептурно-технологические условия реализации экспериментов

Гидратационно-синтезные мономинеральные системы твердения

С учетом того, что качественные характеристики искусственного кристаллического камня предопределяются свойствами и состоянием слагающих его исходных монокристаллов, в наших исследованиях рассмотрены возможности управления состоянием кристаллов портландита при варьировании водо-твердого (водо-известкового В/И) отношения от $V/I = 1$ до $V/I = 5$, температурного фактора (по начальной температуре извести, воды) в диапазоне от 20 до 100 °С; дополнительно к этому исследовали режимы гидратации с принудительным теплоотводом при температуре окружающей среды минус 5 – 10 °С. Продукт гидратации, то есть портландит, исследовали непосредственно после завершения гидратации; проводились также опыты по оценке состояния кристаллов после 7 и 20 суток их выращивания в разбавленных (при $V/I = 5$) суспензиях. Во всех случаях пробы продукта гидратации извести (использовалась молотая известь-кипелка с массовой долей активной CaO 80 – 85 % и удельной площадью поверхности частиц 5000 – 5200 cm^2/g) подвергались обезвоживанию вакуумированием при температуре 50 ± 2 °С.

Всего в экспериментальных работах [220, 226] рассмотрено более 20 вариантов выращивания индивидуальных кристаллов портландита и получения из них формовочных смесей для компактирования. Достигаемое в каждом из вариантов состояние монокристаллов портландита оценивалось методом рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, растровой электронной микроскопии и дифференциально-термического анализа.

Для всех вариантов получения индивидуальных кристаллов портландита предусматривалось компактирование из них образцов-цилиндров диаметром и высотой 3 см при приложении прессового давления 100 МПа. Анализ совокупности полученных результатов позволил выделить для детального сопоставительного исследования структуры и свойств портландитового камня три варианта золь-гель технологии управления структурообразованием монокристаллов портландита. Варианты отличались скоростью гидратации CaO и кристаллизации $Ca(OH)_2$, что обеспечивалось варьированием концентрационных соотношений в системе $CaO - Ca(OH)_2 - H_2O$ за счет регулирования величины водо-твердого фактора, режимов перемешивания, температурных условий протекания процессов и др. (ноу-хау работы).

Гидратационно-синтезные полиминеральные системы твердения

Для изготовления всех серий образцов при получении цементного теста с $V/C = 0,27 - 0,45$ использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 30515-2013, таблица 4.4).

В качестве наномодифицирующих добавок использовали комплексную добавку наночастиц SiO_2 в сочетании с Sika[®]ViscoCrete[®]20HE (КНД), индивидуальные добавки хризотилowych (ХНТ) или углеродных нанотрубок (УНТ).

Исходными компонентами для золь-гель синтеза КНД являлись силикат натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$), марки ХЧ, ГОСТ 50418-992; соляная кислота (HCl), марки ХЧ, ГОСТ – 3118 – 77; дистиллированная вода, ГОСТ 6709; СП – Sika[®]ViscoCrete[®]20 HE (техническая карта представлена в таблице 4.5).

Таблица 4.4 – Химический и минералогический состав цемента ЦЕМ I 42,5

Химический состав, %		Минералогический состав, %	
SiO ₂	21,05±0,4	C ₃ S	57±2
Al ₂ O ₃	5,1±0,3		
Fe ₂ O ₃	3,9±0,25		
CaO	64,6±0,4	C ₂ S	17±2
MgO	0,7±0,1		
SO ₃	2,6±0,5		
Na ₂ O	0,15±0,05	C ₃ A	7,5±1
K ₂ O	0,8±0,1		
Cl-ion	0,02±0,005		
ППП	1,5±0,4	C ₄ AF	13,5±1
Нерастворимый остаток	0,58±0,5		

Таблица 4.5 – Техническая карта СП марки Sika®ViscoCrete® 20 HE

Технические данные	
Основа	Водный раствор модифицированных поликарбоксилатов
Вид	Жидкость желтого цвета
Плотность	1,085 кг/м ³
Содержание твердых частей	Ок. 40 %
pH	4,5 ± 0,5
Описание продукта	
Sika®ViscoCrete® 20 HE — это суперпластификатор для бетона и строительного раствора с эффектом ускорения твердения бетона. Sika®ViscCreate® 20 HE повышает раннюю прочность бетона, не снижая его конечную (марочную) прочность. Он отвечает требованиям к водоредуцирующим добавкам и суперпластификаторам EN 934-2, а также требованиям ТУ 2493-002-13613997 - 2007.	
Применение	
Sika®ViscCreate® 20 HE придает чрезвычайно сильное водопонижение и высокую подвижность бетонной смеси. Суперпластификатор Sika®ViscCreate® 20 HE применяется для изготовления следующих бетонов:	
<ul style="list-style-type: none"> • высокопрочные бетоны для заводского изготовления ЖБИ; • бетон с высоким водопонижением (до 30%) по сравнению с бездобавочным контрольным составом; • самоуплотняющийся бетон (SCC) для заводского изготовления ЖБИ 	
Преимущества	
Sika®ViscoCrete® 20 HE сочетает различные механизмы действия. Благодаря поверхностной адсорбции и эффекту отгаливания частиц цемента при одновременно протекающем процессе гидратации бетон получает следующие свойства: сильное водопонижение (и за счет этого высокий уровень плотности и прочности); высокая подвижность (и благодаря этому меньшая трудоемкость при укладке и уплотнении); повышенная ранняя прочность; время сохранения подвижности составляет 20–40 мин и зависит от характеристик смеси (температуры, типа цемента и т. д.); намного более высокая водонепроницаемость бетона по сравнению с бездобавочным составом; улучшенные характеристики по уменьшению трещинообразования и усадки.	

Для получения нанотрубок со структурой хризолита (неорганические трубки гидросиликата магния $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$) в гидротермальных условиях использовали гидроксид магния $(Mg(OH)_2)$, марки ХЧ, ГОСТ 3844-12; оксид кремния (SiO_2) , марки ЧДА, ГОСТ 5214; дистиллированная вода, ГОСТ 6709. При этом для создания необходимой стехиометрии в исходные смеси добавлялся оксид магния (MgO) , марки ХЧ, ГОСТ 3842-01. Данные смеси подвергались гидротермальной обработке в воде или водных растворах гидроксида натрия $(NaOH)$ марки ХЧ, ГОСТ 4328-77. В данной работе использовались углеродные нанотрубки марки Nanosyl-7000, которые получают в производственных условиях с помощью химического осаждения из газовой фазы (CVD).

Для изучения кинетики гидратации цемента и набора прочности цементного камня проводили наномодифицирование цементных систем твердения, выше указанными добавками, для этого их вводили в цементную композицию с водой затворения, тщательно перемешивали и формовали образцы.

Исследования параметров кинетики процесса гидратации цемента (эталонной и наномодифицированной систем) проводили в условиях термостатирования при температурах 0; 20; 40; 60 °С (соответственно, 273; 293; 313; 333 К), с продолжительностью реализации процесса в течение 1, 3, 7, 12 час. 1, 3, 7, 14, 28 сут. Фазовый состав эталонного и наномодифицированного цементного камня контролировали рентгенодифрактометрическим методом (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1,541788 \text{ \AA}$, дифрактометр ARL X'TRA); обработка дифрактометрических данных осуществлялась автоматически с использованием компьютерной программы PDWin 4.0 и [35] (приложение Б и В) с привлечением рентгенометрической картотеки, которая издается Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS) в электронном ресурсе [296]. Степень гидратации рассчитывали по формуле 4.1. Кинетика гидратации описывали формально – кинетическим уравнением 4.3. Параметры кинетического процесса рассчитывались по уравнениям 4.4 – 4.5.

Кинетику прочности при сжатии цементного камня определяли через 1, 3, 7, 14, 28 суток твердения в «нормальных условиях».

Гидротермально-синтезные системы твердения

При решении задачи повышения эффективности технологии гидротермально-синтезного твердения по критериям $E_{ит}$, $\tau_{ит}$, $R_{ит}$, в экспериментах обращались к рассмотрению зависимости кинетических характеристик гетерогенного процесса от условий управления ими посредством варьирования рецептурно-технологических факторов (табл. 4.6) [36] (приложение Б и В).

Таблица 4.6 – Диапазон варьирования рецептурно-технологических факторов при решении задач микро-, наномодифицирования структуры

Рецептурно-технологические факторы	Диапазон значений
удельная поверхность кремнеземистого компонента, м ² /кг	50...500
массовая доля CaO в известково-песчаной смеси, %	9...42
величина В/Т, г/г	0,2...1,0
температура автоклавной обработки, °С	151...203
длительность изотермической выдержки, ч	0...24
дозировка нанокристаллической завтравки, масс. %	0 – 0,1

В данной работе проводили исследование фазового состава и физико-механических характеристик газосиликатных блоков, полученных при стандартном ($T = 180$ °С, $p = 11.5$ бар) и измененном (с учетом факторов наномодифицирования, $T = 180$ °С, $p = 10.5$ бар, рисунок 4.2) режиме автоклавной обработки.

Технические характеристики и расчетные физико-технические показатели газосиликатных блоков представлены в таблицах 4.7 и 4.8.

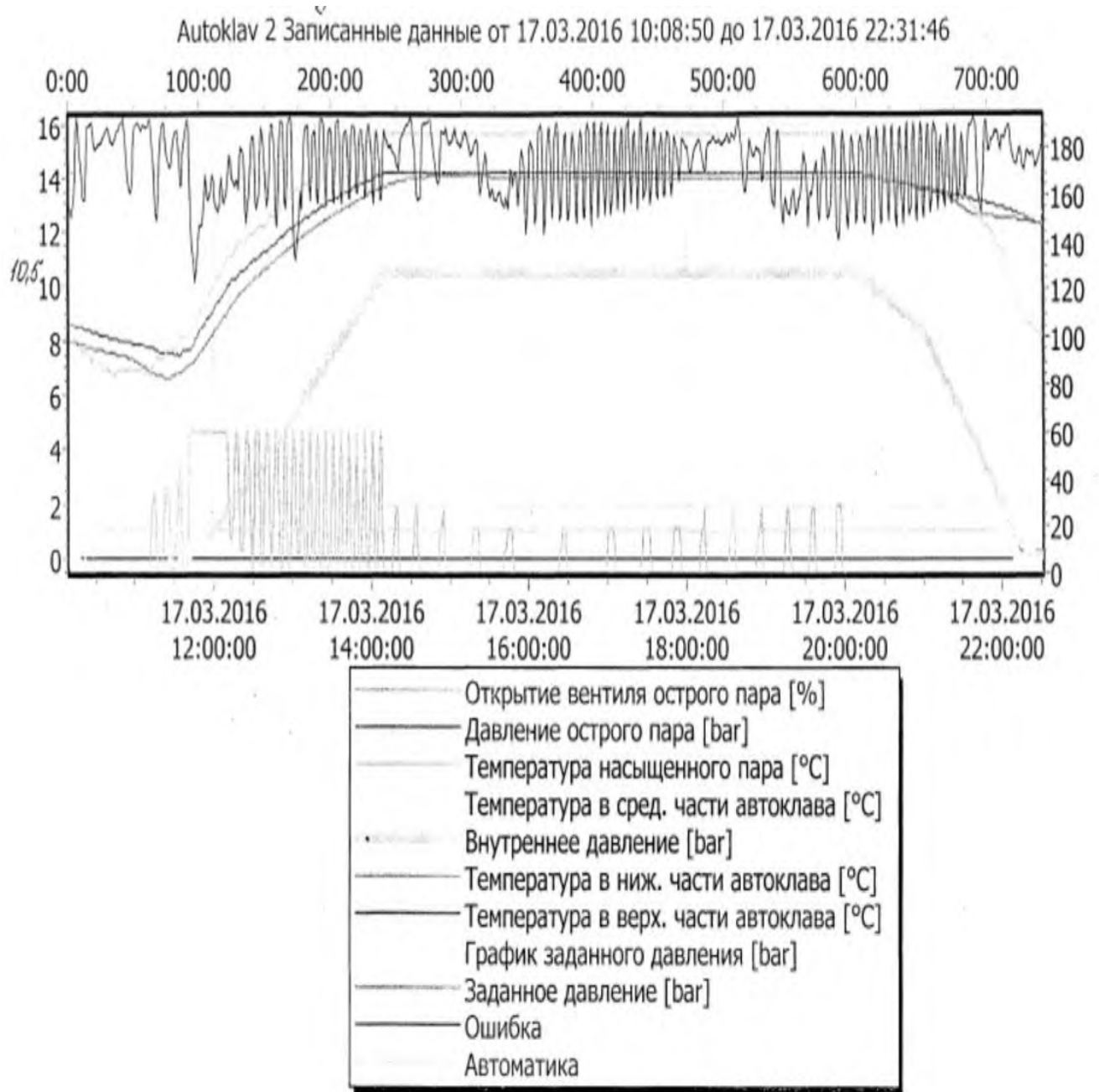


Рисунок 4.2 – График проведения измененного режима автоклавной обработки гидротермально-синтезных систем твердения

Таблица 4.7 – Технические параметры газосиликатных блоков

Тип блока	Наименование	Размер блока, (ДхШхВ), мм	Объем одного блока, м ³	Вес одного блока, кг в зависимости от плотности, кг/м ³				
				400	500	600		
Прямой	БСМ-1	600х100х250	0,015	-	8,7	-		
Прямой	БСМ-1.5	600х150х250	0,0225	10,8	13,1	16,2		
Прямой	БСМ-2	600х200х250	0,030	14,4	17,4	21,6		
Прямой	БСМ-3	600х300х250	0,045	21,6	26,1	32,4		
Прямой	БСМ-3,75	600х <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>75</td></tr><tr><td>375</td></tr></table> х250	75	375	0,0113	5,4	6,8	8,2
			75					
375								
0,05625	27	33,75	40,5					
Прямой	БСМ-4	600х400х250	0,060	28,8	34,8	43,2		
Прямой	БСМ-5	600х <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>200</td></tr><tr><td>500</td></tr></table> х250	200	500	0,030	14,4	17,4	21,6
			200					
500								
0,075	36	43,5	54,0					

Таблица 4.8 – Расчетные физико-технические показатели блоков

Плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие (класс бетона)	Средняя прочность, кгс/см ²	Паропроницаемость мг/м ч Па	Теплопроводность Вт/м ³ С	Усадка при высыхании, мм/м	ГОСТ
400	B1-1.5 (M20)		0,23	0,10		31360-2007
500	B2-2.5 (M25-50)	26,2-45,8	0,18	0,12	0,240	
600	B3-3.5 (M35-75)	32,7-65,5	0,17	0,14	0,225	
Морозостойкость – не менее 25 циклов. Отпускная влажность – 25%						

Термально-синтезные системы твердения

В качестве исходных в работе использовали следующие реактивы: индий квалификации "0000", соляная кислота квалификации ОСЧ, перманганат калия квалификации ЧДА, оксохлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ квалификации ХЧ, водный раствор аммиака квалификации ОСЧ, дистиллированная вода.

На первом этапе исходными компонентами для совместного осаждения гидроксидов циркония и индия служили солянокислые растворы хлоридов индия и циркония. Раствор хлорида индия готовили растворением соответствующей соли, предварительно синтезированной газофазным методом [335], в подкисленном соляной кислотой водном растворе (рН = 3) при нагревании до 50 °С, чтобы ускорить процесс растворения. Для приготовления раствора оксохлорида циркония использовали $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, который растворяли в

холодной дистиллированной воде, чтобы свести к минимуму процессы гидролиза и полимеризации, так как даже незначительное повышение температуры способствует ускорению этих процессов [273]. Полученные растворы разбавляли до концентрации 0.1 – 0.01 М, поскольку химическое осаждение, как известно, лучше проводить из разбавленных растворов [314].

Предварительно были получены рН-метрические кривые осаждения индивидуальных компонентов – гидроксидов циркония и индия (исследования осуществляли с помощью рН-метра (вольметр-673-М)). Осаждение проводили непрерывным сливанием (по каплям) растворов солей с водным раствором аммиака (2М) при постоянном перемешивании суспензии и контроле рН. Практический выход составлял 90 %. Было установлено, что осаждение гидроксидов начинается при следующих значениях рН: гидроксида циркония – 1.5 – 2.0, гидроксида индия – 3.0 – 4.3. Таким образом, если осаждение осуществлять приливанием водного раствора аммиака в смесь соответствующих растворов солей, то сначала должен выпасть в осадок $ZrO(OH)_2$ (начало осаждения при рН = 1.5 – 2.0) и в менее кислой среде (рН = 3.0 – 4.3) – $In(OH)_3$. Чтобы достичь практически одновременного осаждения гидроксидов, осаждение следует проводить в сильно щелочной среде (рН = 9), поэтому соосаждение проводили методом обратного титрования. Совместно осажденные гели перемешивали в течение 30 минут. Полученные осадки отделяли фильтрованием, промывая их на фильтре дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- (тест на $AgNO_3$) и высушивали при $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 18 часов.

Синтезировали гидратированные композиции в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ следующих составов: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 мол.% оксида индия. Данные композиции являлись прекурсорами для последующего гидротермального синтеза наноразмерных кристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 .

На втором этапе проводили гидротермальный синтез, который осуществляли в платиновых тиглях, заполненных указанными реагентами и дистиллированной водой, при значениях давления 70 МПа, температуры 250, 350, 400 °С, продолжительность синтеза варьировали от 0.25, 1, 2, 3, 4 ч. Точность

регулирования температуры изотермической выдержки составляла ± 5 °С. Продолжительность термообработки фиксировали по длительности изотермической выдержки (15, 30, 60 минут). Платиновые тигли с веществами помещали в автоклавы, которые, в свою очередь, загружали в печи. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4.2. После гидротермической выдержки при заданных значениях температуры печи отключали, и автоклавы остывали вместе с печью. Продукты синтеза высушивали при 120 °С в течение 12 ч.

На третьем этапе работы проводили термальную обработку полученных нанокристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 по методу спекания следующим образом: навески оксидов массой 0.5 или 0.2 г прессовали в таблетки диаметром ~ 5 мм при давлении 30 кгс/см², затем для удаления адсорбционной и слабосвязанной воды полученные таблетки просушивали при температуре 300 °С в течение 30 минут, помещая их в исходно холодную печь. Просушенные образцы обжигали в атмосфере воздуха при температурах 1050, 1150, 1250 и 1350 °С и продолжительности выдержки от 1, 2, 3 ч. После обжига образцы были окрашены в различные тона желто – зеленого цвета, которые менялись в зависимости от состава и режимов спекания.

4.2.4. Инструментальные методы исследований состава, структуры и свойств изучаемых объектов.

В работе для системной оценки химико-минералогического состава синтезируемых прекурсоров, исходных компонентов систем твердения, а также получаемых наномодифицированных образцов различных систем твердения применялась совокупность физико-химических и структурных методов анализа (таблица 4.9).

При проведении структурных исследований статистическая представительность анализируемых проб обеспечивалась следующей методикой их отбора.

Таблица 4.9 – Используемые физико-химические методы исследования

Контролируемые характеристики структуры	Методы исследования структуры	Приборы
Размер и форма частиц, степень агломерации наночастиц	Лазерная дифракция	Лазерный анализатор частиц Analyzette 22
	Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС): метод динамического светорассеяния	Спектрометр Photocor Complex
	Просвечивающая электронная микроскопия	Электронный микроскоп ЭМ-125, Transmission Electron Microscope H-9500
Качественный и количественный состава наносистемы	ИК – спектроскопия	ИК-спектрометр VERTEX 70
	Рентгенофазовый анализ	Дифрактометр ARL X'TRA
	Рентгенофлуоресцентный анализ	Рентгеновский анализатор VRA – 30 (Carl Zeiss Yena)
	Дифференциальный термический анализ	Дериватографы Paulik – Paulik 3M, "Paulik-Paulik-Erdey Q-1500C"
Фазовый состав и степень гидратации системы твердения	Рентгенофазовый анализ	Дифрактометр ARL X'TRA Siemens D-500HS
Микроструктура системы твердения	Сканирующая электронная микроскопия	Сканирующий зондовый микроскоп Solver 47-PRO JEOL JSM-7001F
Физико-механические свойства системы твердения	Микротвердость	Микротвердомер ПМТ – 3
	Прочность на сжатие	Универсальная 4-х колонная напольная гидравлическая испытательная система INSTRON Sates 1500 HDS

Исходя из условий обеспечения одинаковой вероятности попадания в пробу частиц материала, имеющих случайные колебания состава и структуры,

назначение и подготовка представительной пробы для анализов производились в процессе выделения представительной выборки из генеральной совокупности проб случайного состава. В качестве исходной пробы принималась масса всех образцов, прошедших физико-механические испытания в соответствующем технологическом опыте. Исходную пробу путем последовательных операций разделки (квадратования) с использованием метода случайных чисел доводили до лабораторной и аналитической пробы. За лабораторную пробу принималась проба с минимальной массой, необходимой для выполнения всего комплекса физико-химических анализов, но с другой стороны масса пробы должна обеспечивать сохранение с определенной вероятностью исследуемых особенностей материала. Аналитическая проба образовывалась при отборе от лабораторной пробы определенной массы исследуемого материала, величина которой обуславливается требованиями конкретного метода приборного его анализа: 2,0 – 2,5 г для рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа; 0,5 – 0,6 г для дифференциально-термического анализа; 1,0 – 1,5 г для инфракрасной спектроскопии.

Размер и форма частиц, степень агломерации частиц синтезируемых наноразмерных частиц прекурсоров для нанокерамических композитов и наномодификаторов для цементных систем оценивали методами лазерной дифракции, динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии. Качественный и количественный состав полученных наносистем определяли с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, дифференциально-термического анализов и метода инфракрасной спектроскопии.

Фазовый состав и степень гидратации, кинетические параметры процессов конденсации (гидратации) всех систем твердения характеризовались по данным рентгенофазового анализа; микроструктура полученных систем твердения дополнительно оценивалась сканирующей электронной микроскопией; также проводились физико-механические испытания на прочность.

Метод лазерной дифракции. В данной работе для определения формы и размера частиц комплексной добавки на основе SiO_2 использовали лазерный

анализатор размера частиц «Анализетте 22» модели Nano Тес, который является универсальным прибором для измерения размеров частиц в суспензиях, эмульсиях, порошках и аэрозолях. В данном приборе применяются запатентованная фирмой ФРИЧ система сходящегося лазерного луча. Определение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции основано на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы – под большими углами. Размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема [40]. Диапазон измерений размеров частиц на «Анализетте 22» может варьироваться от 1 до 1000 нм, температура составляла 25 °С. Для осуществления измерений, получаемые прекурсоры или наноразмерные добавки, помещали в водном растворе в приборную кювету, автоматически обрабатывали частицы вещества встроенным ультразвуковым диспергатором и производили измерения с использованием компьютерного обеспечения синхронизированного с прибором.

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС): метод динамического светорассеяния. Для измерения размеров и изучения процессов агломерации наночастиц использовали метод динамического рассеяния света (ДРС). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц. Метод ДРС реализуется в специальных приборах – спектрометрах. В данной работе для определения размера частиц использовался спектрометр Photocor Complex, который предназначен для измерения размеров и коэффициентов диффузии наночастиц в растворах и определения молекулярных характеристик полимерных молекул [40]. Принцип работы спектрометра основан на явлении динамического и статического рассеяния света. Для анализа сигналов используется многофункциональный коррелятор реального времени. Вследствие высокой чувствительности и точности метода статического и динамического

рассеяния света при проведении измерений требуется обращать особое внимание на процедуру подготовки образцов и анализ экспериментальных данных.

Образцы для измерений готовили методом обратного титрования исходного раствора силиката натрия соляной и уксусной кислотами. При постоянном перемешивании коллоидные агрегаты SiO_2 стабилизировали раствором СП Sika[®]ViscoCrete[®] 20HE. 5 мл раствора полученной системы наливали в кювету, которую затем устанавливали в кюветное отделение анализатора и производили измерение. Обработка результатов проводилась автоматически с помощью персонального компьютера.

Просвечивающая электронная микроскопия. В данной работе для определения формы и размера наночастиц модификаторов систем твердения использовали просвечивающий электронный микроскоп Transmission Electron Microscope H-9500 ($v_{\text{уск}} = 75$ кВ) с использованием автоматического анализатора изображений (N=30). Просвечивающий электронный микроскоп, представляет собой высоковакуумные высоковольтные устройства, позволяющие определять размер, форму и строение вещества путем анализа углового распределения электронов, прошедших через образец [245]. Изображение формируется в результате прохождения пучка электронов через анализируемый образец. При этом используются быстрые электроны, для получения которых в современных моделях применяют ускоряющее напряжение порядка 100 – 200 кВ. Образцы для электронно-микроскопического исследования готовили диспергированием порошка в ацетоне, каплю взвеси наносили на углеродную пленку.

Размер частиц в системе $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125 с $v_{\text{уск}} = 75$ кВ) с использованием автоматического анализатора изображений Видеотест 2.0 (выборка N=30). Кроме того, размер нанокристаллов определяли по уширению линий рентгеновской дифракции с использованием методики, описанной в работе [53].

Инфракрасная спектроскопия. В ходе данной работы для определения качественного состава и структуры наномодификаторов использовался метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). ИК-спектроскопия изучает

спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в ИК области, которой соответствует интервал волновых чисел от 100 до 10 000 см^{-1} . ИК спектрофотометр работает в интервале 200 – 4000 см^{-1} , т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. Из всех методов исследования инфракрасный спектр (ИК-спектр) дает наибольшую информацию о структуре соединения. ИК спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений [127, 182]. В ходе анализа использовали ИК-спектрометр VERTEX 70, стандартное спектральное разрешение этого прибора подходит для исследования многих твердых веществ, жидкостей и газов.

Образцы для измерений готовили следующим образом. Растворы полученных добавок высушивали в сушильном шкафу в течение 1 суток при температуре 105 °С. Полученное вещество растирали в фарфоровой ступке до состояния пудры. Из полученного порошка формовали таблетку для исследования на ИК-спектрометре.

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ. Для определения качественного и количественного состава прекурсоров, наномодификаторов, гидратационно-синтезных, термально-синтезных систем твердения, а также для количественного определения воды в прекурсорах для различных систем твердения использовался термический анализ и дифференциальный термический анализ (ДТА), который заключается в измерении температуры (или разности) в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты [40]. В методе ДТА температуру образца сравнивают с температурой некоторого инертного материала (эталона) в процессе линейного повышения окружающей температуры. В качестве эталона в данной работе использовали оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Исследование проводили на приборе системы "Paulik-Paulik-Erdey Q-1500C". При постоянном нагревании любое превращение или реакция, вызываемая повышением температуры, приводит к появлению пиков или впадин на кривых зависимости температуры от времени нагревания. Таким образом, по числу, форме и положению различных экзо- и эндотермических пиков относительно шкалы температур производится

качественная и количественная идентификация исследуемого образца. Аналитические весы имеют точность $20 \pm 0,2$ мг при предельном отклонении, рабочий интервал измерения массы – от 10 мг до 10 г. Начальная температура 20 °С, скорость нагрева печи 10° в минуту. Максимальная температура в печи 1100 °С (при атмосферном давлении).

Рентгенофлуоресцентный анализ. Для установления количественного состава прекурсоров при получении термально-синтезных систем твердения использовали метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Метод основан на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением [40]. При взаимодействии с высокоэнергетичными фотонами атомы вещества переходят в возбуждённое состояние, что проявляется в виде перехода электронов с нижних орбиталей на более высокие энергетические уровни вплоть до ионизации атома. При этом каждый атом испускает фотон с энергией строго определённого значения, соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества.

РФЛА проводили на приборе VRA-30 (Carl Zeiss Yena). Образцы для анализа готовили путем прессования таблеток из порошков с добавлением полихлорвинилового спирта. Масса образцов 0,5 г.

Интенсивность линии спектра элемента от его содержания в прекурсором определяли по формуле:

$$I_{\text{л}} = I_{\text{ср}} - (\Phi_{\text{1ср}} + \Phi_{\text{2ср}}) / 2,$$

где $\Phi_{\text{1ср}}$ - среднее значение фона. Мольная доля гидроксидов циркония и индия рассчитывалась методом интерполяции, исходя из калибровочных графиков для механических смесей гидроксидов индия и циркония:

- для гидроксида циркония $y = 40248.0x + 254405.0$ ($R^2 = 0.9941$);
- для гидроксида индия $y = 8774.5x + 5444.7$ ($R^2 = 0.9958$).

Рентгенофазовый анализ. Фазовый анализ наномодификаторов, прекурсоров и систем твердения осуществляли с использованием рентгенодифрактометрических исследований. Рентгенофазовый анализ (РФА)

основан на исследовании дифракции рентгеновского излучения на поликристаллических образцах и расшифровке полученных данных. Рентгенофазовый анализ выполнялся на рентгеновских дифрактометрах ARL X'TRA и Siemens D-500HS с фильтрованным CuK_α – излучением (медная рентгеновская трубка, $\lambda=1,54178\text{\AA}$). Измерения проводили при температуре 25 °С, угол 2θ варьировали от 10 до 70 °, скорость съемки 5 °/мин, шаг 0,03 °. Для дальнейшей обработки эксперимента применяется пакет специальных разработанных самостоятельно прикладных программ [35] и PDWin 4.0. По данным рентгенофазового анализа также определялась степень гидратации цемента по величине степени гидратации алитовой фазы, в качестве аналитической принималась линия C_3S с межплоскостным расстоянием 1,77 Å. Использовался метод внешнего стандарта, в качестве которого применяли негидратированный цемент.

Метод сканирующей электронной микроскопии. В данной работе для изучения микроструктуры всех систем твердения полученных при наномодифицировании использовался сканирующий зондовый микроскоп Solver 47-PRO. В сканирующем электронном микроскопе сфокусированный пучок электронов отклоняет с помощью магнита и сканирует поверхность образца, при этом детектируются низкоэнергетические (менее 100 эВ) вторичные электроны, возникающие в результате взаимодействия сканирующего пучка с поверхностью твердого тела [111]. Поскольку вторичные электроны характеризуются очень малой энергией, то они способны выходить из поверхностных участков с глубиной порядка 1 – 10 нм, что позволяет качественно характеризовать исследуемую поверхность образца с получением при этом объемных изображений [29]. Образцы для съёмки готовили путем формирования скола твердого материала образца, для обработки данных использовали разработанную программу для ЭВМ [37] (приложение Б и В).

Методика физико-механических испытаний на прочность. Оценка прочности цементного камня с помощью физико-механических методов осуществляется в строгом соответствии с требованиями, установленными

специальными стандартами в соответствии с ГОСТ 310.4 – 81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии». В данной работе применялся разрушающий метод контроля прочности цементного камня. В результате испытания, при полном разрушении образцов выявляются их предельные несущие способности.

Для изучения влияния комплексных добавок на прочностные свойства цементного камня готовили цементные системы путем формования цементной пасты с водой затворения и комплексной добавкой, тщательно перемешивали смесь и укладывали её в предварительно подготовленные формы для изготовления стандартных образцов-кубиков. Форму с цементной смесью на 24 часа накрывали влажной тканью и оставляли твердеть, после чего распалубливали и полученные образцы-кубики помещали в эксикатор, где поддерживали нормальные условия твердения и оставляли до достижения проектного возраста – 1 сутки, 3, 7, 14 и 28 суток. Испытания образцов (кубики) размером «5×5×5 см» вели на испытательной системе INSTRON Sates 1500HDS.

Предел прочности при сжатии силикатного камня (образцы – кубики размером «5×5×5 см») определяли после гидротермальной обработки на испытательной системе Пресс ПСУ – 125 ЗИМ (Армавир).

Прочностные характеристики нанокерамических образцов в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ определяли после спекания, используя микротвердомер ПМТ – 3, предназначенный для измерения микротвердости металлов, сплавов, стекла, абразивов, керамики и минералов вдавливанием алмазных наконечников [95].

Число микротвердости H_v рассчитывали по формуле:

$$H_v = \frac{1854F}{d^2}, \quad (4.10)$$

где F – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н (кгс); d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

Величины трещиностойкости (K_{Ic}) рассчитывали по формуле [95]:

$$K_{Ic} = \frac{0.00153 \times H_v \times c^2}{a \times \sqrt{a}}, \quad (4.11)$$

где H_v – твердость по Виккерсу, ГПа; c – половина диагонали отпечатка, мм;
 a – длина трещины, мм.

Прочность на сжатие нанокерамических композиций в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ (таблетки диаметром 1 см и толщиной 0,5 см) исследовали испытательной системе INSTRON при скорости нагружения пресса 0,13 мм/мин., температуре 25°C, в среде воздуха.

Для обеспечения статистической достоверности результатов физико-механических испытаний количество всех образцов в сериях составляло от 9 до 12. Определено, что внутрисерийный коэффициент изменчивости результатов оценки прочности не превышал 7 – 10 %.

4.2.5. Методы обеспечения и оценки достоверности результатов исследований

Оценка погрешности в косвенных измерениях

Оценку погрешности δ_i в измерениях проводили с использованием стандартного отклонения σ_x , значение которого можно рассчитать по формуле:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (4.12)$$

где \bar{x} – среднее значение в m параллельных измерениях; x_i – значение параметра в i -ом опыте; N – общее количество проведенных экспериментов.

Анализ экспериментальных данных и отбрасывание данных, имеющих значения значительно отличающиеся от среднего, проводили с помощью критерия Шовене по методике, изложенной в работе [183].

Аппроксимация экспериментальных данных

Аппроксимацию экспериментальных данных проводили с помощью метода наименьших квадратов. Задача определения коэффициентов в уравнении

регрессии, описывающей наиболее точно экспериментальные данные, в матричной форме решали следующим образом [45]:

$$[B] = ([X]^T \cdot [X])^{-1} \cdot [X]^T [Y], \quad (4.13)$$

где $[B]$ – вектор-столбец коэффициентов уравнения регрессии; $[X]$ – матрица значений факторов; $[X]^T$ – транспонированная матрица значений факторов; $([X] \cdot [X]^T)^{-1}$ – ковариационная матрица или матрица ошибок; $[Y]$ – вектор-столбец откликов.

Выводы по главе 4.

1. Дана характеристика объектов экспериментальных исследований, и в качестве которых рассмотрены гидратационно-синтезные, гидротермально-синтезные, термально-синтезные системы твердения, являющиеся типичными для большинства строительных композитов.

2. Выделяются с учетом арсенала «нано» рецептурно-технологические условия реализации и факторное пространство постановки экспериментальных исследований.

3. Обоснованы инструментальные методы идентификации состава, структуры и свойств изучаемых объектов (систем твердения) и приняты методы оценки достоверности результатов исследований.

ГЛАВА 5. Экспериментальные исследования условий наномодифицирования структуры строительных композитов с матрицами гидратационно-синтезного типа твердения

В данной главе рассмотрен эволюционный маршрут структурообразования новой фазы в моно- и полиминеральных гидратационно-синтезных системах твердения. Для них определяющим процессом в формировании твердого состояния является получение структур конденсации из исходных веществ при их гидратации в водной среде. В результате имеет место реализация нанотехнологического принципа «снизу – вверх».

В рамках нанохимического подхода переосмысливаются и получают новые трактовки результаты исследований и разработок, осуществленных ранее по вопросам использования мономинерального вяжущего «известки-кипелки» для гидратационного структурообразования и получения по методу компактирования индивидуальных кристаллов портландита искусственного камня (портландитового камня). Рассмотрен эволюционный маршрут гидратации известки-кипелки формирования кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получение из них в сочетании с наполняющим компонентом прочного портландитового камня.

По экспериментальным данным рассмотрена проблема эффективности наномодифицирования систем твердения цемента и структуры цементного камня. Для этого реализован кинетический подход при изучении процесса гидратации цемента в условиях введения модифицирующих структуру цементного камня нанодобавок. Проведена количественная оценка наномодифицирования путем анализа критериальных характеристик в «привязке» их к условиям наномодифицирования. Мера достигаемых изменений кинетических параметров протекания гидратации и твердения цемента и соотнесена с критериями энергоэффективности процесса структурообразования системы твердения цемента – E , длительности его протекания и завершения – τ , достигаемого уровня качества материала по его конструкционным и функциональным характеристикам – R .

5.1. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния гидратационных мономинеральных (известковых) систем твердения в условиях нановоздействий; их эффективность

Решение проблем повышения эффективности производства строительных композитов на современном этапе связывается не только с оптимизацией традиционных технологий их структурообразования, но и с развитием новых «прорывных» нанотехнологических направлений и принципов. В такой постановке перспективным видится задача исследования и разработки вопросов формирования искусственного портландитового камня на основе альтернативных подходов к организации процессов гидратации негашеной кальциевой извести (известки-кипелки), к синтезу монокристаллов портландита и консолидации их в прочный кристаллический сросток – в портландитовый камень, способный выступать в качестве матрицы строительных композитов [224].

Исходными посылками к определению и обоснованию задачи получения портландитового камня являются следующие данные. Гидратационное твердение мономинеральных систем характеризуется широким временным диапазоном развития процессов. Например, образование твердого геля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (опала, халцедона) посредством гидратации SiO_2 занимает миллионы лет; возникновение гидратных соединений сульфата кальция продолжается минуты или десятки минут, а гидратация CaO с получением кристаллов его гидроксида (портландита) может протекать за еще более короткий промежуток времени. При таком различии в динамике гидратационного твердения все вяжущие системы моно-, да и полиминерального состава подчинены, тем не менее, единой определенной последовательности протекания процессов достижения камневидного состояния. Эти процессы начинаются с момента контакта поверхности частиц вяжущего вещества с жидкой фазой и могут включать: адсорбцию, хемосорбцию и смачивание; пептизацию, гидролиз и гидратацию; насыщение и пересыщение раствора соответствующими анионами и катионами; зародышеобразование и кристаллизацию; формирование сростка кристаллов с возникновением контактов примыкания, срастания и прорастания; рекристаллизацию сростка.

С точки зрения формирования прочного искусственного камня наиболее ответственным в эволюционном маршруте гидратации и твердения является процесс конденсации, выражающийся в кристаллизации и рекристаллизации [35, 205]. Явления в этом процессе носят в целом конструктивный характер, могут сопровождаться устранением структурных дефектов, получением структурно более совершенных кристаллических образований, в том числе сростков. Вместе с этим процессы кристаллизации и рекристаллизация могут приводить к деструкции кристаллов и сростков за счет действия кристаллизационного давления при высоких не регулируемых скоростях процесса гидратации, зародышеобразования и кристаллизации [41]. Такая деструкция может усиливаться рядом дополнительных факторов: а) температурными объемными изменениями частиц твердой фазы в условиях повышенной экзотермии реакции гидратации вяжущих веществ; б) действием явления дегидратации новообразований; в) паровыделением при возможном интенсивном разогреве в системе «вяжущее вещество – вода» и др. Именно так обстоит дело с гидратацией и твердением негашеной извести-кипелки [120], которые в зависимости от отношения «известь»/«вода» завершаются, как известно, получением не камневидного продукта, а извести-пушонки или известкового теста. И причина этого заключается, прежде всего, в исключительно высоком термодинамически неравновесном состоянии продукта обжига карбоната кальция – кальциевой извести. Такое состояние обуславливает «взрывное» (аномальное) развитие процесса гидратации CaO , кристаллизации Ca(OH)_2 на фоне чрезвычайно высокого тепловыделения.

Из сказанного очевидно, что «камнем преткновения» в использовании потенциала извести-кипелки для образования качественного монолита из кристаллов портландита является «саморазрушающий» характер кристаллизации Ca(OH)_2 . И тем не менее, если исходить из того, что процессы отвердевания мономинеральных вяжущих подчиняются единым закономерностям, обоснованной следовало бы считать возможность прямого получения монолита и при гидратации

СаО и кристаллизации портландита – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то есть возможность формирования прочного портландитового камня и на основе извести-кипелки.

Значимость практической реализации такой предполагаемой возможности очевидна. Действительно, если бы удалось найти приемлемые способы управления формированием прочного портландитового кристаллического сростка, то можно было бы создать эффективные технологии изготовления строительных материалов и изделий из доступного и относительно малоэнергоёмкого исходного вяжущего вещества, каким является известь. При этом в ряде случаев получения строительных изделий можно было бы отказаться от применения клинкерного цементного вяжущего.

Необходимо отметить, что попытки преодоления саморазрушающего характера гидратации извести-кипелки ранее неоднократно предпринимались. Еще в 80-х годах 19-ого века Михаэлис проводил специальные опыты и показал возможность обеспечения эффекта гидратационного твердения извести; в последующем в конце 19-ого и начале 20-ого веков Петерс, Бухгольц, Гресси, Черников и Оденберг, Каплан в той или иной постановке исследовали и предлагали использовать положительные эффекты механизма гидратационного твердения извести-кипелки. С 30-х годов 20-ого века благодаря работам практика-изобретателя Смирнова И.В. интерес к проблеме формирования гидратационных систем твердения извести вновь возрос. Эмпирические приемы Смирнова И.В. получили научное развитие в работах Осина Б.В., который в итоге обосновал «условия высокопрочного гидратационного твердения извести». Работы Осина Б.В. стимулировали в 40-60-е годы прошлого века широкие исследования по проблеме гидратационного твердения извести. И в этой связи можно назвать имена отечественных ученых Ребиндера П.А., Логгиновой Г.И., Значко-Яворского И.Л., Попова Н.А., Волженского А.В., Боженова П.И., Зацепина К.С. и др. Результатом проведенных ими работ стало создание технологии производства силикатных ячеистых бетонов и плотных силикатных бетонов по так называемой «кипелочной» и «комбинированной» схемам. Но эти, безусловно, практически важные и реализованные достижения составили как бы «второй план» в проблеме

структурообразования портландитового камня. «Первый же план», связанный с исследованиями структурообразования именно мономинерального продукта твердения извести-кипелки, то есть портландитового сrostка и камня, оказался «в тени». Не случайно поэтому Чемоданов Д.И. высказывал мнение о явно недостаточном масштабе исследований простых двухкомпонентных систем «оксид-вода», к которым относится и система $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$.

Смирнов В.В. и Осин Б.В. показали, что негашеная известь способна схватываться и твердеть подобно таким вяжущим как гипс. Известны, к примеру, успешные лабораторные эксперименты получения достаточно прочного (до 600 кГс/см^2) портландитового камня. Но эти положительные результаты, к сожалению, не завершились промышленным выходом.

Термодинамический и физико-химический анализ проблемы приводит к выводу о том, что для воздействия на неуправляемый взрывной характер гидратации CaO и кристаллизации Ca(OH)_2 требуется обратиться к следующей системе принципов и приемов торможения процессов гидратации и кристаллизации: 1) изменению термодинамического состояния самого продукта обжига карбоната кальция (извести) за счет применения новых технологий и режимов декарбонизации CaCO_3 ; 2) изменению теплового баланса системы «известь – вода» посредством «разбавления» ее жидкой фазой и (или) термопассивным компонентом; 3) химическому регулированию процессов гидратации извести-кипелки и кристаллизации портландита с помощью добавок, «вмешивающихся» в кинетику процессов; 4) принудительному изменению теплообмена системы «известь – вода» с внешней средой.

Все указанные принципы и приемы, несущие в себе определенный физико-химический смысл, способны, как установлено, обеспечить лишь некоторый «смягчающий» эффект. Поэтому, пожалуй, единственным радикальным эффективным приемом преодоления «камня преткновения» оказывается предлагаемое нами отделение стадии образования индивидуальных кристаллов Ca(OH)_2 от стадии формирования из них сrostка. Такое решение [239] позволяет исключить явление саморазрушения сrostка, но требует создания, во-первых,

технологии предварительного получения индивидуальных разобщенных кристаллов портландита с неравновесным энергетическим состоянием, а, во-вторых, технологии последующего формирования из них структуры искусственного портландитового камня, например, по механизму контактно-конденсационного твердения [289] после принудительного компактирования кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Данное предложение и разработанные ранее [239] соответствующие приемы способны, как установлено, обеспечить формирование структуры искусственного портландитового камня с прочностью при сжатии до 30 МПа непосредственно после прессового формования. Для сравнения отметим, что такие показатели сопоставимы с прочностью образцов цементного камня при определении активности цемента традиционных марок в 28-ми суточном возрасте их нормального твердения.

Сегодня понятно, что «идея» предложенной технологии и ее прикладные решения [220, 239] исходили из положений нанохимического подхода и соответствующего использования средств из арсенала «нано» при получении структур портландитового камня, при формировании структур бесклинкерных строительных композитов на его основе. В таблице 5.1 приведена идентификация гидратационно-синтезной (известково – мономинеральной) системы твердения как объекта технологии наномодифицирования её структуры при получении строительных композитов. В соотнесении с этим в проведенных ранее исследованиях [220, 234, 239] выделялись три взаимосвязанных проблемы: 1) получения индивидуальных кристаллов портландита с управляемой мерой неравновесности, для чего потребовалось обратиться к возможностям золь-гель технологии; 2) формирования искусственного камня из индивидуальных кристаллов портландита посредством их компактирования в сростки контактно-конденсационного типа; 3) получения строительного композита на основе компактирования индивидуальных кристаллов портландита в сочетании с микронаполняющими частицами природных или техногенных дисперсных материалов.

Таблица 5.1 – Идентификация эволюционного маршрута формирования гидратационно-синтезной (известково – мономинеральной) системы твердения как объекта технологии наномодифицирования её структуры при получении строительных композитов (по Чернышову Е.М., Потамошневой Н.Д.)

Суть технологии получения строительного композита	Обеспечение рецептурно-технологических условий формирования монолитной композитной структуры из сростка кристаллов портландита и наполняющего компонента.
Отличительные признаки формирования структуры его системы твердения	Отличительные признаки формирования системы твердения по принципам нанотехнологии: существует проблема обеспечения монолитности портландитовой системы твердения, заключающаяся в том, что требуется преодолеть процесс саморазрушения при кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – портландита и образовании кристаллического сростка. В качестве эффективного приема преодоления этого явления предложено отделить стадию образования индивидуальных кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от стадии формирования из них сростка. Такое технологическое решение предполагает: 1) разработку золь-гель синтеза индивидуальных кристаллов портландита с управляемой мерой термодинамической неравновесности; 2) последующее компактирование индивидуальных кристаллов портландита в сросток контактно-конденсационного типа с получением искусственного портландитового камня как системы твердения для композитов.
Тип физико-химического взаимодействия и механизм получения твердого состояния	По типу взаимодействия – реакция присоединения $\text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ По механизму процесса – конденсация и формирование микро- и нанокристаллов портландита $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ По результатам взаимодействия и конденсации образуются индивидуальные микро- и нанокристаллы портландита и мономинеральный портландитовый сросток (искусственный портландитовый камень)
Исходные научные основания управляемой технологии	Закономерности кинетики гетерогенных процессов гидратации и образования индивидуальных кристаллов с управляемыми характеристиками кристаллохимического строения и меры неравновесного термодинамического состояния; закономерности влияния этих характеристик на процессы синтеза монолитной структуры в виде сростков кристаллов.
Задачи наномодифицирования	1) управление эволюционным маршрутом золь-гель синтеза индивидуальных кристаллов портландита с применением арсенала «нано» с целью регулирования скорости процессов гидратации, зародышеобразования и кристаллизации портландита; 2) обеспечение условий микро- и наномодифицирования кристаллов портландита по размеру, форме, энергетическому состоянию с учетом возможностей получения контактно-конденсационного кристаллического сростка и монолитной структуры порландитовой системы твердения для композитов.
Инструменты наномодифицирования из наноарсенала	Реализация принципа «снизу – вверх»: 1) изменение В/Т отношения (вода-известкового отношения – В/И); 2) изменение температурного режима гидратации (регулирование начальной температуры извести и воды; принудительный отвод теплоты экзотермической реакции гидратации); 3) введение добавок с целью регулирования кинетики гидратации извести и кристаллизации.
Прогнозируемые эффекты технологии наномодифицирования по критериям E, τ , R	Изменение энергии активации зародыше-образования и кристаллизации. Обеспечение посредством компактирования и соответствующей консолидации индивидуальных кристаллов в монолитный кристаллический сросток. Мгновенное упрочнение искусственного портландитового камня при компактировании индивидуальных кристаллов портландита в кристаллический сросток.

5.1.1 Золь-гель технология получения индивидуальных нано-, микроразмерных кристаллов портландита с управляемой мерой неравновесности

Разработке вопросов золь-гель технологии получения нано-, микродисперсных кристаллов портландита предшествовал кинетический анализ системы «негашеная известь – вода» с целью оценки особенностей процесса гидратации.

Практически все вяжущие вещества моно- и полиминерального состава с точки зрения развития их гидратации подчиняются закономерностям кинетики гетерогенных процессов, в которых характеристики скорости определяются влиянием факторов поверхности раздела (удельной площади поверхности, удельной активности поверхности), выражающемся в действии кинетического и диффузионного контроля.

В отличие от этого развитие процесса гидратации негашеной извести допустимо отнести к закономерностям кинетики гомогенных процессов. Объясняется это тем, что вследствие адсорбции и хемосорбции жидкой фазы весьма интенсивно и практически мгновенно проявляется эффект пептизации (диспергирования) зерен извести с достижением значений удельной площади поверхности образующихся нано-, микрочастиц свыше 20000 см²/г. Это означает, что уже с первых моментов смесь «известь – вода» начинает вести себя как квазигомогенная система, в которой доступ жидкой фазы к поверхности кристаллов СаО обеспечен практически во всем объеме зернистых частиц исходной извести-кипелки. В результате динамика процессов контролируется преимущественно кинетическим фактором при исключительно незначительной роли диффузионного фактора [224].

Изложенное выше обращение к характеристике кинетических особенностей гидратации негашеной извести важно с точки зрения квалификации эволюционного маршрута структурообразования, то есть основных его стадий - достижения насыщения и пересыщения, формирования первичных кластеров зарождения кристаллов, роста кристаллов, формирования кристаллического сростка, рекристаллизации и т.д. Такое обращение важно и с точки зрения

выделения средств «нано» для управления процессом гидратации извести и выращивания индивидуальных кристаллов портландита с различной мерой неравновесности состояния. Уточним, что речь идет о получении разобщенных кристаллов портландита с неравновесным энергетическим состоянием, предопределяющим способность кристаллов принудительно компактироваться в кристаллический сросток и образовывать контактно-конденсационную структуру твердения.

С учетом того, что качественные характеристики искусственного кристаллического камня предопределяются свойствами и состоянием слагающих его исходных монокристаллов, в наших исследованиях рассмотрены возможности управления состоянием кристаллов портландита при варьировании водо-твердого (водо-известкового В/И) отношения от $V/I = 1$ до $V/I = 5$, температурного фактора (по начальной температуре извести, воды) в диапазоне от 20 до 100 °С; дополнительно к этому исследовали режимы гидратации с принудительным теплоотводом при температуре окружающей среды минус 5 – 10 °С. Продукт гидратации, то есть портландит, исследовали непосредственно после завершения гидратации; проводились также опыты по оценке состояния кристаллов после 7 и 20 суток их выращивания в разбавленных (при $V/I = 5$) суспензиях. Во всех случаях пробы продукта гидратации извести (использовалась молотая известь-кипелка с массовой долей активной CaO 80-85 % и удельной площадью поверхности частиц 5000 – 5200 cm^2/g) подвергались обезвоживанию вакуумированием при температуре 50 ± 2 °С [224].

Всего ранее [239] было рассмотрено более 20 вариантов выращивания индивидуальных кристаллов портландита и получения из них формовочных смесей для компактирования. Достигаемое в каждом из вариантов состояние монокристаллов портландита оценивалось методом рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, растровой электронной микроскопии и калориметрии. Результаты исследований показывают [220], что характеристики кристаллов портландита весьма чувствительны к условиям их получения.

По данным оценки дисперсного состава кристаллов портландита (методом лазерной дифракции на приборе анализатора размера частиц «Анализетте 22») установлено, что определенная часть кристаллов может иметь наноразмерный масштаб, при том, что основная часть соответствует микроразмерному масштабу (рисунок 5.1, таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Размерные характеристики монокристаллов портландита, полученных при различных условиях гидратации СаО извести [224]

Варианты получения	Массовая доля в размерном диапазоне (мкм), %						
	0 – 0,5	0,5 – 5	5 – 20	20 – 35	35 – 50	50 – 100	менее 5
Вариант I	2	20	43	12	23	0	22
Вариант II	0	36	44	13	7	0	36
Вариант III	0	39	37	24	0	0	39
Гидратация «на холоду»	0	63	30	7	0	0	63
Диапазон	Наноразмерный		Микроразмерный				

По результатам рентгенофазового анализа образцов кристаллов портландита, полученных по вариантам I, II, при полной идентичности «набора» дифракционных максимумов интенсивность и ширина наиболее характерных для портландита линий 4,91 и 2,62 Å заметно неодинаковы [239].

Методом инфракрасной спектроскопии установлено [220], что особенности выращенных монокристаллов портландита могут выражаться в отличии форм связи и видов воды в них.

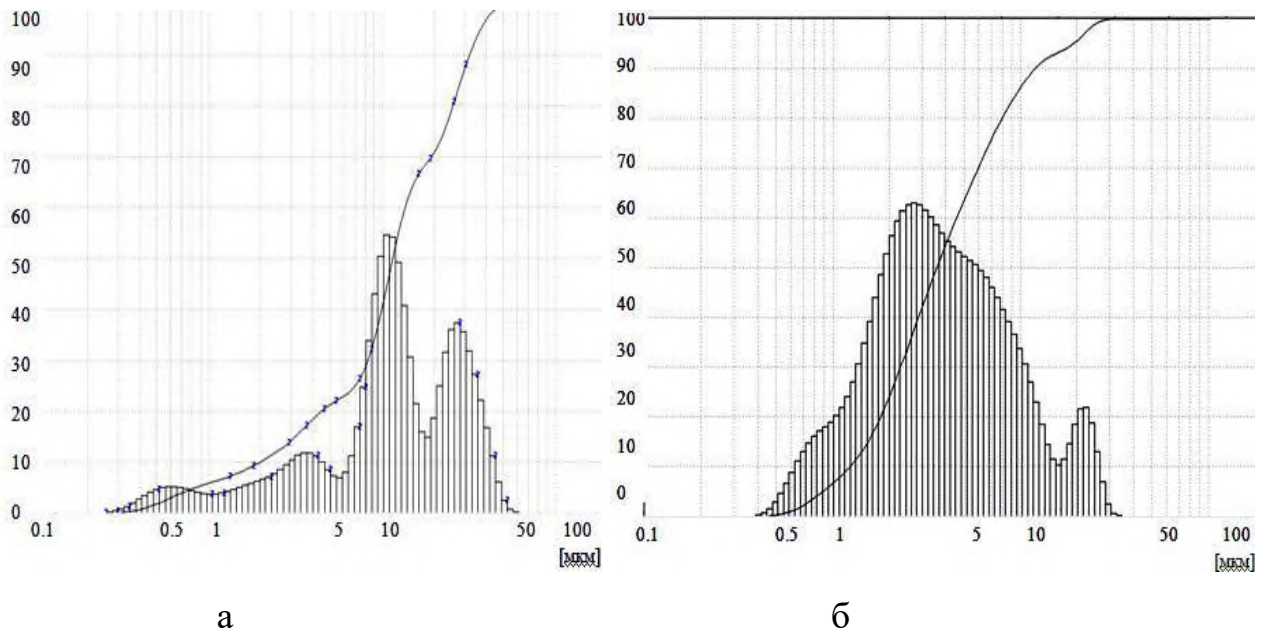


Рисунок 5.1 – Интегральные и дифференциальные кривые дисперсного состава кристаллов портландита, полученных в различающихся вариантах гидратации извести. Обозначено: а – обычный способ гидратации; б – способ гидратации «на холоду» [224]

Это подтверждается наличием и различием у портландита вариантов I – III на инфракрасных спектрах полос поглощения с частотой $3600 - 3100 \text{ см}^{-1}$, 1600 см^{-1} , а также полос поглощения в низкочастотной области $600 - 400 \text{ см}^{-1}$, характерных соответственно для гидроксильной, кристаллогидратной и свободной воды.

Электронно-микроскопические исследования также свидетельствуют, о том, что форма и размер монокристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ чувствительны к условиям их получения. Монокристаллы портландита при гидратации CaO по варианту I имеют преимущественно форму гексагональных пластин, размер которых в поперечнике составляет от десятков нанометров до $2 - 4 \text{ мкм}$ при их толщине менее $0,5 \text{ мкм}$. Гидратация CaO и кристаллизация $\text{Ca}(\text{OH})_2$, осуществленные по варианту II, обеспечивают формирование более мелких по размеру и без правильной формы пластин портландита (поперечником от нескольких десятков нанометров до 1 мкм); отмечается также присутствие волокнисто-игольчатых образований с длиной до 3 мкм при поперечнике в несколько десятков

нанометров (это не противоречит данным о том, что $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в определенных условиях может кристаллизоваться в виде игл и волокон [41]). При проведении гидратации CaO и кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по III варианту формируются монокристаллы портландита от очень мелких (менее 1 мкм) без правильной формы до четко выраженных гексагональных пластин размером в поперечнике 1 – 3 мкм при толщине 0,2 мкм.

Для всех вариантов гидратации отмечается, что сформированные кристаллы хаотично размещены в объеме, кристаллитная структура характеризуется наличием как разобщенных кристаллов, так и их агрегатов. Наблюдаемое агрегатирование монокристаллов незавершенной и (или) завершенной формы является отражением их «стремления» к формированию кристаллического сростка, который, тем не менее, не может образоваться из-за действия факторов саморазрушения кристаллического сростка. В итоге структура оказывается неоднородной, в ней встречается большое количество агрегатов кристаллов (образований с уложенными в «цепочечные» звенья кристаллами), но без плотных контактов между кристаллами; ансамбли агрегатов имеют хаотичную пористую структуру. В целом кристаллитная структура из портландита не образует сплошного объемного каркаса и не выглядит монолитной.

Калориметрический метод позволил показать, что смачивание водой кристаллов портландита в зависимости от вариантов их получения проходит с различной скоростью и сопровождается существенно отличающейся величиной тепловыделения (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Оценка теплоты смачивания кристаллов портландита, полученных различными вариантами золь-гель технологии [224]

Варианты получения	Скорость изменения температуры при смачивании, °С/мин	Теплота смачивания, кДж/кг
Вариант I	0,052	25,7
Вариант II	0,055	40,0
Вариант III	0,045	28,5

Последнее подтверждает различное их энергетическое (термодинамическое) состояние и предопределяет соответственно физико-химическую их активность в последующих процессах компактирования.

5.1.2 Формирование искусственного камня из индивидуальных кристаллов портландита посредством их компактирования в сростки контактно-конденсационного типа

Для всех вариантов получения индивидуальных кристаллов портландита предусматривалось компактирование из них образцов-цилиндров диаметром и высотой 3 см при приложении прессового давления 100 МПа. Анализ совокупности полученных результатов позволил выделить для детального сопоставительного исследования структуры и свойств портландитового камня «I, II, III» – варианты золь-гель технологии управления структурообразованием монокристаллов портландита. Варианты отличались скоростью гидратации CaO и кристаллизации Ca(OH)₂, что обеспечивалось варьированием концентрационных соотношений в системе CaO – Ca(OH)₂ – H₂O за счет регулирования величины водо-твердого фактора, режимов перемешивания, температурных условий протекания процессов и др. (ноу-хау работы) [239].

Технологически достигаемые в вариантах I – III различия индивидуальных кристаллов портландита приводят к заметному изменению свойств портландитового камня контактно-конденсационного твердения: при средней плотности искусственного портландитового камня 1300-1400 кг/м³ предел прочности при сжатии может лежать в пределах от 4 до 28 МПа, величина водопоглощения через 72 часа составлять 28 – 31 %; коэффициент размягчения (отношение прочности материала в водонасыщенном состоянии к прочности в высушенном до постоянной массы состоянии) при этом может быть от 0,51 до 0,83 (таблица 5.4). Портландитовый камень, сформированный из монокристаллов Ca(OH)₂ имеет по данным электронно-микроскопических исследований плотную упаковку, микропоры оказываются меньше размера частиц.

Таблица 5.4 – Свойства портландитового камня, сформированного из монокристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [224]

Свойства камня	Получение кристаллов портландита по вариантам		
	I	II	III
Средняя плотность, кг/м^3	1330	1400	1390
Предел прочности при сжатии непосредственно после формования, МПа	4,0	28,1	27,4
Водопоглощение, % по массе			
Через 72 ч	30,8	27,9	28,9
Через 28 суток водонасыщения	31,9	28,4	29,0
Коэффициент размягчения $K_p = \frac{R_{вод}}{R_{сух}}$	0,51	0,83	0,71
Отношение предела прочности при сжатии после формования к пределу прочности при сжатии в водонасыщенном состоянии	1,85	1,11	0,95

При получении портландитового монолита прессованием наблюдается измельчение кристаллов – размер частиц уменьшается примерно в 1,5 – 2 раза. Видно, что прочный камень формируется не только за счет контактов примыкания, но и контактов срастания кристаллов (рисунок 5.2).

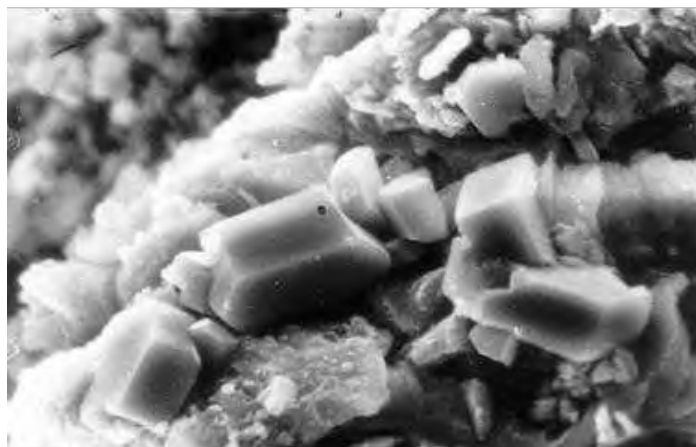


Рисунок 5.2 – Электронная микрофотография портландитового камня (увеличение 2800 раз) [224].

Материал обладает достаточно высокой водостойкостью (коэффициент

размягчения более 0,8), и это говорит о том, что формирование прочного портландитового камня контактно-конденсационного твердения определяется не силами капиллярного стяжения, а силами физико-химической природы.

В образцах, хранившихся в течение 5 лет на воздухе, основными в структуре являются кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в виде гексагональных пластин и призм, а также кристаллы вторичного карбоната кальция в виде ромбоэдров. В образцах наряду с контактами примыкания и срастания при электронномикроскопическом исследовании обнаруживаются контакты прорастания. Отмечается повышение средней плотности портландитового камня примерно на 20 % и рост прочности с 25 – 30 до 45 МПа, то есть в полтора раза [239]. В течение 15 лет нахождения в воде образцы сохраняли целостность.

Проведенные исследования и достигнутые результаты позволяют говорить о том, что получаемый по предложенной технологии портландитовый камень может рассматриваться в качестве одной из перспективных матричных субстанций для бесклинкерных малоэнергоёмких композиционных материалов.

5.2. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния гидратационных полиминеральных (цементных) систем твердения в условиях нановоздействий; их эффективность

Контекст прикладной задачи управления формированием структуры и свойствами цементного камня в условиях применения нанохимического подхода и использования средств из арсенала «нано» делает обоснованным обращение к следующим посылкам. Наномодифицирование необходимо рассматривать одновременно как «действие», как «процесс» и как «результат». При этом «действие» выбирается из арсенала «нано» в предположении и стремлении организовать «процесс» гидратации цемента и структурообразования цементного камня с учетом желаемого «результата», оцениваемого по критериям эффективности наномодифицирования. Такими критериями принимаются энергоэффективность процесса структурообразования системы твердения цемента – E , длительность его протекания и завершения – τ (tau), достигаемый уровень

качества материала по его конструкционным и функциональным характеристикам – R [223].

С учетом указанного при наномодифицировании речь должна идти о решении двуединой задачи обеспечения условий эффективности наномодифицирования систем твердения цемента и структуры цементного камня. В этом смысле, с одной стороны, требуется организовать процесс по критерию E и связанному с ним критерию τ , а с другой, – по критерию R . В первом случае потребуется рассмотреть вопросы, относящиеся к существованию кинетики гидратации и твердения цемента, а во втором – к существованию взаимосвязи механики проявления конструкционных и функциональных свойств с характеристиками формируемой структуры цементного камня по его химическому, минералогическому, дисперсному, морфологическому составу.

В постановке «кинетических» вопросов потребуется исходить из того, что гидратация цемента развивается как гетерогенный механо-физико-химический процесс. И поэтому целесообразно рассматривать и раскрывать пространственно-геометрическую обстановку при гидратации зерен цемента, выделяя в связи с этим так называемые «приповерхностные» и «межзерновые» гидратационные объемы, в которых будет происходить зарождение и развитие новообразований твердой фазы.

Есть основания полагать, что в «приповерхностных» и «межзерновых» объемах эволюционный маршрут формирования твердого состояния будет существенно различаться. И это означает, что наномодифицирование структуры цементного камня в этих объемах будет связано с применением отличающихся приемов из арсенала «нано».

Образование новой фазы в «приповерхностных» объемах можно квалифицировать как процесс, протекающий с участием и большим влиянием фактора поверхности зерен цемента – площади поверхности и её свойств. Поэтому в данном случае с точки зрения условий и технологии наномодифицирования необходимо говорить о применимости средств механо-химической активации поверхности частиц цемента, а также о возможности

физико-химического изменения свойств поверхности введением в цементно-водные суспензии добавок поверхностно-активных веществ (в том числе пластификаторов, суперпластификаторов).

Развитие новой фазы в «межзерновых» объемах допустимо [16, 144, 236] рассматривать как квазигомогенный процесс, в связи с чем формирование новообразований правомерно анализировать в трактовках эволюционного маршрута обретения твердого состояния в гомогенных системах [20, 125]. В результате в данном случае применимым из средств арсенала «нано» здесь видится, в первую очередь, использование добавок наномодификаторов.

Все отмеченные посылки имеют прямое отношение к обоснованию методологических и методических вопросов организации экспериментальных исследований проблемы эффективности наномодифицирования систем твердения цемента и структуры цементного камня.

Количественные и качественные кинетические изменения характеристик твердой, жидкой фаз и порового пространства твердеющего цемента являются результатом последовательного и параллельно-последовательного протекания во времени совокупности следующих процессов: смачивания, адсорбции и хемосорбции; пептизации частиц цемента (диспергирования в жидкой фазе); диссоциации клинкерных минералов цемента и образования соответствующих катионов и анионов; диффузии продуктов диссоциации из «приповерхностного» в «межзерновой» гидратационный объем; формирования и изменения в ходе диффузии градиента концентраций этих продуктов в «приповерхностном» и «межзерновом» объемах; постепенного повышения концентрации анионов, катионов и достижение состояния их насыщения и пересыщения в жидкой фазе «межзернового» объема. Все указанные процессы можно рассматривать как, своего рода, «подготовку» к реализации стадий и переходов эволюционного маршрута формирования твердой фазы, то есть к появлению молекулярных кластеров и зародышей частиц новой фазы, росту частиц, их агломерации в ходе формирования из них кристаллов, сростков кристаллов и пространственного твердофазного каркаса цементного камня.

В целях оценки эффективности технологии наномодифицирования по критериям E и τ требуется эволюционный маршрут количественно характеризовать кинетической функцией степени гидратации цемента во времени $C_2 = f(\tau)$, скоростью гидратации $dC/d\tau$, энергией активации процесса гидратации E_a в причинно – следственном соотнесении этих показателей с видом и характеристиками применяемого цемента, с величинами B/C – отношения, типом добавок наномодификаторов, их дозировкой ω (омега), а также с температурными условиями T осуществления гидратации.

В «межзерновом» объеме кинетика реализации эволюционного маршрута будет оказываться под непосредственным влиянием развития процесса гидратации цемента в «приповерхностном» объеме его зерен. Средством управления показателями эволюционного маршрута следует считать, прежде всего, изменение условий и обстановки по насыщению $(C - C_1)$ и пересыщению $\gamma_{кр} = C_1 / (C - C_1)$ системы «цемент + вода» анионами и катионами, образующимися в «приповерхностном» объеме при гидратации клинкерных минералов. Изменение обстановки по насыщению и пересыщению будет зависеть от скорости гидратации в «приповерхностном» объеме зерен цемента, а с другой стороны, от скорости диффузии катионов и анионов в «межзерновой» объем.

Чем большее пересыщение $\gamma_{кр}$ (гамма) создается в целом в системе, тем меньшим оказывается энергетический порог $\Delta G_{кр}$ формирования частиц новой фазы [248] с молярным объемом V_m и поверхностным натяжением σ (сигма)

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3V_m^2}{3R^2T^2(\ln\gamma_{кр})^2} \quad (5.1)$$

Одновременно, чем более высоким будет насыщение $(C - C_1)$, тем меньшим окажется критический размер $r_{кр}$ зарождающихся частиц

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V_m C_1}{T(C - C_1)} \quad (5.2)$$

Таким образом, именно с проблемой управления мерой насыщения и пересыщения оказывается связана энергоэффективность процесса. Наиболее приемлемыми технологическими приемами такого управления следует считать

влияние температурных условий и действие фактора введения нанодобавок как потенциальных центров зародышеобразования и кристаллизации.

Результативность введения добавок наномодификаторов может, исходя из вышесказанного, характеризоваться мерой понижения энергетического порога формирования частиц новой фазы $\Delta G_{кр}$ и, соответственно, уменьшения энергии активации E_a процесса гидратации. Константа его скорости K будет экспоненциально (по Аррениусу) возрастать согласно

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (5.3)$$

При этом влияние числа вводимых при применении нанодобавок центров кристаллизации I_n на увеличение скорости гидратации v обеспечит повышение приращения объема новой фазы (возрастание степени гидратации цемента) dV в единицу времени τ согласно [191] выражению

$$dV = \frac{4\pi I_n}{3} [V_0 - V(\tau)] v^3 (\tau_0 - \tau)^3 d\tau. \quad (5.4)$$

Анализируя систему твердеющего цемента как объект технологии наномодифицирования, важно специально отметить, что эволюционный маршрут образования и накопления твердой фазы, развиваясь параллельно в «приповерхностном» и «межзерновом» объемах, будет находится в условиях кинетического и диффузионного контроля процесса гидратации и твердения цемента. И эта характерная особенность гидратации и твердения цемента должна учитываться в технологии наномодифицирования структуры. К примеру, результативность введения добавок наномодификаторов с учетом этого будет зависеть от температурных условий осуществления процесса гидратации, поскольку параметры кинетического и диффузионного контроля в значительной мере связаны с температурным фактором. С учетом это важно акцентировать здесь внимание на том, что действие фактора введения добавок наномодификаторов и температурного фактора может оказаться в противоречии, если иметь в виду влияние кинетического и диффузионного контроля на развитие гидратации, на её кинетику. Такое противоречие от влияния этих двух факторов

может оцениваться по изменению величины температурного коэффициента скорости гидратации в цементно-водных смесях в присутствии нанодобавок.

В двуединой задаче обеспечения эффективности технологии наномодифицирования систем твердения цемента определяющим является не только вопрос кинетики процесса, но и вопрос регулирования при этом характеристик формируемой структуры цементного камня по его дисперсному и морфологическому составу. Средством такого регулирования, важного с точки зрения критерия R , оказывается изменение дозировки нанодобавок соответствующего вида, от чего непосредственно зависит мера дифференциации «межзернового» кристаллизационного объема, в котором возникают частицы новой фазы, на «зоны кристаллизации» (явление «зонирования»). Формирование и появление таких зон оказывается следствием влияния активных наноразмерных частиц добавок на энергетическую неравновесность состояния кристаллизационного объема. В целом в проблеме наномодифицирования следует говорить о задаче размерного «зонирования» и кластеризации кристаллизационного объема продуктов гидратации цемента.

Одновременно с управляемым «зонированием» и кластеризацией принципиально важным оказывается вопрос о возможности регулирования морфологии частиц образующейся твердой фазы как за счет действия и влияния вида нанодобавок, величины их дозировок, так и за счет фактора комплексности состава добавок, когда совместно с наноразмерными частицами используются пластификаторы и суперпластификаторы [341, 342] и когда одновременно реализуются два механизма наномодифицирования. Первый из них связан с действием наночастиц как центров кристаллизации, а второй с действием поверхностно активных веществ как регуляторов свойств поверхности частиц цемента и формы частиц возникающих новообразований и развивающихся кристаллов в условиях избирательной адсорбции на них поверхностно-активных веществ.

Таким образом, можно сформулировать задачи при введении нанодобавок в гидратационно-синтезную систему твердения: поставить под контроль кинетику

процесса структурообразования; изменить кинетические параметры процесса структурообразования; повысить эффективность процесса структурообразования, имея в виду базовые критерии эффективности – энергоемкость процесса E , длительность процесса τ , качественные характеристики материала R ; оптимизировать протекание процесса. На рисунке 5.3 представлена формализация задачи наномодифицирования структуры цементного камня.

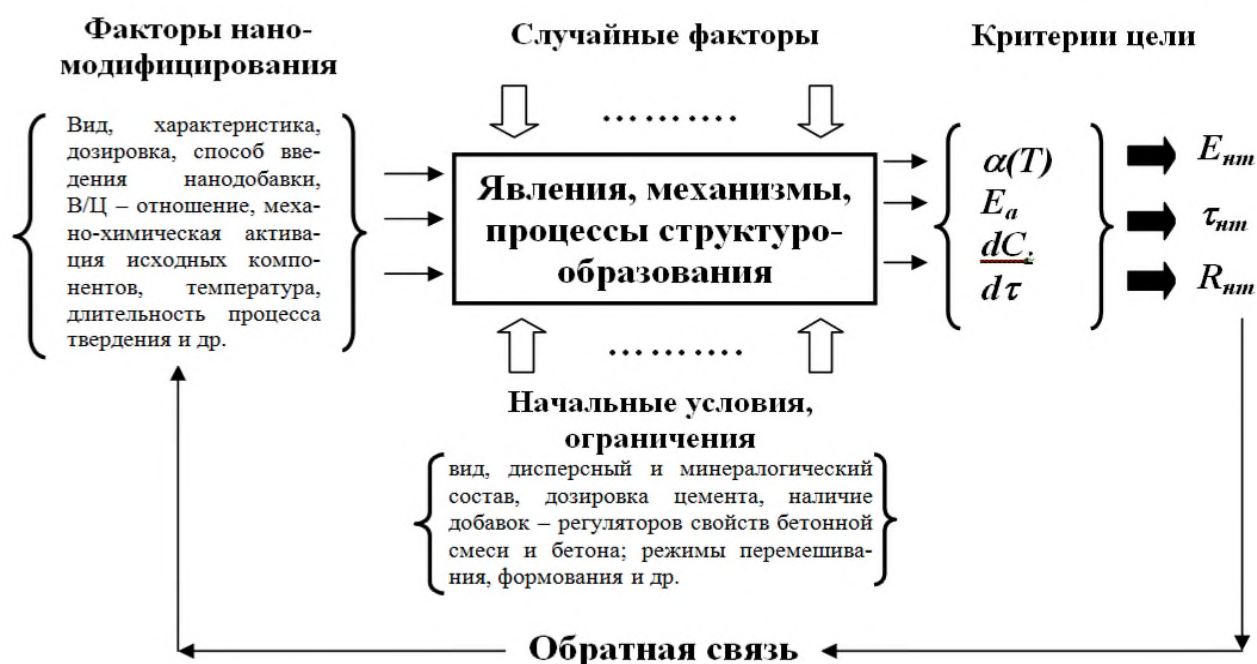


Рисунок 5.3 – Схема формализации задачи наномодифицирования структуры цементного камня

В связи с такой постановкой проблемы критериев и условий эффективности технологии наномодифицирования важно коснуться вопроса о возможной дозировке добавок. Для этого потребуется исходить из модели физико-химического и соответственно энергетического влияния отдельной наноразмерной частицы на развитие процессов формирования новообразований в окружающем её объеме системы, наполненной катионами и анионами, диффундирующими из «приповерхностных» объемов в качестве продуктов диссоциации клинкерных минералов в водной среде.

В этой связи можно говорить о «нано- и микрообъеме влияния» наноразмерной частицы как модификатора кристаллизационного объема. По-видимому, можно представить контактирование таких единичных «объемов влияния» во всем общем кристаллизационном объеме. Отсюда появляется принципиальная возможность рассчитать необходимое число наночастиц и предположить рациональную дозировку добавки для выполнения этого последнего условия. Однако из-за отсутствия теоретических и фактических данных о «нано- и микрообъеме влияния» частиц нанодобавок различного вида, получить расчетную величину дозировки не представляется возможным. В связи с этим для нахождения рациональной дозировки нанодобавки требуется проведение специальных экспериментов, в которых оценочными критериями приемлемого решения должны выступать E , τ , R [223].

В таблице 5.5 приведена идентификация гидратационно-синтезной (цементной – полиминеральной) системы твердения как объекта технологии наномодифицирования её структуры при получении строительных композитов.

5.2.1 Характеристика применяемых нанодобавок для наномодифицирования гидратационно-синтезных цементных систем твердения

В проведенных нами в работе экспериментальных исследованиях рассматривались возможность и эффективность использования 12-и добавок (таблица 3.2, глава 3). Мониторинг указанных добавок проводился по влиянию их вида, дозировок, способов введения в цементно-водную суспензию на процессы структурообразования [15, 16, 25]. При варьировании дозировки нанодобавок от 1 до 0,0001 % массы цемента показано, что оптимальная её величина отвечает сотым долям процента [11, 16].

Таблица 5.5 – Идентификация эволюционного маршрута формирования гидратационно-синтезной (цементной – полиминеральной) системы твердения как объекта технологии наномодифицирования её структуры при получении строительных композитов

<p>Суть технологии получения строительного композита</p>	<p>Обеспечение рецептурно-технологических условий получения композитной структуры бетона из системы сложения разнородных частиц заполнителя и портландцементной системы твердения как следствия гетерогенного процесса образования в ней продуктов гидратации и конденсации (новой твердой фазы) в виде аморфно-кристаллических монолитных структур.</p>
<p>Отличительные признаки формирования структуры его системы твердения</p>	<p>Отличительные признаки формирования системы твердения по принципам нанотехнологии: повышение эффективности гетерогенного процесса гидратации и твердения цемента по критериям скорости накопления и качественного преобразования продуктов гидратации может основываться на изменении энергии активации, скорости процесса гидратации, степени гидратации и времени достижения её оптимума. Повышение эффективности процесса гидратации и твердения цемента, изменение качественных характеристик продуктов процесса может обеспечиваться: 1) регулированием традиционных рецептурно-технологических факторов; 2) применением средств из арсенала «нано», относящихся к принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх».</p>
<p>Тип физико-химического взаимодействия и механизм получения твердого состояния</p>	<p>По типу взаимодействия – реакция присоединения 1) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + (y+z)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}_x\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_y + z\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + (2-x+y)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}_x\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_y + (2-x)\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3) $2(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3) + 21\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}) + 9\text{H}_2\text{O}$ 4) $2(4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3) + 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 13\text{H}_2\text{O} + 2(2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $4\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 13\text{H}_2\text{O} + 2(2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}) + 9\text{H}_2\text{O}$ По механизму процесса – конденсация и кристаллизация микро- и нанокристаллов гидросиликатов, гидроалюминатов, а в общем случае гидрогранатов кальция. По результатам взаимодействия и конденсации образуются индивидуальные микро- и нанокристаллы полиминерального состава и формируется кристаллический сросток (цементный камень).</p>
<p>Исходные научные основания управляемой технологии</p>	<p>Закономерности механо-химической активации дисперсных систем. Закономерности кинетика гетерогенных процессов гидратации и кристаллизации. Физико-химические закономерности применения специальных нанодобавок и модифицирование структуры системы твердения.</p>
<p>Задачи наномодифицирования</p>	<p>1) организация кинетики процесса гидратации и твердения цемента с учетом критериев эффективности; 2) получение выигрыша по критерию скорости процесса, энергоёмкости и продолжительности; 3) обеспечение и повышение задаваемого уровня качества по абсолютной и удельной прочности цементной системы твердения.</p>
<p>Инструменты наномодифицирования из наноарсенала</p>	<p>Реализация принципа «сверху – вниз»: 1) выбор вида; 2) изменение характеристик цемента посредством механохимической активации; 3) применение микронаполнителей. Реализация принципа «снизу – вверх»: 1) регулирование В/Ц – отношения; 2) использование потенциала температурного фактора осуществления гидратации; 3) применение химических добавок, в том числе нанодобавок (выбор вида, назначения дозировок, обоснование способов введения в смеси); 4) учет фактора времени</p>
<p>Прогнозируемые эффекты технологии наномодифицирования по критериям E, τ, R</p>	<p>Изменение эффективной энергии активации процесса гидратации цемента. Ускорение гидратации и снижение энергоёмкости процесса твердения цемента. Модифицирование минеральной и дисперсно-морфологической структуры цементного камня. Увеличение прочности цементного камня в ранние сроки твердения. Повышение абсолютной и удельной прочности цементной системы твердения.</p>

На основе мониторинга выявлена различная мера влияния изученных добавок и установлено, что наиболее эффективными из них можно считать комплексную добавку наночастиц SiO_2 в сочетании с Sika[®]ViscoCrete[®]20HE, а также индивидуальные добавки углеродных или хризотилловых нанотрубок.

Разработка (синтез, экспериментальные исследования) комплексной добавки на основе наночастиц SiO_2 в сочетании с суперпластификатором Sika[®]ViscoCrete[®]20HE (КНД) подробно представлена в главе 3.5.3 и работе [25].

В экспериментальных исследованиях использовались углеродные нанотрубки Nanosyl-7000, полученные с помощью химического осаждения из газовой фазы (CVD) [71]. Этот метод получения тонких пленок и порошков основан на высокотемпературных реакциях разложения и/или взаимодействия газообразных прекурсоров на подложке (получение пленок) или в объеме реактора (получение порошков). Метод химического осаждения из газовой фазы в условиях объемной конденсации весьма эффективен при получении слабо агрегированных нанопорошков различных соединений, в том числе УНТ [3, 71, 336].

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 5.4) размер углеродных нанотрубок варьируется в диаметре от 5 до 35 нм и длиной от 0,7 до 3 мкм.

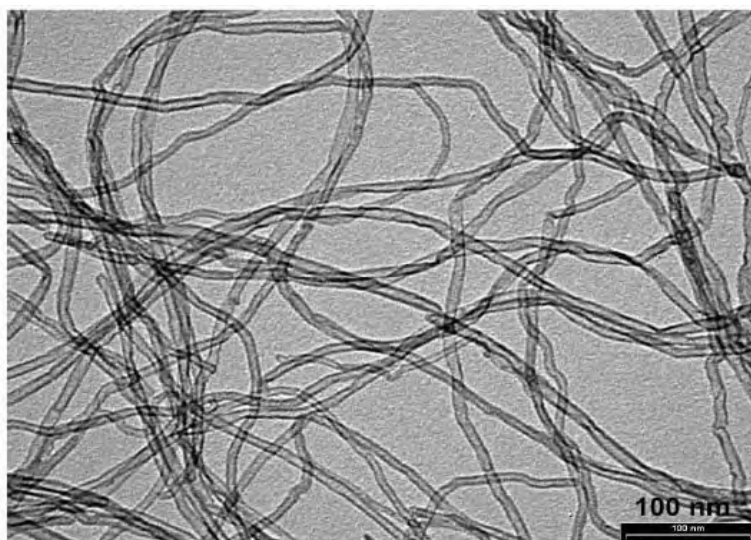


Рисунок 5.4 – Микрофотография углеродных нанотрубок Nanosyl-7000
(по данным ПЭМ)

По данным рентгенофазового анализа, приведенная рентгенограмма (рисунок 5.5) соответствует эталонным значениям фазы графита (таблица 5.6), однако пики смещены вправо на $0,77^\circ$ относительно эталонных значений, смещение и уширение пиков на рентгенограмме говорит о наноразмере используемых углеродных трубок.

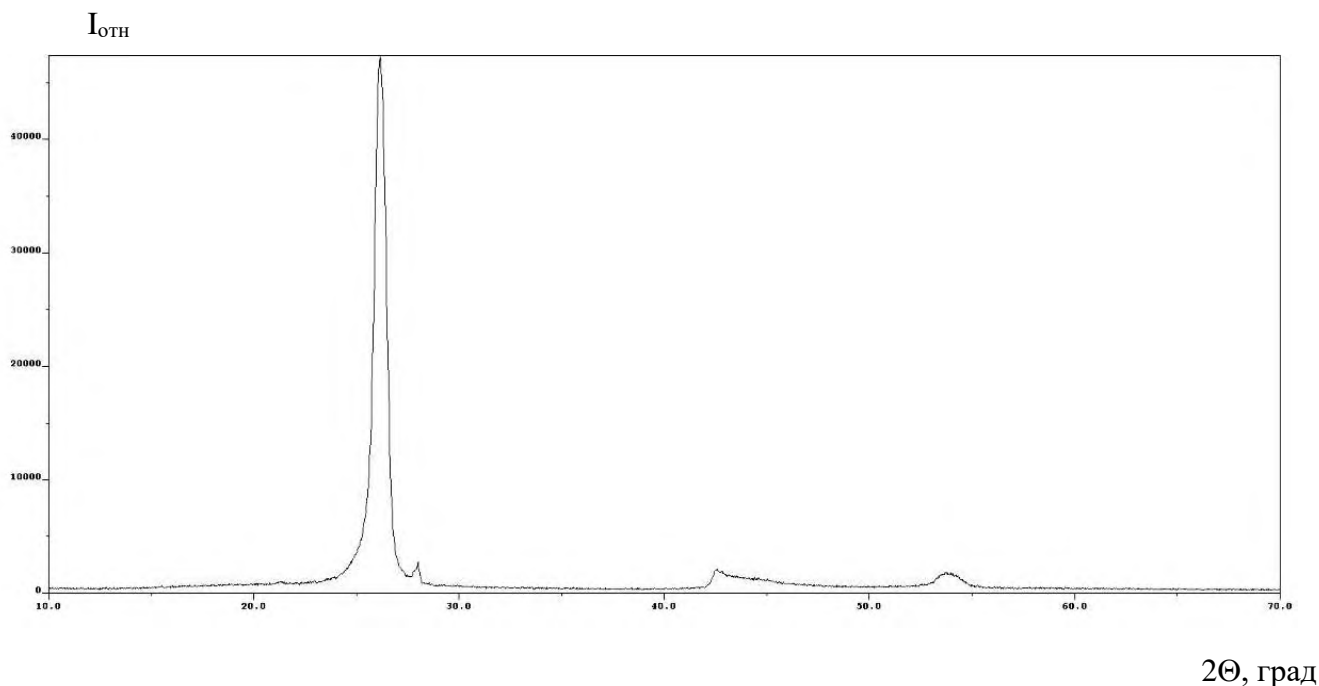


Рисунок 5.5 – Рентгенодифрактометрические данные углеродных нанотрубок Nanocyl-7000

Таблица 5.6 – Результаты фазового анализа углеродных нанотрубок

Экспериментальные значения		Эталонные значения карточка (№ 3 – 401) [296]	
2θ	$I_{отн}$	$2\theta_{этал.}$	$I_{этал.}$
26,14	100	26,21	100
42,58	4,48	43,95	30
53,74	3,92	54,62	20
60,07	0,96	60,07	5

Также в экспериментальных исследованиях использовались нанотрубки со структурой хризотила (неорганические трубки гидросиликата магния ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)), полученные гидротермальным синтезом [14], которые являются родственными неорганическим компонентам цемента.

Для получения нанотрубок со структурой хризолита (НТХ) в гидротермальных условиях использовали простые химические соединения – гидроксид магния ($Mg(OH)_2$), оксид кремния (SiO_2), дистиллированная вода. При этом для создания необходимой стехиометрии в исходные смеси добавлялся оксид магния (MgO). Данные смеси подвергались гидротермальной обработке в воде или водных растворах гидроксида натрия ($NaOH$). Размер нанотрубок варьировался за счет изменения параметров гидротермального синтеза – температуры, давления, продолжительности обработки, нанотрубки хризотила получали по методике, предложенной в работе [335].

По данным ПЭМ (рисунок 5.6) размер полученных нанотрубок варьируется по ширине от 25 до 50 нм, по длине от 100 до 700 нм.

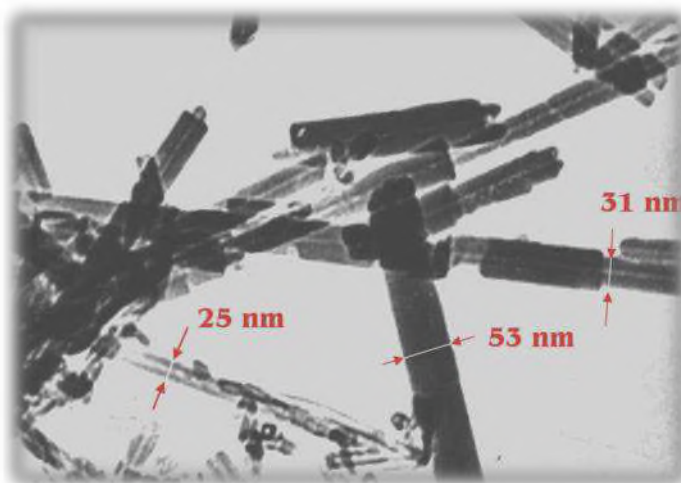


Рисунок 5.6 – Микрофотография нанотрубок гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (по данным ПЭМ) [14]

По данным рентгенофазового анализа, приведенная рентгенограмма (рисунок 5.7) соответствует эталонным значениям фазы хризотила (таблица 5.7), однако пики смещены влево на $0,12^\circ$ относительно эталонных значений.

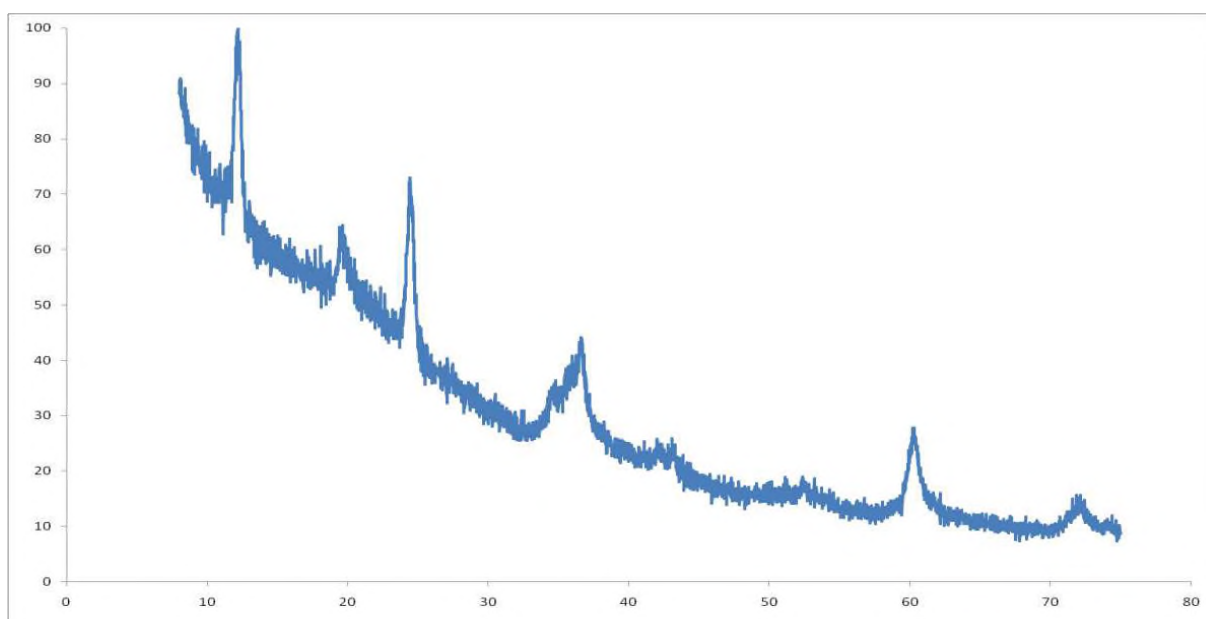
Так же пики исследованных образцов довольно широкие. Смещение и уширение пиков на рентгенограмме говорит о ультрадисперсном размере полученных частиц, что подтверждено результатами ПЭМ (рисунок 5.6). Стоит также отметить, что

полученные частицы обладают кристаллической структурой, аморфная фаза в образцах практически отсутствует.

Таблица 5.7 – Результаты фазового анализа синтезированных НТХ

Экспериментальные значения		Эталонные значения (карточка № 2 – 94) [296]	
2θ	$I_{\text{отн}}$	$2\theta_{\text{этал.}}$	$I_{\text{этал.}}$
12,22	100	12,10	100
19,78	56,58	19,64	50
24,50	69,80	24,38	70
35,16	34,54	35,05	40
36,80	41,03	36,68	60
43,42	21,20	43,29	20
53,04	14,83	52,92	20
53,72	15,36	53,59	20
60,62	23,28	60,51	60
72,20	14,41	72,09	30

$I_{\text{отн}}$



2θ , град

Рисунок 5.7 – Рентгенодифрактометрические данные, наноразмерных трубок гидросиликата магния ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) со структурой хризотила, полученных гидротермальным синтезом

5.2.2 Исследований кинетики гидратации цемента и микроструктуры цементного камня в условиях модифицирования нанодобавками

Основная проблема обеспечения условий эффективного развития процесса гидратации цемента по критериям E и τ при наномодифицировании в определяющей мере состоит в оптимальном сочетании кинетической и диффузионной составляющих структурообразования. Кинетическая составляющая «контролирует» эволюционный маршрут образования твердой фазы при гидратации цемента по возможности реализации всех явлений (стадий, переходов и т.п.) зарождения частиц новой фазы и их развития [19]; диффузионная составляющая, действующая в противовес кинетической, «контролирует» динамику явлений эволюционного маршрута. При оптимальном сочетании этих видов «контроля» возможно обеспечить минимизацию энергоемкости формирования цементирующей связки и продолжительности технологического процесса твердения.

На первом этапе экспериментальных исследований цементные систем модифицировали различными добавками (микрокремнезем, нанокремнезем, полученный по золь-гель технологии [24] и суперпластификатор С-3) в различных сочетаниях. Факторное пространство этих экспериментов представлено в таблице 5.8.

Установлено, что наиболее перспективная по физико-химическим и прочностным характеристикам является система 4 (цементная система, модифицированная наночастицами SiO_2 в сочетании с суперпластификатором) [25]. Затем было необходимо установить оптимальную дозировку наноразмерных частиц SiO_2 . Для этого были синтезированы КНД с различной концентрацией частиц SiO_2 , и вновь проведено модифицирование цементных систем с полученными добавками (таблица 5.9).

Анализ экспериментальных результатов показал [16], что оптимальной является дозировка НРЧ SiO_2 0,01 %.

Таблица 5.8 – Факторное пространство экспериментальных исследований цементных систем, модифицированных различными добавками

№	Состав и количество компонентов системы	В/Ц	РФА и Физико-механические испытания по прочности				
			Время, сут				
			1	3	7	14	28
1	портландцемент, вода (Ц-В)	0,45	+	+	+	+	+
2	портландцемент, НРЧ SiO ₂ (ω = 5%), вода (Ц-НРЧ-В)	0,45	+	+	+	+	+
3	портландцемент, МК SiO ₂ (ω = 12%), вода (Ц-МК-В)	0,45	+	+	+	+	+
4	портландцемент, НРЧ SiO ₂ (ω = 5%), суперпластификатор (ω = 2%), вода (Ц-НРЧ-СП-В)	0,33	+	+	+	+	+
5	портландцемент, СП (ω = 2%), вода (Ц-СП-В)	0,33	+	+	+	+	+
6	портландцемент, НРЧ SiO ₂ (ω = 5%), МК SiO ₂ (ω = 12%), СП (ω = 2%), вода (Ц- НРЧ- МК-СП-В)	0,33	+	+	+	+	+
7	портландцемент, МК SiO ₂ (ω = 12%), СП (ω = 2%), вода (Ц-МК-СП-В)	0,33	+	+	+	+	+

Таблица 5.9 – Факторное пространство экспериментальных исследований модифицированных цементных систем с различной концентрацией НРЧ SiO₂

Используемые компоненты	Характеристика исходных компонентов	Варьируемые рецептурно-технологические факторы
Синтезированные нанодисперсные системы		
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O + HCl + H ₂ O + СП	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, марки ХЧ, ГОСТ 50418-992	1. Массовая доля СП: ω = 2 % 2. Массовая доля НРЧ: ω = 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 1 %
	HCl марки ХЧ, ГОСТ – 3118 – 77	
	Вода дистиллированная ГОСТ 6709	
	суперпластификатор (СП) GLENIUM® ACE 30 (FM)	
Модифицированные цементные системы с нанодисперсной добавкой SiO₂ – СП		
Ц+В+НРЧ+СП	суперпластификатор (СП) GLENIUM® ACE 30 (FM)	1. Массовая доля СП: ω = 2 % 2. Массовая доля НРЧ: ω = 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 1 % 3. В/Ц = 0,33
	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, марки ХЧ, ГОСТ 50418-992	

Далее проводили исследование влияния суперпластификатора на устойчивость и размерные характеристики КНД, а также на структуру и

прочностные характеристики модифицированных цементных систем (таблица 5.10)

Таблица 5.10 – Факторное пространство экспериментальных исследований цементных систем, модифицированных комплексной добавкой SiO₂ – суперпластификатор: 1) Glenium[®] ACE 30 (FM); 2) Sikament – FF; 3) Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE

№ п/п	Система	Методы исследования										
		РФА					Физико-механические испытания по прочности					СЭМ
		Время, сут										
		1	3	7	14	28	1	3	7	14	28	28
1	Ц+В	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	Ц+В+СП 1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	Ц+В+СП 1+НРЧ (HCl)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	Ц+В+СП 2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	Ц+В+СП 2+НРЧ (HCl)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	Ц+В+СП 3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	Ц+В+СП 3+НРЧ (HCl)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8	Ц+В+СП 3+НРЧ (CH ₃ COOH)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

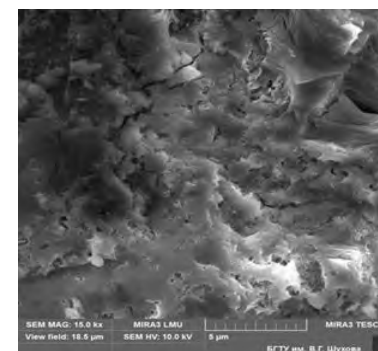
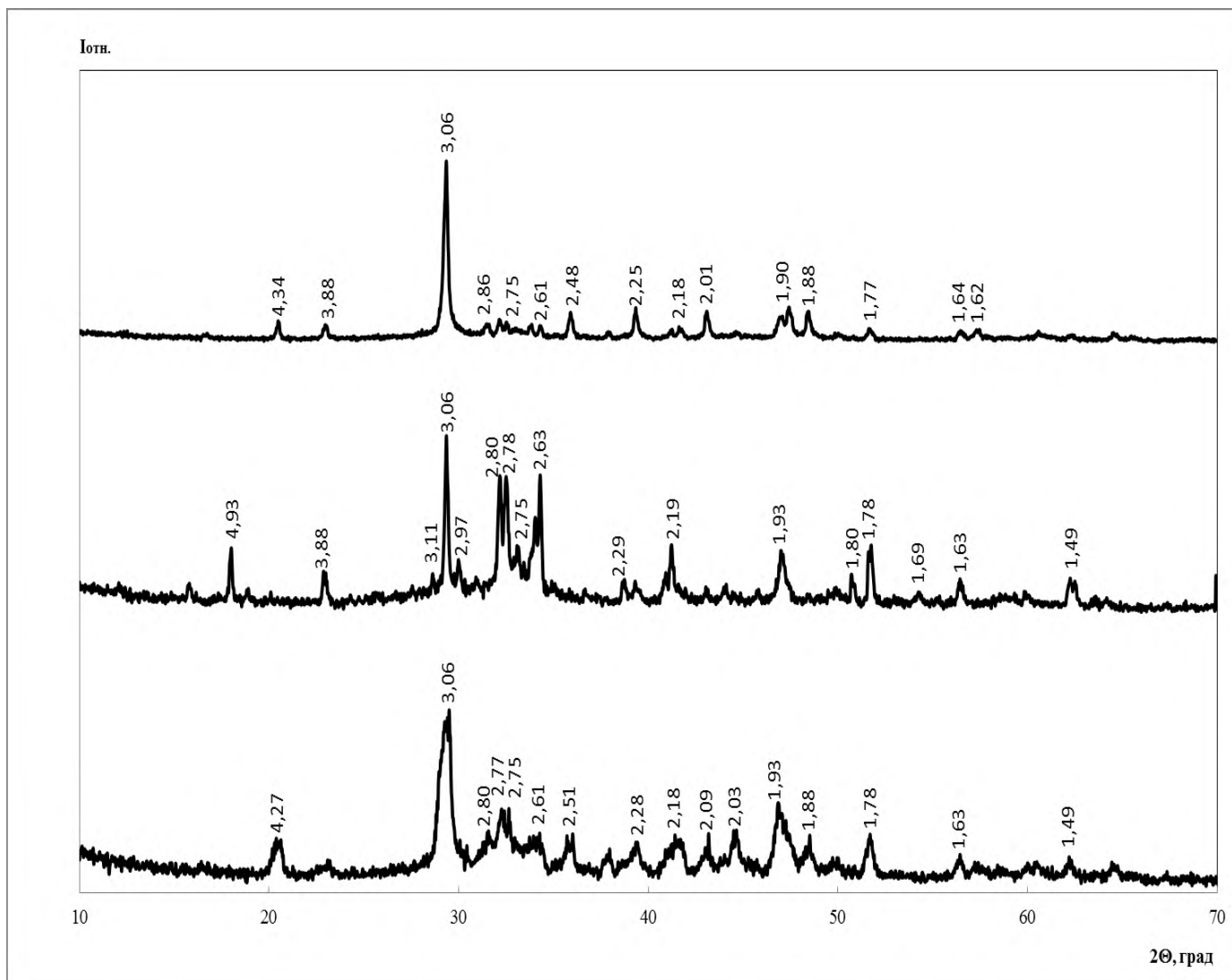
Стоит отметить, что синтез НРЧ SiO₂ проводили с массовой долей 0,01 % для всех систем, изменяли только исходные прекурсоры для синтеза, осаждение проводили или соляной или уксусной кислотой [13, 25]. Анализируя, полученные комплексные экспериментальные данные: степень гидратации, объем новообразований, объем пор и кинетику набора прочности модифицированных цементных систем КНД (таблица 5.11, 5.12, рисунок 5.8, 5.9) можно отметить, что наибольшее ускорение процесса гидратации, наиболее структурно-однородной, плотной и прочной является система 7. Данная система КНД состоит из НРЧ SiO₂ и суперпластификатора Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE, добавка получена с использованием в качестве прекурсора соляной кислоты.

Таблица 5.11 – Кинетика гидратации и набора прочности модифицированного (системы 1–4) и немодифицированного (система «0») цементного камня

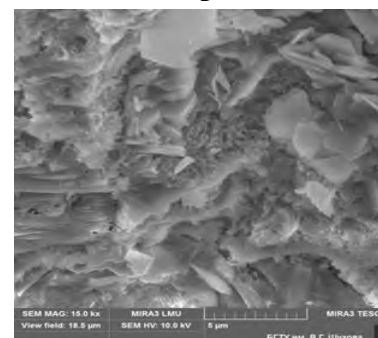
Номер, прекурсоры системы, СП	0 (H ₂ O)		1 HCl, Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O Glenium® ACE 30		2 HCl, Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O Sikament – FF		3 HCl, Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O, Sika® ViscoCrete 20HE		4 CH ₃ COOH, Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O, Sika® ViscoCrete 20HE		
	C _г , %	R _{сж} , МПа	C _г , %	R _{сж} , МПа	C _г , %	R _{сж} , МПа	C _г , %	R _{сж} , МПа	C _г , %	R _{сж} , МПа	
Продолжительность процесса гидратации и твердения цементного камня, сутки	1	21	14,2	78	34,6	41	36,2	76	62,3	78	51,7
	3	35	27,6	80	49,2	58	42,1	90	77,6	85	64,8
	7	58	46,2	90	61,3	75	53,6	92	68,4	90	59,8
	14	65	50,1	91	63,4	79	59,1	93	83,0	91	83,1
	28	75	62,0	93	64,1	85	63,2	94	91,1	92	87,7

Таблица 5.12 – Физико-химические и структурные характеристики модифицированного (системы 1–4) и немодифицированного (система «0») цементного камня (В/Ц = 0,33)

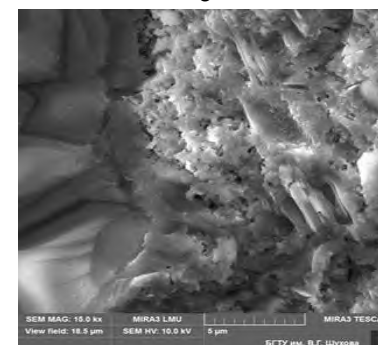
№	Прекурсоры системы, суперластификатор	Степень гидратации, % (по C ₃ S) над чертой; объем новообразований, см ³ /см ³ под чертой					Объем пор, см ³ /см ³
		1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут	
0	H ₂ O	<u>21</u> 0.15	<u>35</u> 0.25	<u>58</u> 0.41	<u>65</u> 0.46	<u>75</u> 0.53	0.30
1	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, HCl Glenium® ACE 30	<u>78</u> 0.53	<u>80</u> 0.55	<u>90</u> 0.61	<u>91</u> 0.62	<u>93</u> 0.63	0.34
2	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, HCl Sikament – FF	<u>41</u> 0.28	<u>58</u> 0.40	<u>75</u> 0.51	<u>79</u> 0.54	<u>85</u> 0.58	0.33
3	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, HCl Sika® ViscoCrete® 20HE	<u>76</u> 0.52	<u>90</u> 0.61	<u>92</u> 0.62	<u>93</u> 0.63	<u>94</u> 0.64	0.34
4	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, CH ₃ COOH Sika® ViscoCrete® 20HE	<u>78</u> 0.53	<u>85</u> 0.58	<u>90</u> 0.61	<u>91</u> 0.62	<u>92</u> 0.62	0.34



б



в



а

Рисунок 5.8 – Рентгенограммы цементного камня в возрасте 28 суток твердения:

а – система (0) без модификаторов; б – система 2; в – система 3.

$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – d = 5.41, 3.06, 2.97, 2.80, 1.83, 1.67;

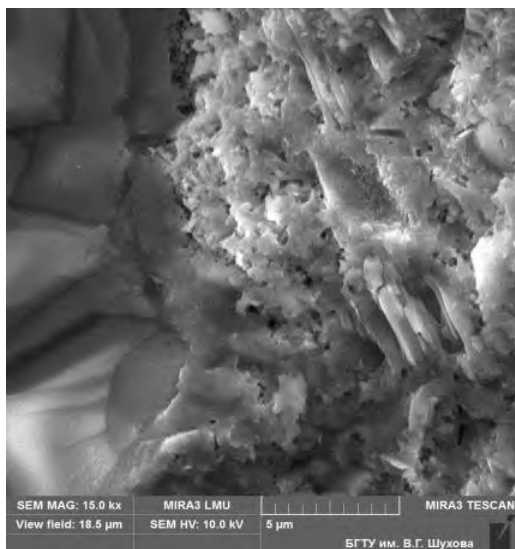
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – d = 4.34, 3.07, 2.75, 2.24, 1.77, 1.64;

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – d = 4.27, 3.06, 2.94, 1.97, 1.88, 1.82;

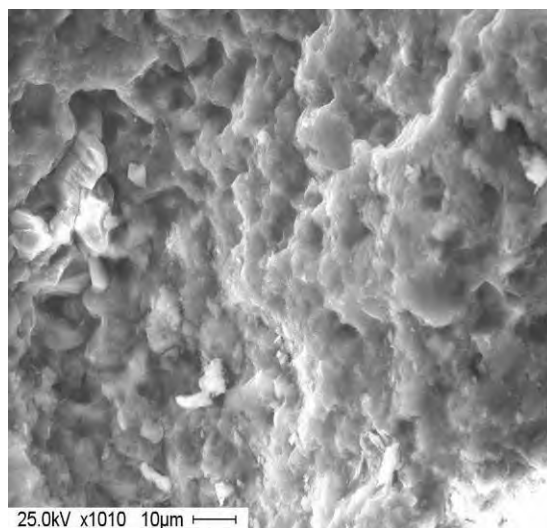
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – d = 3.02, 2.75, 2.61, 2.18, 1.76, 1.48;

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – d = 4.93, 3.11, 2.63, 1.93, 1.79, 1.69.

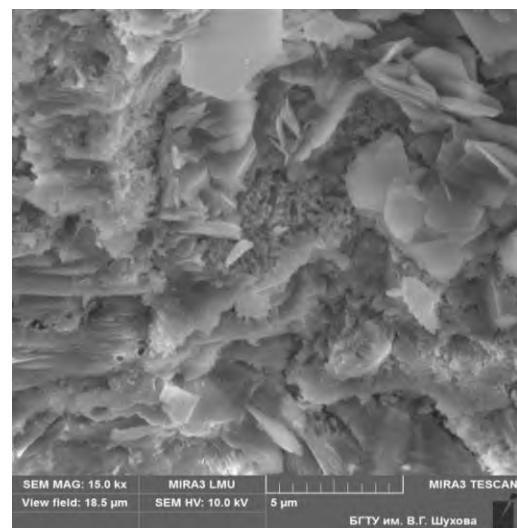
(а)



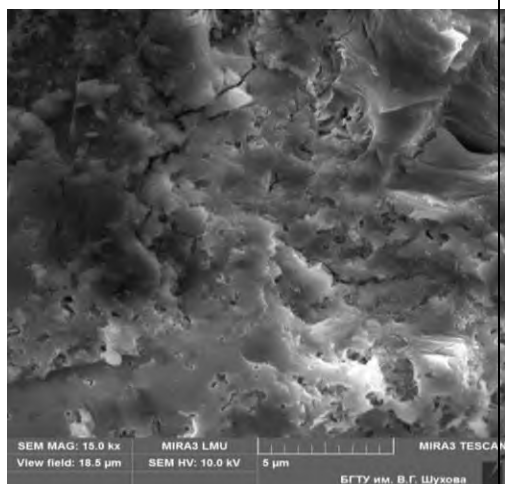
(б)



(в)



(г)



(д)

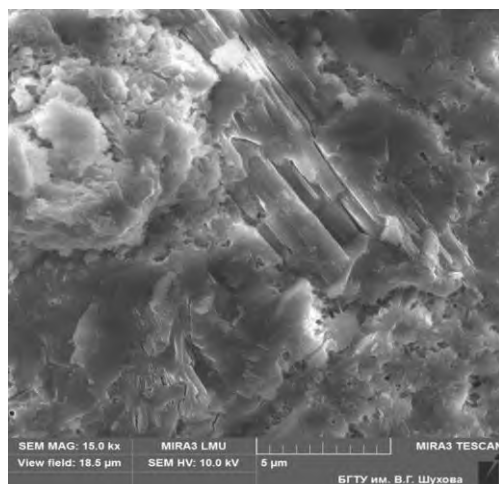


Рисунок 5.9 – Типичные фрагменты микроструктуры цементных систем (по данным СЭМ увеличение 15000):
 а – система (0) без добавок;
 б – система 1 СП Glenium[®] ACE 30 (FM);
 в – система 2 СП Sikament – FF;
 г – система 3 СП Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE (HCl); д – система 4 СП Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE (CH₃COOH).

Далее приводились экспериментальные данные по применению комплексной наноразмерной добавки (КНД) на основе SiO_2 , стабилизированной суперпластификатором Sika[®]ViscoCrete[®] 20 HE, добавки углеродных нанотрубок (УНТ) фуллероидного типа марки «Nanocyl-7000», добавки нанотрубок хризотила (НТХ) для наномодифицирования структуры цементного камня.

Факторное пространство экспериментальных данных для наномодифицированных цементных систем твердения различными добавками представлено в таблице 5.13.

В кинетических исследованиях при получении цементного теста с В/Ц = 0,33 использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 и названные нанодобавки с дозировкой 0,01 %. Более детально проведены эксперименты с нанодобавками КНД и УНТ, так как добавка НТХ является дорогостоящей (из-за технологической сложности её получения). Исследования параметров кинетики процесса гидратации цемента проводили в условиях термостатирования при температурах 0; 20; 40; 60 °С (соответственно, 273; 293; 313; 333 К), с продолжительностью реализации процесса в течение 1, 3, 7, 12 час. 1, 3, 7, 14, 28 сут.

Фазовый состав эталонного и наномодифицированного цементного камня контролировали рентгенодифрактометрическим методом, полученные данные модифицированного цементного камня указанными нанодобавками представлены на рисунках 5.10 – 5.17.

Основанием для ниже следующих выводов об энергетической эффективности наномодифицирования являются полученные нами результаты по изменению скорости, температурного коэффициента скорости, эффективной энергии активации процесса гидратации цемента под влиянием факторов введения нанодобавок и изменения температурных условий, представленные в таблицах 5.14 – 5.16 и на рисунках 5.18 – 5.20.

Таблица 5.13 – Характеристика факторного пространства исследований гидратационно-синтезных систем твердения

Номер системы	Используемые компоненты	Характеристика исходных компонентов	Варьируемые рецептурно-технологические факторы	Определяемые параметры структуры и процесса	
Эталонная система					
1.1	Ц+В	Цемент типа ЦЕМ I ГОСТ 30515-2013	Нормальная густота цементного теста	1. Степень гидратации и кинетические параметры процесса гидратации цемента. 2. Фазовый состав и микроструктура цементного камня. 3. Прочность при сжатии цементного камня	
		Вода техническая ГОСТ 23732-2011			
Модифицированные цементные системы					
1.2	Ц+В+КНД	Цемент типа ЦЕМ I ГОСТ 30515-2013	1. Массовая доля СП $\omega = 0,2; 0,4; 0,8 \%$; 2. Процентное содержание НРЧ от массы цемента (%) $\omega_{\text{НРЧ}} = 1; 0,1; 0,01; 0,001$		
		Вода техническая ГОСТ 23732-2011			
		НРЧ: $m \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (HCl)			
		СП – Sika®ViscoCrete® 20 HE			
1.3	Ц+В+УНТ	Цемент типа ЦЕМ I ГОСТ 30515-2013	Массовая доля УНТ фуллероидного типа (%) $\omega = 1; 0,1; 0,01; 0,001$		
		Вода техническая ГОСТ 23732-2011			
		Углеродные нанотрубки			
1.4	Ц+В+НТХ	Цемент типа ЦЕМ I ГОСТ 30515-2013	Массовая доля хризотила (%) $\omega = 5; 1; 0,1; 0,01; 0,001$		
		Вода техническая ГОСТ 23732-2011			
		Нанотрубки хризотила $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$			

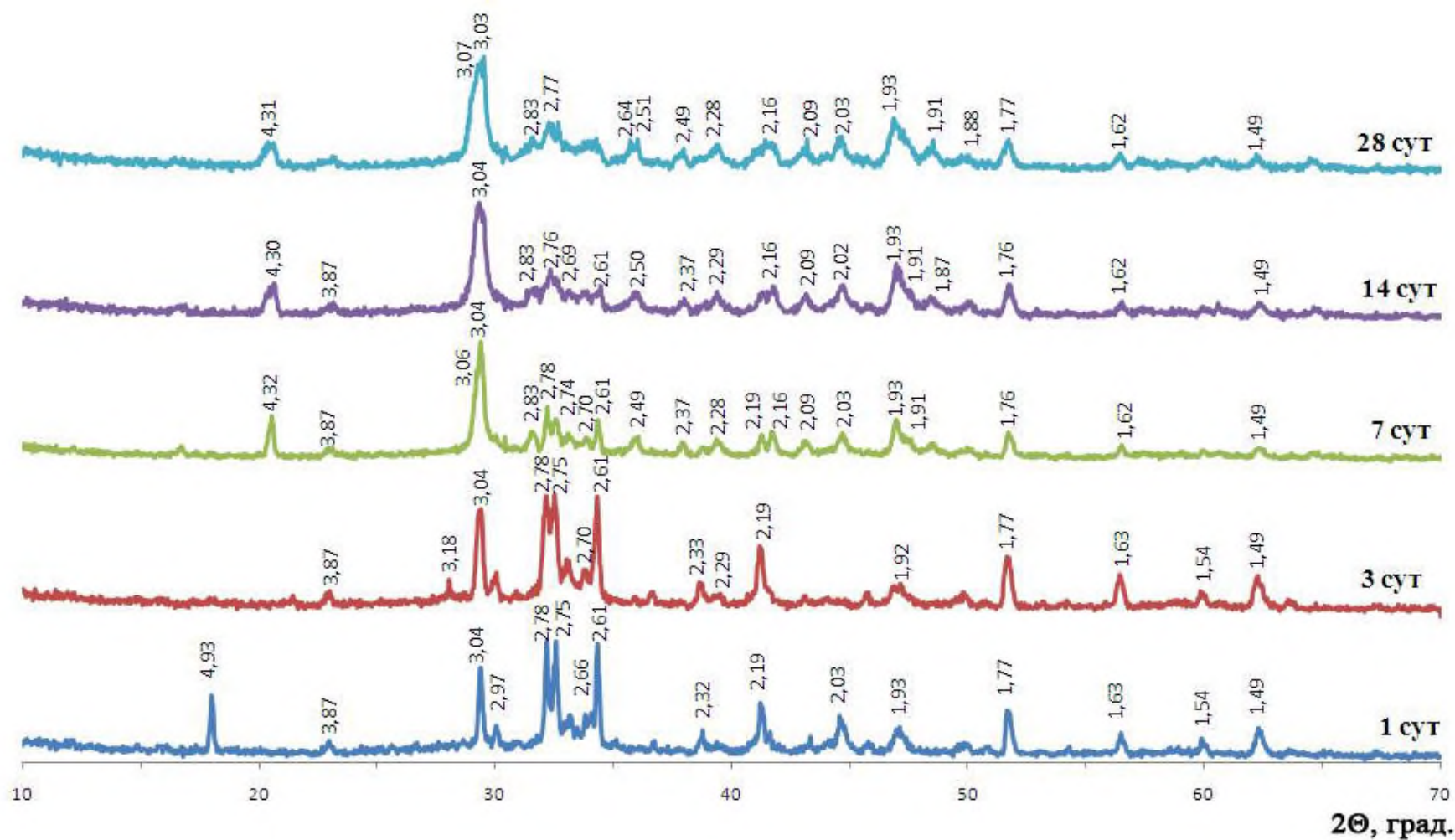


Рисунок 5.10 – Рентгенодифрактометрические исследования процесса гидратации цемента в различные сроки твердения ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Обозначено:

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d = 3.02; 2.75; 2.61; 2.18; 1.76; 1.48$);

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d = 3.80; 3.01; 2.74; 1.80; 1.63$);

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4.93; 3.11; 2.63; 1.93; 1.79; 1.69$);

$\text{xCaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{zH}_2\text{O}$ ($d = 3.06; 2.97; 2.80; 1.83; 1.67$);

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.77; 3.01; 2.92; 2.37; 2.25; 1.96$);

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.99; 2.77; 2.67; 2.58; 1.80; 1.61$)

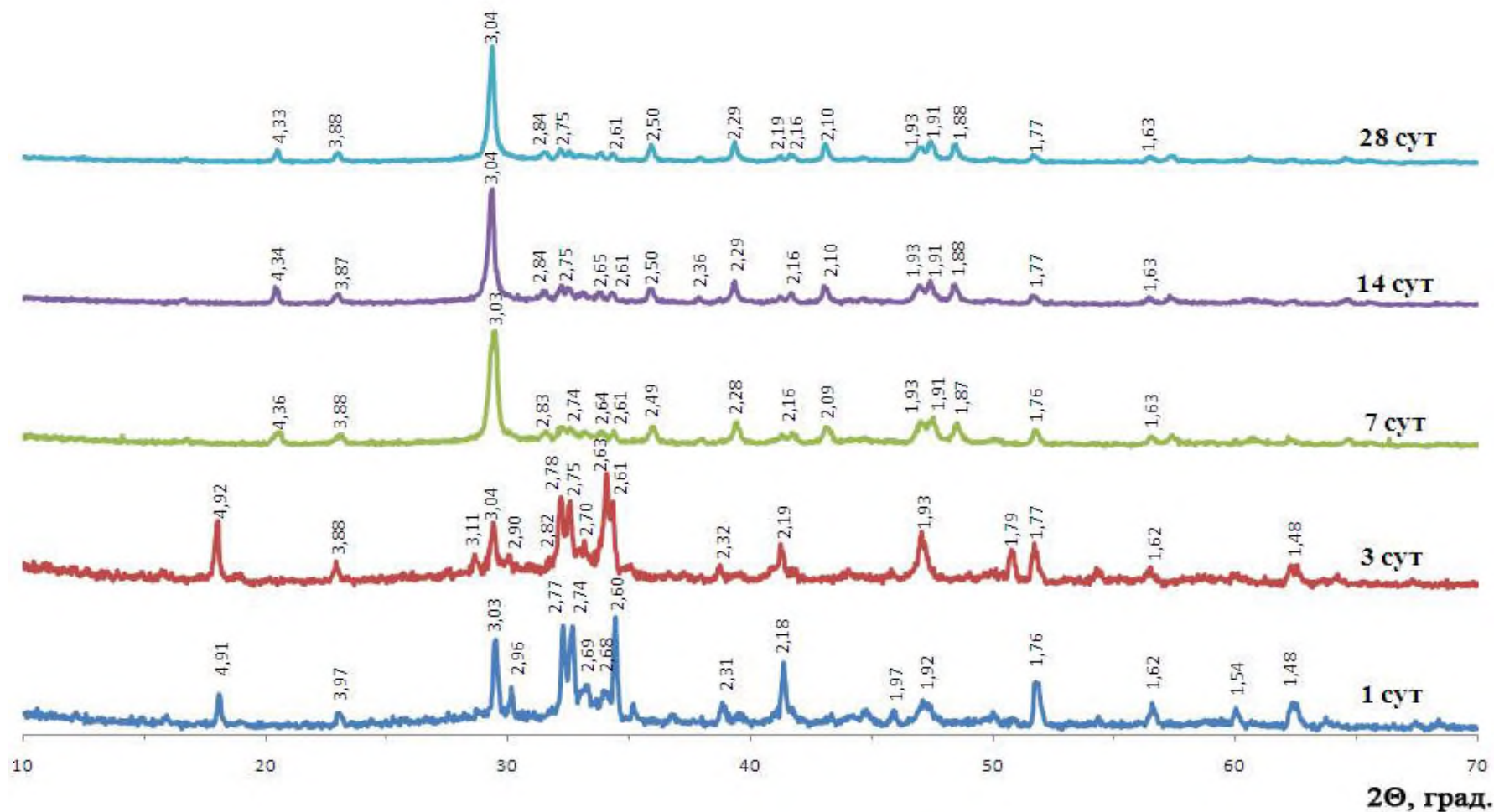


Рисунок 5.11 – Рентгенодифрактометрические исследования процесса гидратации цемента, модифицированного наноразмерной добавкой КНД в различные сроки твердения (T = 20 °C). Обозначено:
 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (d = 3.02; 2.75; 2.61; 2.18; 1.76; 1.48); $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ (d = 3.06; 2.97; 2.80; 1.83; 1.67);
 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (d = 3.80; 3.01; 2.74; 1.80; 1.63); $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (d = 4.77; 3.01; 2.92; 2.37; 2.25; 1.96);
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d = 4.93; 3.11; 2.63; 1.93; 1.79; 1.69); $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (d = 2.99; 2.77; 2.67; 2.58; 1.80; 1.61)

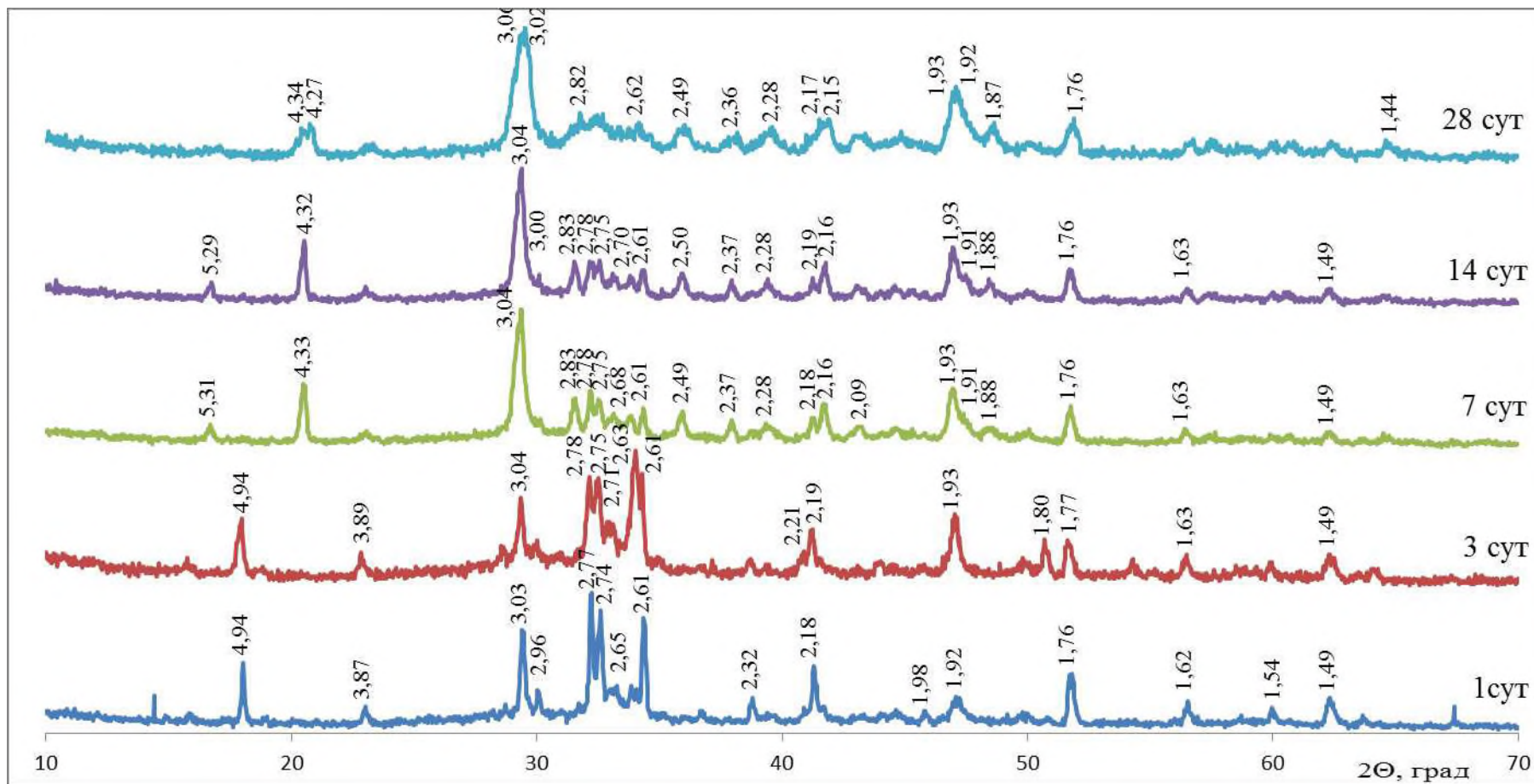


Рисунок 5.12 – Рентгенодифрактометрические исследования процесса гидратации цементного камня, модифицированного углеродными нанотрубками в различные сроки твердения ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Обозначено:

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - d = 3,02; 2,75; 2,61; 2,18; 1,76; 1,48;$

$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - d = 3,07; 2,97; 2,80; 2,28; 2,00; 1,83;$

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - d = 3,04; 2,7; 1,9; 1,8;$

$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} - d = 3,07; 2,82; 2,72; 2,28; 2,17;$

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - d = 3,03; 2,47; 1,77; 1,63; 1,51.$

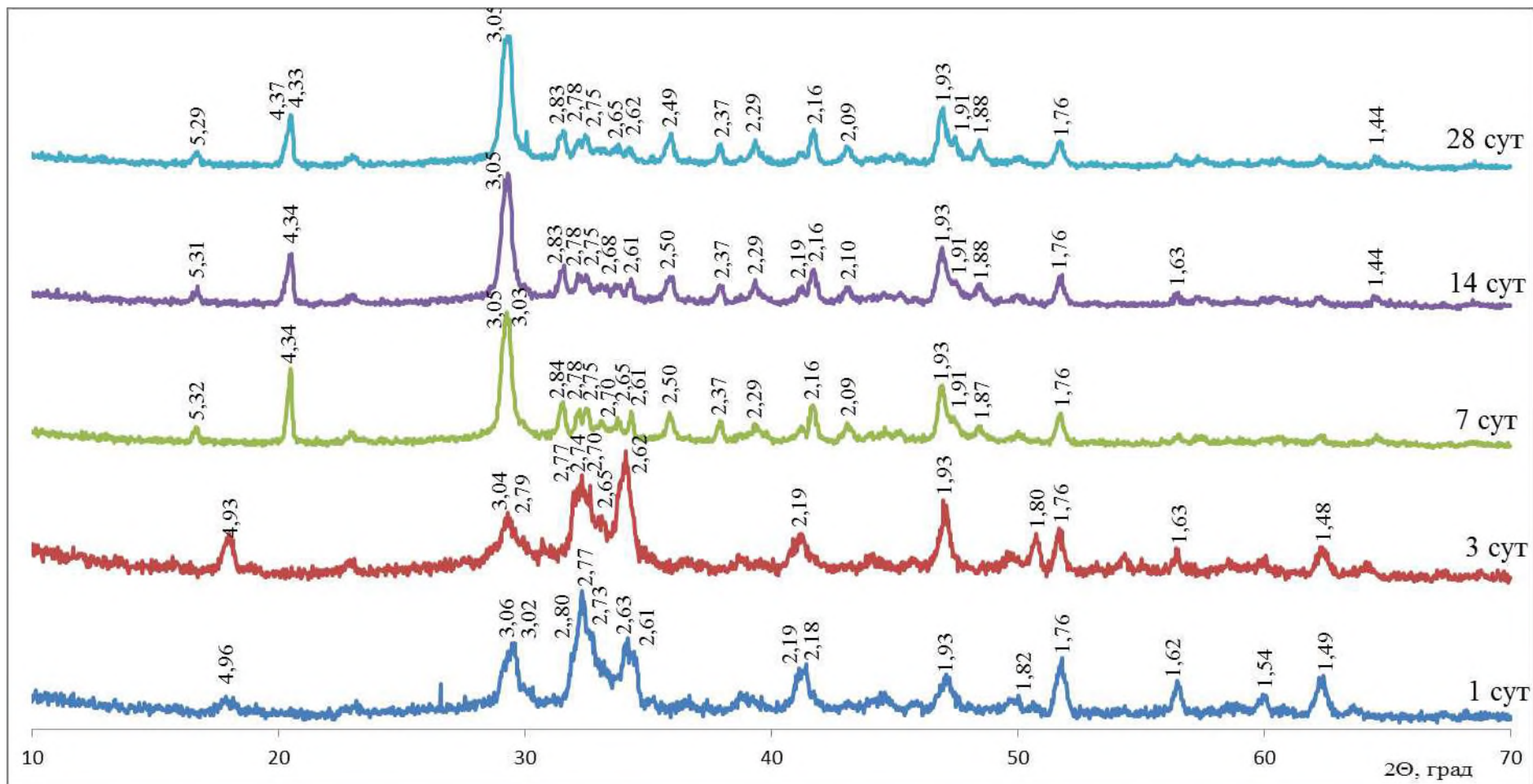


Рисунок 5.13 – Рентгенодифрактометрические исследования процесса гидратации цемента, модифицированного наноразмерными трубками хризотила в различные сроки твердения (T = 20 °C). Обозначено:

- | | |
|--|---|
| $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - d = 3,02; 2,75; 2,61; 2,18; 1,76; 1,48;$ | $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - d = 5,6; 3,07; 2,97; 2,80; 2,28;$ |
| $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - d = 3,07; 2,8; 1,83; 1,67; 1,53;$ | $3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} - d = 3,07; 2,86; 2,82; 2,72; 2,28;$ |
| $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} - d = 2,86; 2,46; 2,31; 2,1; 1,93; 1,86;$ | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - d = 3,04; 2,7; 2,47; 1,9; 1,8;$ |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2 - d = 4,93; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69; 1,45.$ | |

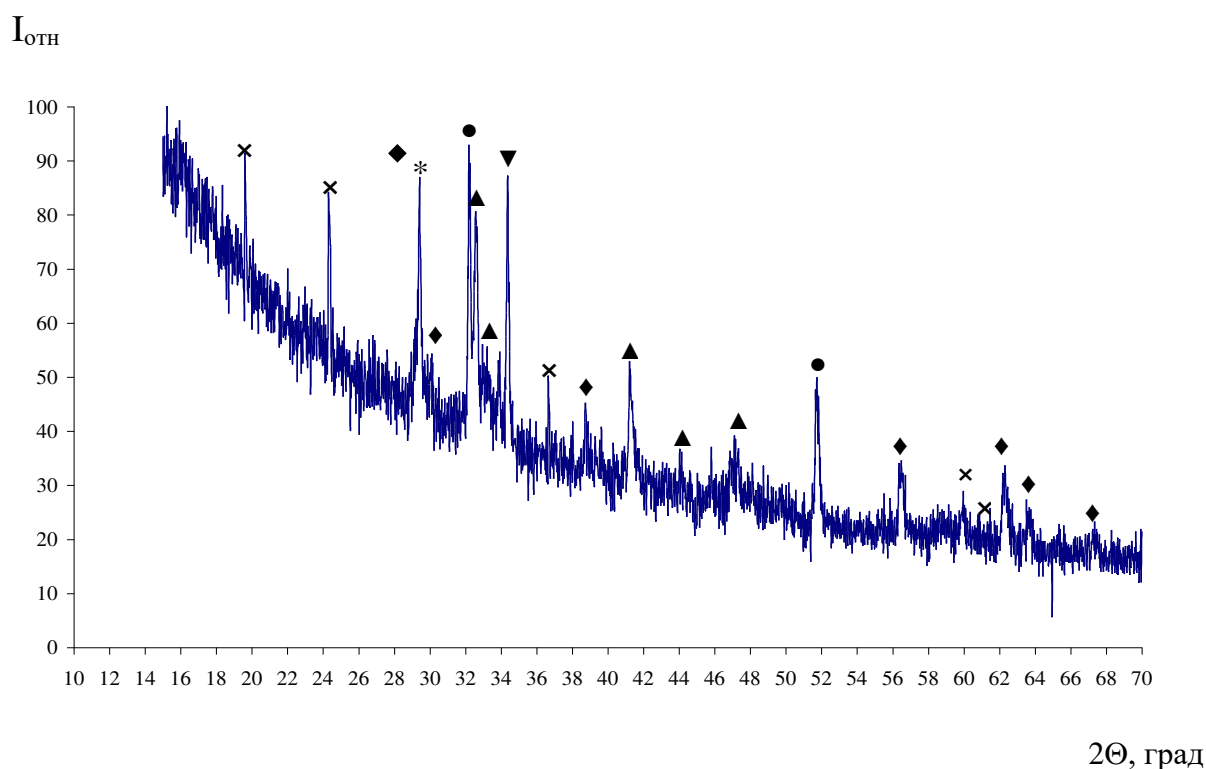


Рисунок 5.14 – Рентгенодифрактометрические исследования процесса гидратации цемента, модифицированного наноразмерными трубками хризотила (2 часа, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Обозначено: ● – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; ▲ – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; ◆ – $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$; ▼ – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$; × – хризотил.

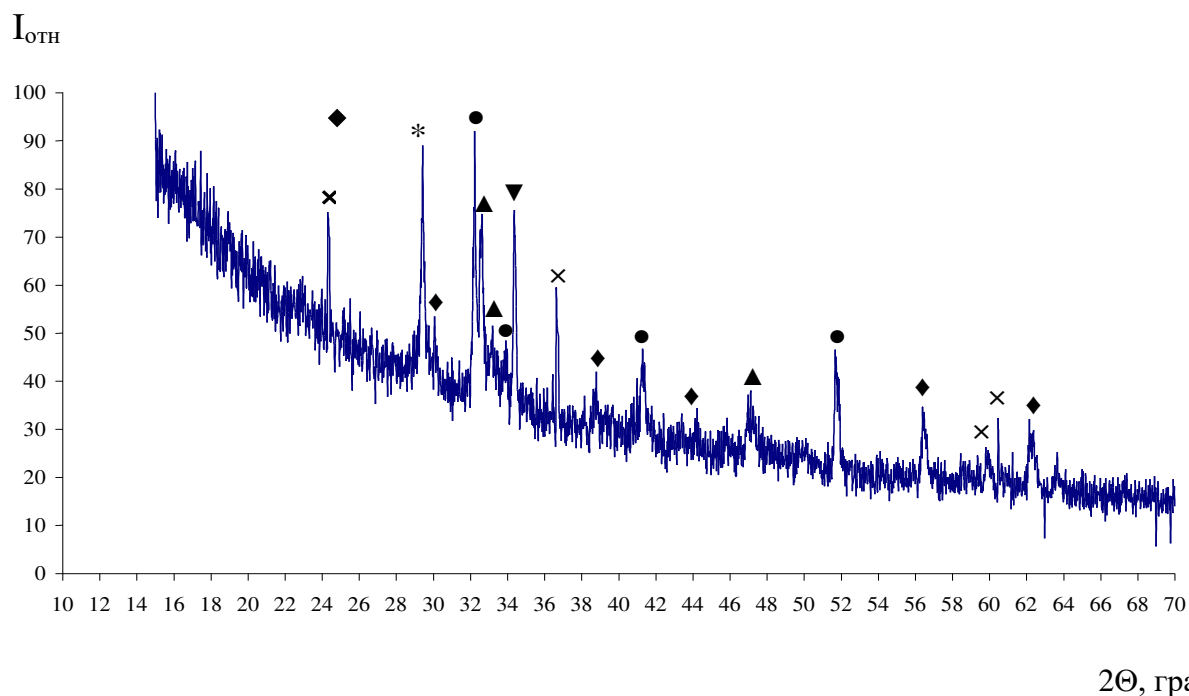


Рисунок 5.15 – Рентгенодифрактометрические исследования процесса гидратации цементного камня, модифицированного наноразмерными трубками хризотила (6 часов, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Обозначено: ● – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; ▲ – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; ◆ – $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$; ▼ – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$; × – хризотил.

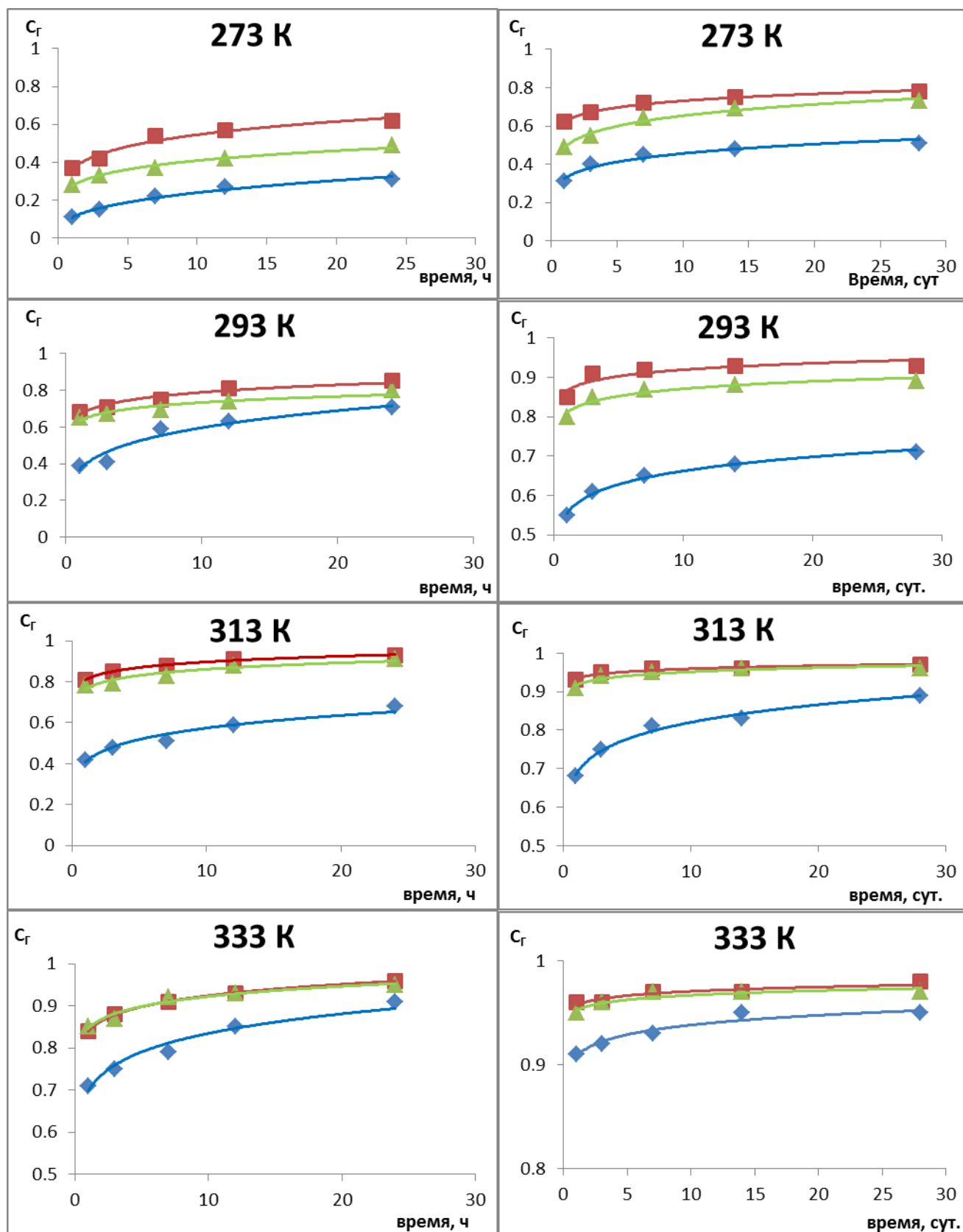


Рисунок 5.16 – График зависимости степени гидратации по C_3S от времени твердения системы: ◆ – ЦК + H_2O ; ▲ – ЦК + С + УЗ; ■ – ЦК + НРЧ (SiO_2) + СП

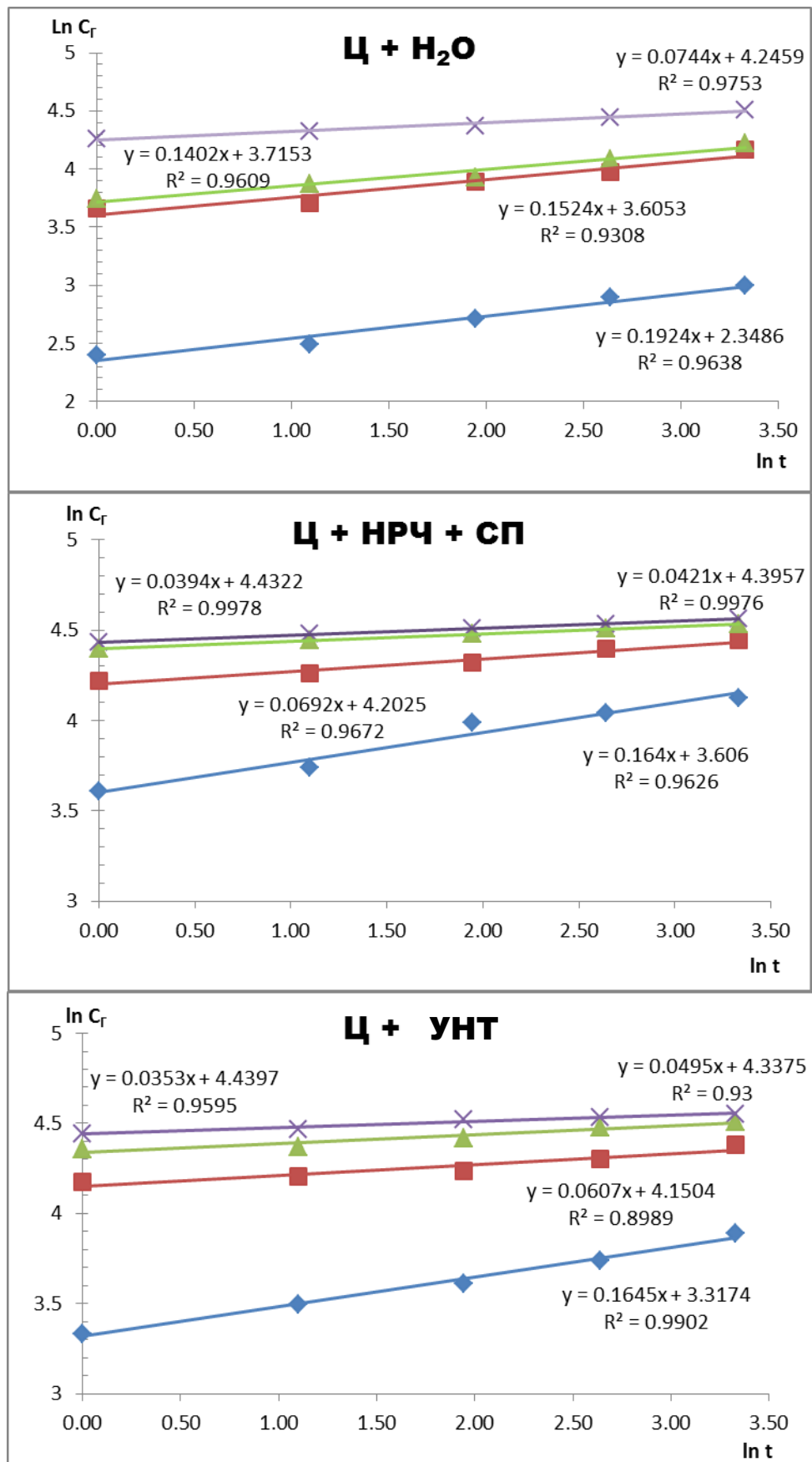


Рисунок 5.17 – Изотермы увеличения степени гидратации цементных систем при различных температурах: \blacklozenge – 273 °C, \blacksquare – 293 °C, \blacktriangle – 313 °C, \times – 333 °C

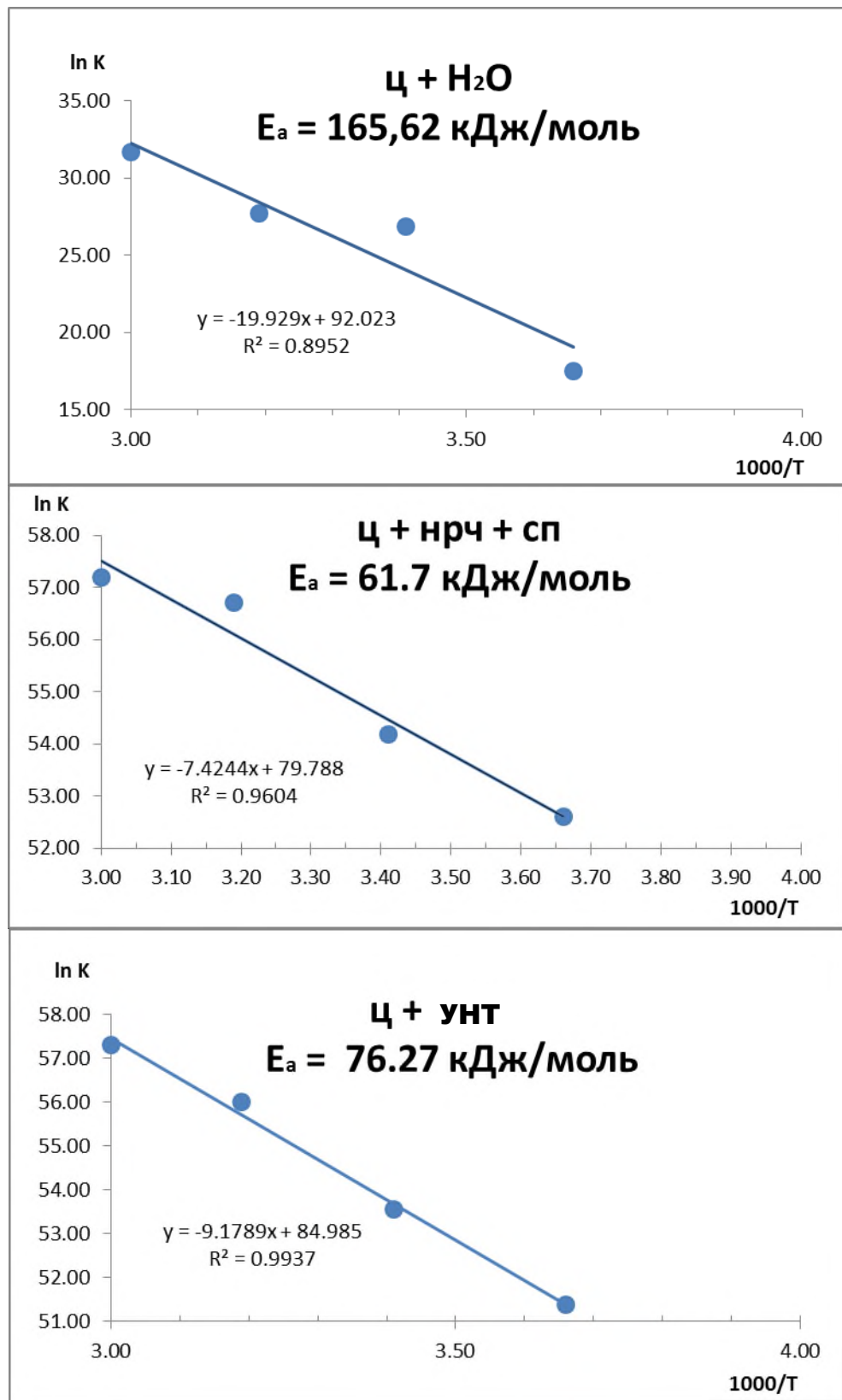


Рисунок 5.18 – Зависимость $\lg(K_{cp})$ от $1000/T$ для процесса гидратации цементных систем без добавок и модифицированных различными наноразмерными добавками

Обобщение экспериментальных данных показывает, что в системах с наномодифицирующими добавками процесс гидратации цемента существенно (таблица 5.14) ускоряется: к суточной продолжительности твердения при 20 °С (293 К) степень гидратации достигает значений не менее 70 – 75 %. Такой результат для эталонной «бездобавочной» системы фиксируется только к 28 суткам (рисунок 5.19). И таким образом, в данном примере имеет место ускорение гидратации по критерию τ почти в 30 раз [223].

Таблица 5.14 – Степень гидратации цемента (в процентах по массе) в зависимости от температуры твердения в условиях наномодифицирования оптимальными дозировками добавок [223]

Состав	Степень гидратации цемента (в процентах по массе) для продолжительности процесса								
	1 ч	3 ч	7 ч	12 ч	24 ч	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
температура твердения 273 К									
Ц+В	11	12	15	18	20	40	45	48	51
Ц+В+КНД	37	42	54	57	62	67	72	75	78
Ц+В+УНТ	28	33	37	42	49	55	64	69	73
температура твердения 293 К									
Ц+В	39	41	49	53	55	61	65	68	75
Ц+В+КНД	60	63	69	71	75	81	92	93	93
Ц+В+УНТ	55	60	65	68	70	78	87	88	89
Ц+В+НТХ	65	67	70	75	83	90	92	93	93
температура твердения 313 К									
Ц+В	42	48	51	59	68	75	81	83	89
Ц+В+КНД	81	85	88	91	93	95	96	96	97
Ц+В+УНТ	78	79	83	88	91	94	95	96	96
температура твердения 333 К									
Ц+В	71	75	79	85	91	92	93	95	95
Ц+В+КНД	84	88	91	93	96	96	97	97	98
Ц+В+УНТ	85	87	92	93	95	96	97	97	97

Эффект ускоряющего действия добавок справедлив для всех вариантов составов и температурных условий гидратации, отличаясь, однако, по величине и срокам достижения предельных значений степени гидратации.

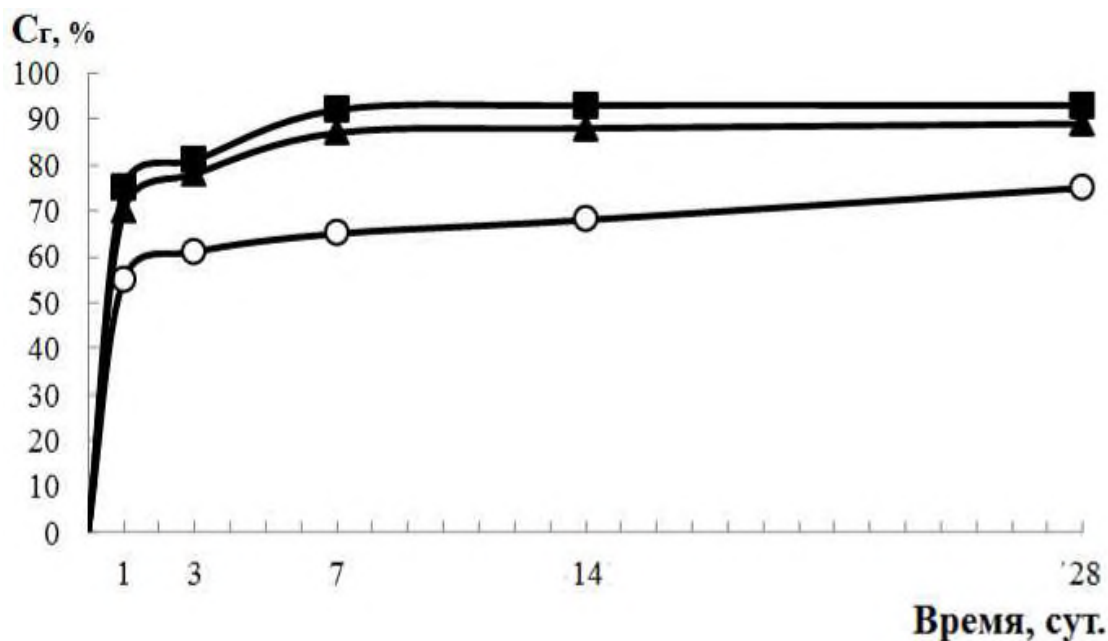


Рисунок 5.19 – Кинетика степени гидратации цемента при температуре 293 К в условиях наномодифицирования. Обозначено: о–о – смесь Ц + В бездобавочная; ■–■ – смесь Ц + В + КНД; ▲–▲ – смесь Ц + В + УНТ [223]

Для вариантов пониженных температур (0 °С; 273 К) степень гидратации 70 – 75 % достигается к 7 сут, если применяется добавка КНД, и к 14 сут., если используется добавка УНТ. При этом в «бездобавочной» системе такая величина степени гидратации не достигается вообще. К 28-и суткам она составляет только 50 % от возможной максимальной величины.

Для вариантов повышенных температур (40 – 60 °С; 303 – 333 К) в системах с рассматриваемыми нанодобавками степень гидратации уже к продолжительности твердения 1 ч достигает 80 – 85 %; к 7 ч она составляет 90 %, а к 1-м суткам – до 95 %. Из этих данных можно сделать выводы о том, во-первых, что в присутствии нанодобавок основная часть эволюционного маршрута гидратации цемента реализуется практически в течение первого часа, а во-вторых, что гидратация цемента «нацело» может завершиться в течение уже первых суток.

Эффекты такого ускорения гидратации объясняются достигаемым снижением эффективной энергии активации процесса в условиях наномодифицирования: величина эффективной энергии активации, необходимой

для «запуска» процесса, уменьшается 2.3 – 2.8 раза по сравнению с эталонной «бездобавочной» системой (таблица 5.15).

Таблица 5.15 – Кинетические параметры процесса гидратации цемента, модифицированного нанодобавками (при содержании 0,01 % от массы цемента), в зависимости от температуры [223]

Состав	Константа скорости гидратации $K_{ср}$ при температурах твердения				$n_{ср.}$	$E_{акт.},$ кДж/моль
	273 К	293 К	313 К	333 К		
Ц + В	17.53	25.40	27.72	31.68	0.13	173.4
Ц + В + КНД	46.53	54.19	56.71	57.19	0.08	61.7
Ц + В + УНТ	42.84	53.55	56.00	57.29	0.08	76.2

Уместно подчеркнуть, что полученное в экспериментах наименьшее значение величины ЭЭА (61,7 кДж/моль) отвечает варианту применения комплексной модифицирующей добавки на основе наноразмерных частиц SiO_2 в сочетании с суперпластификатором. Объясняется это тем, что, в отличие от углеродных нанотрубок, наночастицы SiO_2 имеют родственное минеральным фазам новообразований твердеющего цемента кристаллохимическое строение, облегчающее образование молекулярных кластеров и зародышей на наночастицах SiO_2 как активных центрах кристаллизации. Обратим здесь внимание на то, что ускоряющая роль добавки КНД имеет место, несмотря на то, что присутствующее в комплексной добавке поверхностно-активное вещество, как известно, замедляет гидратационные процессы.

Анализируя результаты кинетических исследований, необходимо обратиться к вопросу о целесообразности сочетания фактора введения добавок наномодификаторов с температурным фактором ускорения процесса гидратации цемента. И в этой связи обсудим полученные данные о величинах температурного коэффициента скорости реакции (таблица 5.16 и рисунок 5.20).

Прежде всего отметим, что только для эталонной «бездобавочной» системы при пониженных температурах осуществления процесса гидратации реализуется ситуация действия кинетического его контроля.

Таблица 5.16 – Температурный коэффициент $\alpha(T)$ скорости гидратации цемента в условиях модифицирования процесса нанодобавками [223]

Состав	Температурный коэффициент скорости реакции при температурах					
	273-283 К	283-293 К	293-303 К	303-313 К	313-323 К	323-333 К
для времени гидратации 1 час						
Ц + В	1,85	1,91	1,02	1,05	1,31	1,29
Ц + В + КНД	1,27	1,28	1,22	1,11	1,02	1,01
Ц + В + УНТ	1,46	1,34	1,25	1,13	1,05	1,03
для времени гидратации 3 часа						
Ц + В	2,25	1,52	1,09	1,06	1,25	1,25
Ц + В + КНД	1,23	1,21	1,19	1,13	1,02	1,01
Ц + В + УНТ	1,36	1,33	1,15	1,14	1,06	1,03
для времени гидратации 7 часов						
Ц + В	2,13	1,53	1,02	1,02	1,22	1,29
Ц + В + КНД	1,13	1,13	1,11	1,08	1,02	1,01
Ц + В + УНТ	1,35	1,30	1,16	1,09	1,06	1,04
для времени гидратации 12 часов						
Ц + В	1,95	1,51	1,07	1,03	1,32	1,21
Ц + В + КНД	1,11	1,12	1,14	1,12	1,01	1,01
Ц + В + УНТ	1,26	1,30	1,17	1,10	1,04	1,01
для времени гидратации 1 сутки						
Ц + В	1,91	1,45	1,05	1,07	1,15	1,16
Ц + В + КНД	1,09	1,10	1,13	1,09	1,02	1,01
Ц + В + УНТ	1,22	1,17	1,14	1,13	1,02	1,02
для времени гидратации 3 суток						
Ц + В	1,25	1,09	1,20	1,13	1,09	1,12
Ц + В + КНД	1,28	1,13	1,09	1,07	1,01	1,01
Ц + В + УНТ	1,20	1,18	1,12	1,08	1,01	1,01
для времени гидратации 7 суток						
Ц + В	1,21	1,20	1,12	1,11	1,05	1,08
Ц + В + КНД	1,20	1,12	1,03	1,02	1,01	1,01
Ц + В + УНТ	1,14	1,19	1,07	1,02	1,01	1,01
для времени гидратации 14 суток						
Ц + В	1,23	1,17	1,10	1,11	1,05	1,09
Ц + В + КНД	1,15	1,12	1,03	1,01	1,01	1,01
Ц + В + УНТ	1,13	1,12	1,05	1,03	1,01	1,01
для времени гидратации 28 суток						
Ц + В	1,22	1,20	1,11	1,09	1,03	1,04
Ц + В + КНД	1,09	1,09	1,02	1,02	1,01	1,01
Ц + В + УНТ	1,09	1,11	1,05	1,02	1,01	1,01

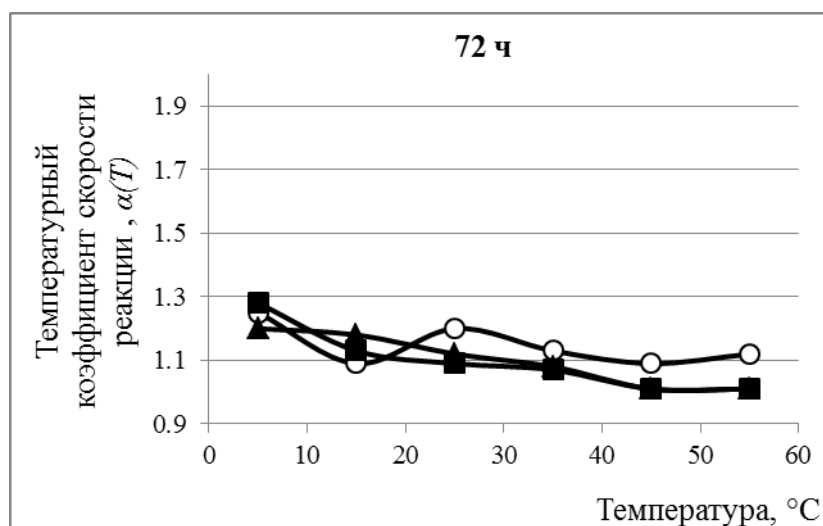
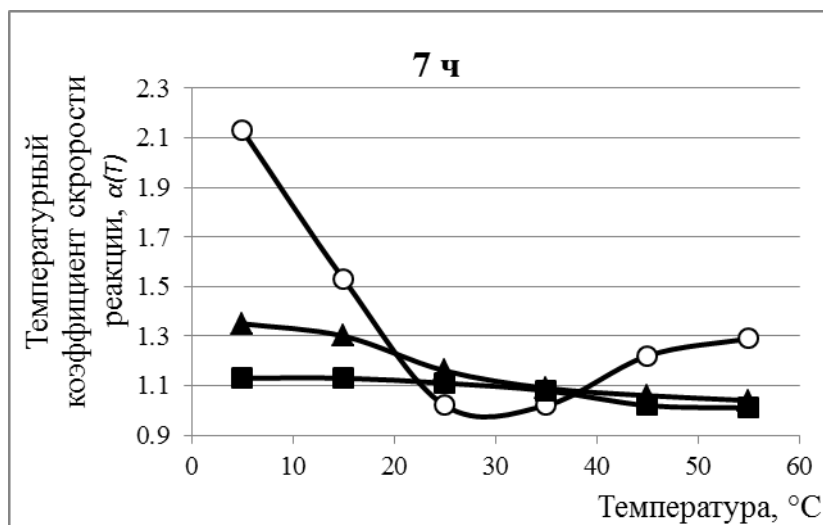
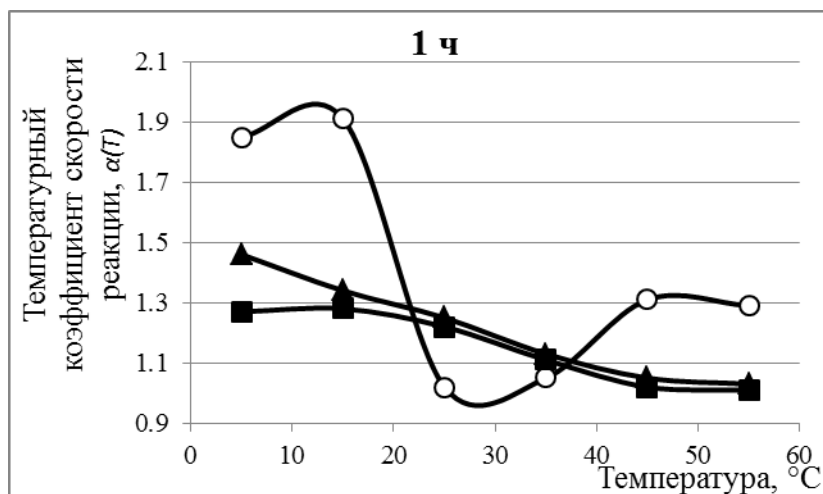


Рисунок 5.20 – Температурный коэффициент скорости гидратации цемента в условиях модифицирования процесса нанодобавками (обозначено: o-o – Ц + В; ■-■ – Ц + В + КНД; ▲-▲ – Ц + В + УНТ; дозировка наномодификатора 0,01 % от массы цемента) [223].

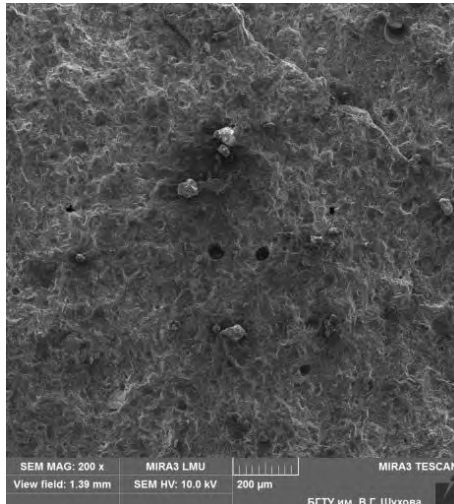
Действительно, температурный коэффициент скорости реакции, вплоть до продолжительности гидратации 1 сут, имеет величину близкую к 2-м ($\alpha(T) = 1,85 - 2,25$). Но уже к продолжительности 3 сут коэффициент $\alpha(T)$ снижается до значений 1,25 и в последующем (для продолжительности 7, 14, 28 сут) остается на указанном уровне. Это свидетельствует о переходе процесса в область диффузионного контроля, что и объясняет относительно низкие (в пределе около 50 %) значения степени гидратации, фиксируемые для эталонной системы (таблица 5.15).

Применение наномодифицирующих добавок принципиально меняет кинетическую картину процесса. Он ускоряется настолько, что даже при пониженных температурах уже в первый час переходит (таблица 5.16 и рисунок 5.20) в область смешанного (для добавки УНТ $\alpha(T) = 1,46$) и диффузионного (для добавки КНД $\alpha(T) = 1,27$) контроля. Явление перехода кинетики процесса из области кинетического контроля в диффузионную область в системах с нанодобавками наблюдается в существенно более ранние сроки, чем в эталонной системе. В совокупном действии факторов введения нанодобавок и температурных условий проявление первого фактора оказывается заметно более сильным. Поэтому применение технологий, предусматривающих подъем температуры твердения цемента свыше 30 °С, оказывается не актуальным, а более того неприемлемым. Действительно, для всех систем с добавками повышение температуры приводит к снижению коэффициента $\alpha(T)$ до значений 1,0 – 1,1, то есть к переходу процесса гидратации в область жесткого диффузионного контроля. В отличие от этого, для эталонной «бездобавочной» системы повышение температуры оказывается положительным фактором для кинетики процесса. В данном случае можно говорить о явлении так называемого «температурного пробоя», когда ускоряется диффузия анионов и катионов в «межзерновой» объем через «приповерхностный» объем, слоем экранирующий поверхность зерен цемента. По этой причине при пониженных температурах развитие процесса из области диффузионного контроля может переходить в область смешанного контроля (коэффициент $\alpha(T)$ повышается с 1,0 – 1,05 до 1,3).

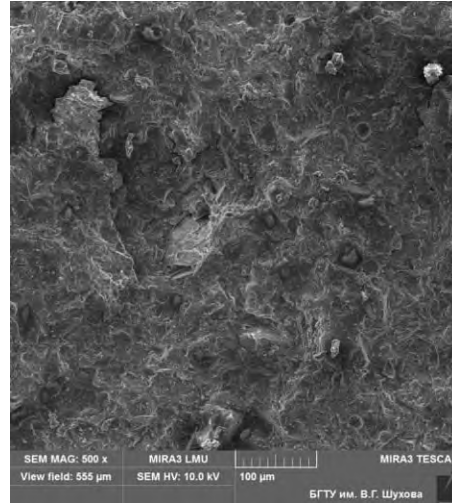
Итак, показано, что применение наномодифицирующих добавок сопровождается изменением параметров развития процесса гидратации цемента с точки зрения его кинетики и энергетике. Результат возможного сокращения времени гидратации τ оказывается следствием ускорения реакций по причине существенного понижения их эффективной энергии активации.

К выбору температурных режимов ускорения твердения цемента в условиях применения нанодобавок требуется подходить с учетом неоднозначного и противоречивого совместного действия этих факторов в области повышенных температур. Напротив, в области пониженных, а возможно и отрицательных температур, применение нанодобавок представляется весьма эффективным, обеспечивающим высокий температурный коэффициент скорости реакции, характерный для развития процесса гидратации в кинетической области.

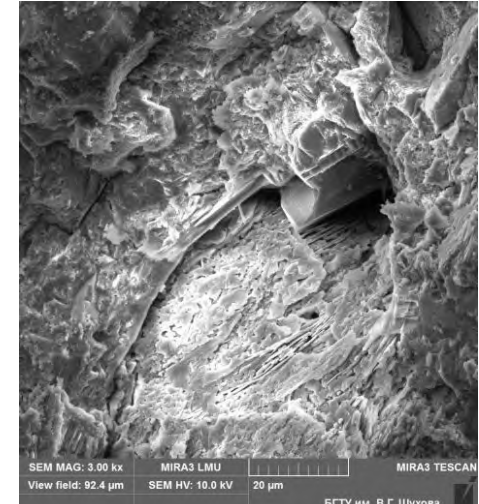
Сканирующая электронная микроскопия выявила следующие особенности микроструктуры цементного камня исследуемых образцов: 1) при гидратации цементного камня без добавок образуется неоднородная пористая структура; 2) при гидратации цементного камня с добавкой СП формируется более однородная структура, её общий вид можно определить как, аморфно-кристаллический; 3) при гидратации цементного камня с КНД образуется аморфно-кристаллическая, причем более плотная структура, с включениями мелких кристаллов C–S–H – фазы пластинчатой морфологии, что может свидетельствовать о присутствии низко- и высоко основных кристаллов гидросиликатов и гидроалюмоферритов кальция (рис. 5.21 а – е), полученные данные согласуются с рентгенодифрактометрическими исследованиями и с работой [286]; 4) для цементных систем модифицированных НТХ фиксируется высокое количество низкоосновных гидросиликатов кальция ($x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$) и гидроалюминатов кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$), которые имеют волокнистую морфологию, их наличие также подтверждается исследованиями СЭМ (рисунок 5.22).



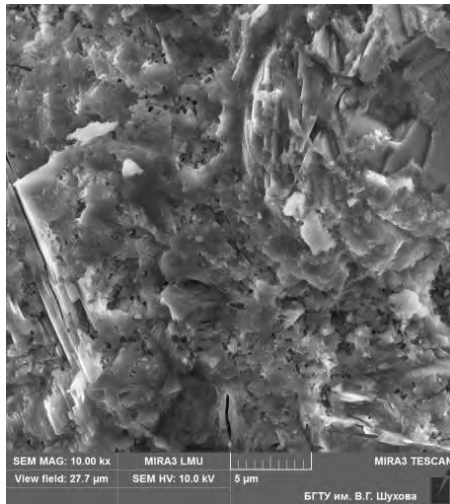
a)



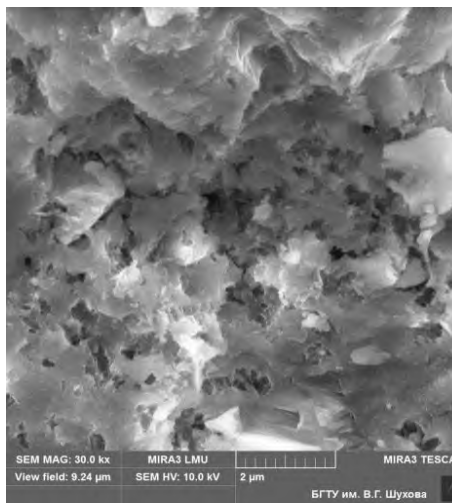
б)



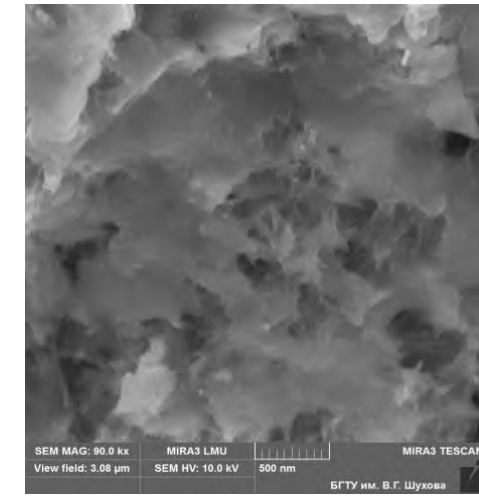
в)



г)



д)



е)

Рисунок 5.21 – Микрофотографии цементного камня с КНД (данные СЭМ) [13].

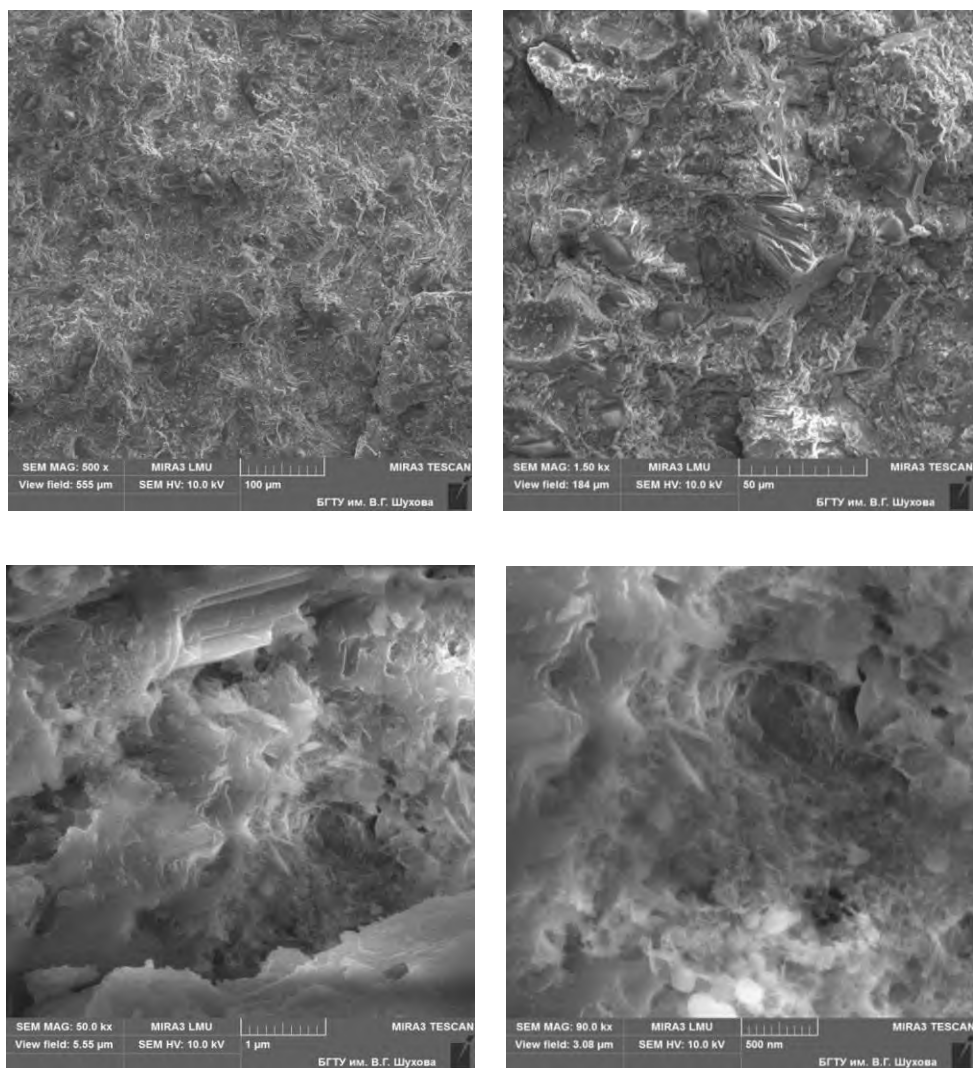


Рисунок 5.22 – Микрофотографии структуры цементного камня модифицированного нанотрубками ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), по данным СЭМ [14].

Исследования микроструктуры цементного камня модифицированного НТХ (рисунок 5.22) показали наличие более плотной структуры по сравнению с эталонной системой (Ц + В), структура содержит минимальное количество пор, имеет преимущественно волокнистые и пластинчатые кристаллы различных минералов, причем присутствует большое количество контактов примыкания и прорастания между сформировавшимися кристаллами. При этом наблюдается кристаллическая структура с более мелким размером зерна.

Для цементных систем модифицированных УНТ доминирующими фазами являются высокоосновные гидросиликаты кальция $3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, причем их количество резко возрастает к 7 суткам твердения

цементного камня, аналогичные результаты были получены в работах [259, 305, 336, 337]. При этом стоит отметить наличие тоберморитовой фазы, эти данные согласуются с результатами СЭМ (рисунок 5.23).

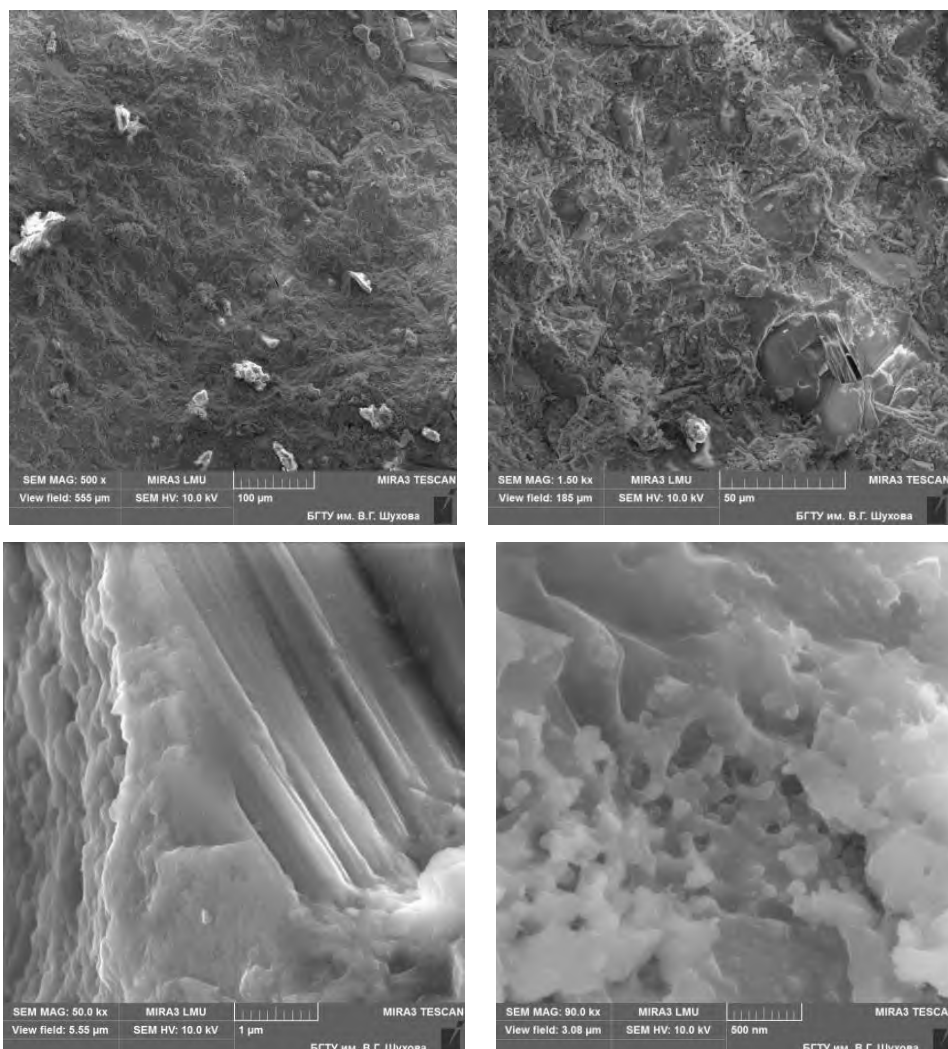


Рисунок 5.23 – Микрофотография структуры цементного камня с углеродными наноразмерными трубками

На микрофотографиях экспериментальных образцов видны зоны аморфно-кристаллической структуры характерной для тоберморитового геля, полученные данные согласуются с результатами исследований полученными в работах [49, 357]. В целом структура модифицированного цементного камня по данным СЭМ является более однородной и плотной, по сравнению с микроструктурой цементного камня без модификаторов.

Анализируя микрофотографии в возрасте 28 суток можно отметить, что количество фаз в виде мелких кристаллических сростков в модифицированном цементном камне больше, чем в аналогичной эталонной системе Ц + В.

5.2.3. Исследование кинетики прочности цементного камня в условиях наномодифицирования его структуры

При модифицировании структуры цементного камня нанодобавками определяющим в эффективности этого может быть не только изменение параметров и показателей кинетики гидратации (эффективной энергии активации, скорости гидратации, температурного коэффициента скорости реакции, степени гидратации и времени завершения процесса по степени гидратации), но и изменение параметров и показателей кинетики прочности (скорости набора прочности, продолжительности достижения «отпускных» и достигаемых предельных значений прочности цементного камня). Исходя из этого эффективность наномодифицирования систем твердения цемента и структуры цементного камня требуется оценивать одновременно (и это уже отмечалось) и по критерию сопротивления его разрушению [221]. Именно в этой связи важно было проанализировать кинетику прочности в соотнесении с видом и дозировкой нанодобавок. В экспериментах при оценке влияния наномодифицирования структуры на прочность исследованы указанные выше две добавки (КНД и УНТ) в дозировках 0,01 % и 1 % от массы цемента. Из рисунков 5.24 и 5.25, отражающих действие указанных добавок на кинетику прочности, следует вывод об ускорении набора прочности цементного камня при использовании минимальной и максимальной дозы добавок.

Рсж, МПа

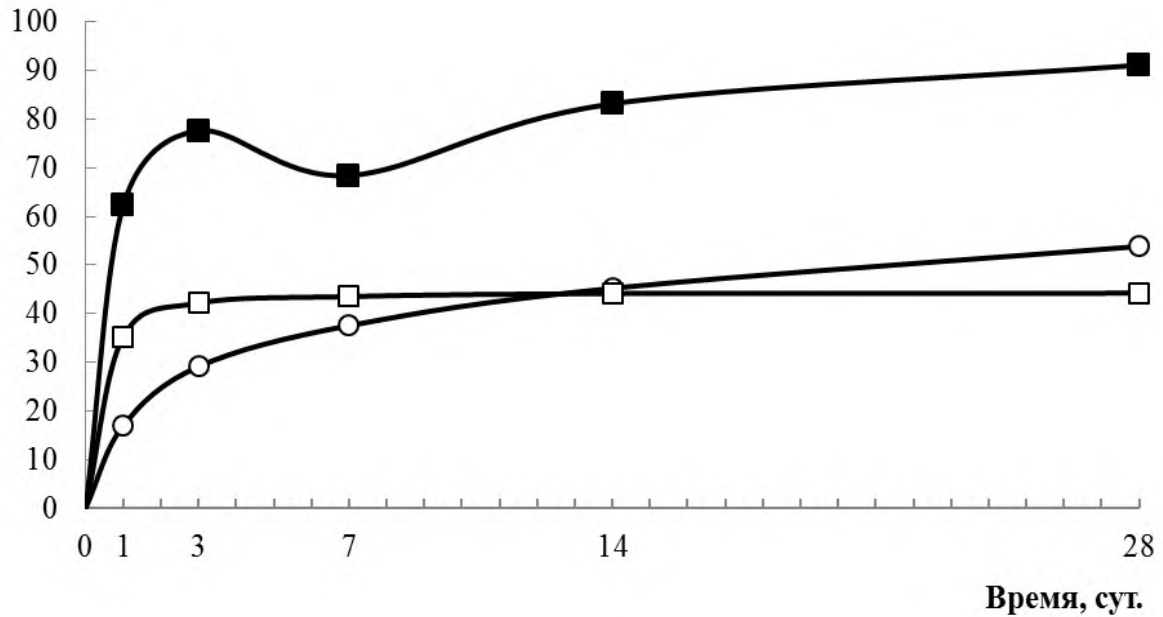


Рисунок 5.24 – Кинетика набора прочности цементного камня в условиях наномодифицирования при введении комплексной добавки на основе наночастиц SiO_2 . Обозначено: \circ – \circ – Ц + В; \blacksquare – \blacksquare – Ц + В + КНД при содержании добавки 0,01 %; \square – \square – Ц + В + КНД при содержании 1 % [223].

Рсж, МПа

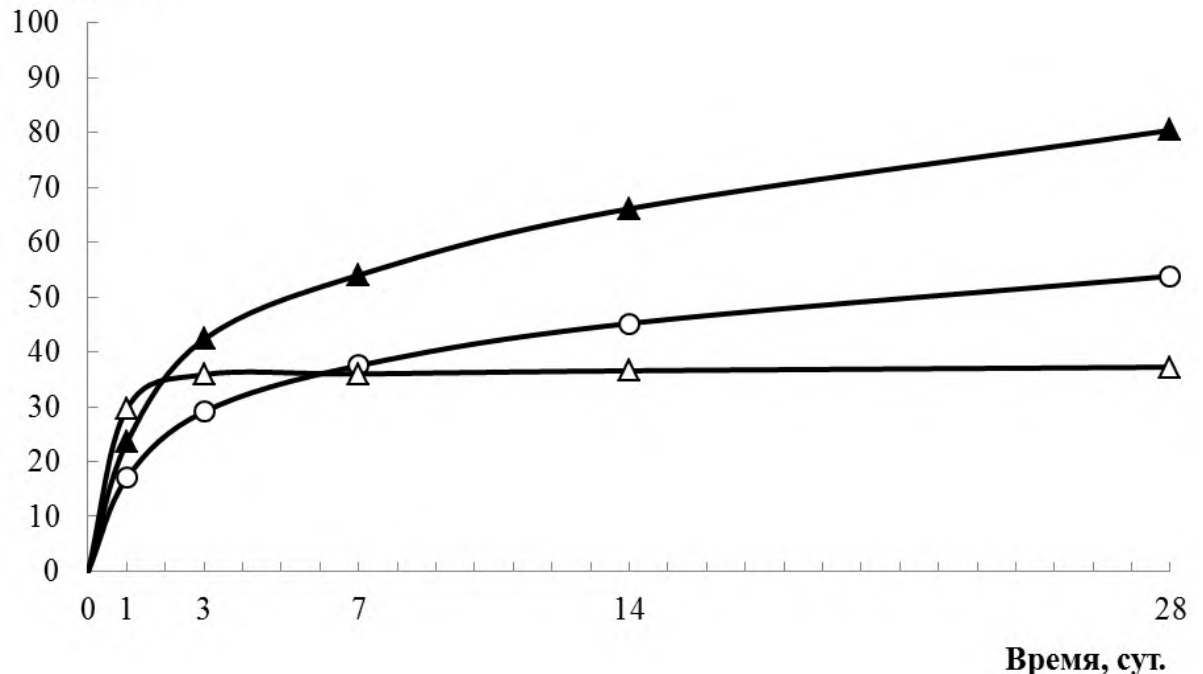


Рисунок 5.25 – Кинетика набора прочности цементного камня в условиях наномодифицирования при введении добавки углеродных нанотрубок. Обозначено: \circ – \circ – Ц+В; \blacktriangle – \blacktriangle – Ц+В+УНТ при содержании добавки 0,01%; \triangle – \triangle –Ц+В+УНТ при содержании 1 % [223].

В случае применения комплексной добавки наночастиц SiO_2 в сочетании с суперпластификатором близкие к предельным значения прочности достигаются для составов с разной дозировкой к 3-м суткам твердения. Применение этой комплексной добавки позволяет обеспечить 70 % прочности от значений, достигаемых к 28-и суткам, в течение 1-х суток. Для варианта дозировки добавки 0,01 % отмечается повышение предельных значений прочности до 90 МПа против 50 МПа у эталонной «бездобавочной» системы [223].

Такое различие объясняется модифицирующим влиянием добавки на дисперсный и морфологический состав новообразований цементного камня, которые приобретают нанодисперсное и скрытокристаллическое состояние. Именно это в соответствии с известной теорией «мелкого зерна» Ребиндера П.А. и закономерностью Холла – Петча [8] и предопределяет более высокое сопротивление модифицированной структуры разрушению [246].

Аналогичная ситуация имеет место и при применении добавки углеродных нанотрубок при дозировке 0,01 %. Однако кинетика прочности в данном варианте наномодифицирования заметно отличается тем, что в ранние сроки твердения набор прочности проходит медленнее: достижение 70 % прочности от значений её в 28-и суточном возрасте обеспечивается в данном варианте за 7 суток, а в течение 1-х сут цементный камень набирает только 20 %. Другое отличие касается и предельно достигаемого значения прочности, которое составляет 80 МПа.

Из этих данных можно говорить о том, что введение добавки углеродных нанотрубок менее эффективно в сравнении с добавкой наноразмерных частиц SiO_2 , и прежде всего по кинетическим показателям набора прочности при твердении.

Результаты кинетики набора прочности для наномодифицированных цементных систем нанотрубками хризотила представлены на рисунке 5.26. Можно говорить, что при наномодифицировании нанотрубками хризотила достигается максимальная прочность при сжатии 140 МПа в 28 суточном возрасте по сравнению с другими наномодификаторами.

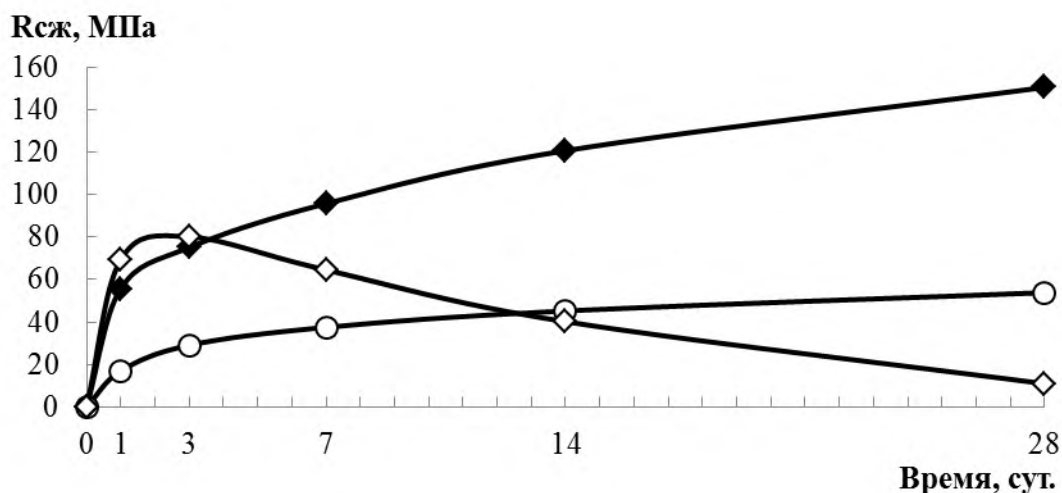


Рисунок 5.26 – Кинетика набора прочности цементного камня в условиях наномодифицирования при введении добавки углеродных нанотрубок. Обозначено: \circ – \circ – Ц + В; \blacklozenge – \blacklozenge – Ц + В + НТХ при содержании добавки 0,01%; \diamond – \diamond – Ц + В + НТХ при содержании 1 %

По результатам экспериментов следует специально остановиться на вопросе кинетики прочности для вариантов с дозировкой добавок 1 % от массы цемента. При такой дозировке также отмечается ускоренное нарастание прочности в начальные (1 – 3 сут) сроки твердения, однако в последующие сроки никакого приращения прочности не отмечается и она остается на уровне 35 – 40 МПа, что ниже значений для эталонного «бездобавочного» состава. Можно полагать, что при повышенной дозировке происходит так называемое «отравление» системы, когда чрезмерно ускоренная гидратация цемента и кристаллизация новообразований приводит к развитию саморазрушающего кристаллизационного давления. Это действительно так, в наших опытах, предусматривавших введение 5-и % - ой дозы добавки наночастиц SiO_2 , наблюдалось саморазрушение образцов цементного камня уже после первых суток твердения в нормальных температурно-влажностных условиях. Данные экспериментальные факты подтверждают актуальность проблемы оптимизации дозировок добавок, рекомендуемых в технологиях наномодифицирования структуры цементного камня.

Обобщение исследований кинетики набора прочности цементного камня наномодифицированных добавками трубчатого строения и эталонной (Ц+В) систем представлены на рисунке 5.27. В модифицированных системах набор прочности цементного камня идет более интенсивно, при этом максимальные значения прочности на сжатие к 28 суткам характерно для системы Ц + НТХ составляют 150,4 МПа.

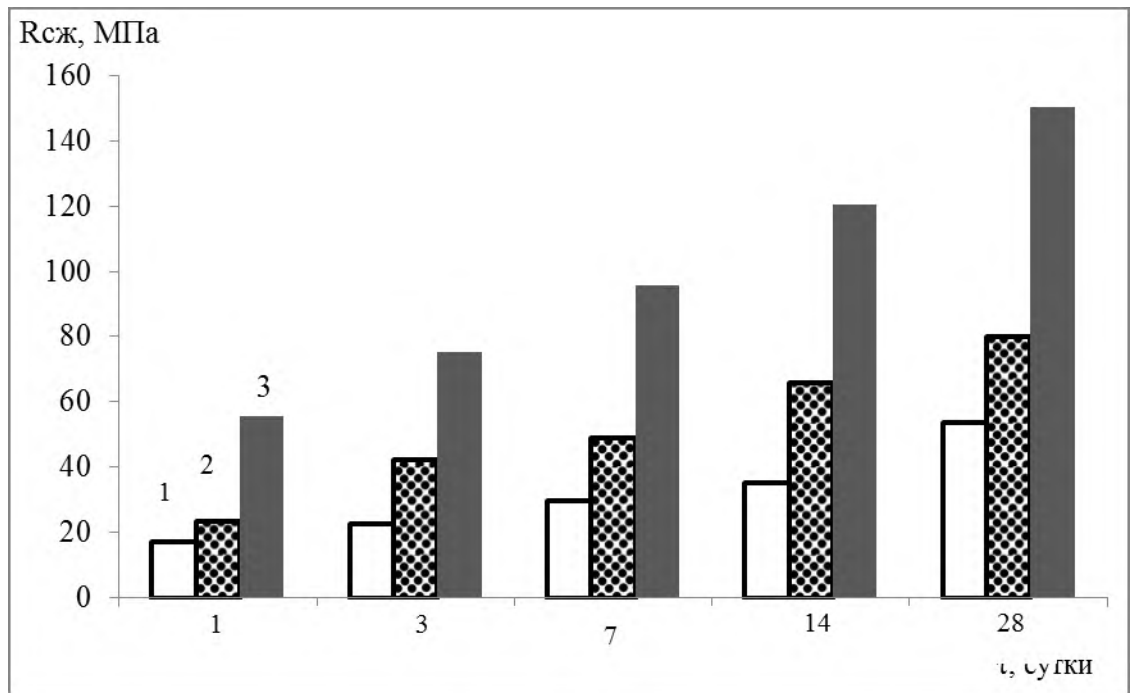


Рисунок 5.27 – Кинетика набора прочности цементных систем.

Обозначено: 1 – Ц + В; 2 – Ц + УНТ; 3 – Ц + НТХ.

Таким образом, показано, что эффект наномодифицирования цементного камня в отношении R заключается в том, что он быстрее упрочняется в ранние сроки структурообразования и становится более прочным при завершении процесса твердения. И это является основанием для сокращения в целом сроков твердения и отказа от тепловой обработки твердеющего цемента.

Оценивая эффективность наномодифицирования, необходимо анализировать критериальные характеристики, интегрирующие в «привязке» к условиям наномодифицирования (к виду и дозировке добавки, к продолжительности процесса твердения, к температуре его протекания) меру

достигаемых изменений кинетических параметров протекания гидратации и твердения цемента и связанных с ними критериев E , τ , R . При этом потребуется ввести соответствующие сопоставительные показатели эффективности в виде коэффициентов. Обработка полученных экспериментальных данных на принципе их интегрирования (таблица 5.17) приводит к следующим выводам [223]:

Таблица 5.17 – Критерии и коэффициенты эффективности наномодифицирования систем твердения цемента при введении добавок КНД и УНТ [223]

Критерии и коэффициенты эффективности	Показатели для составов		
	Ц + В	Ц+В+КНД	Ц+В+УНТ
Эффективная энергия активации процесса гидратации E_a , кДж/моль	173,4	61,7	76,2
Коэффициент эффективности наномодифицирования по снижению эффективной энергии активации, отн. един.	-	2,8	2,3
Время достижения 75-и %-ой степени гидратации цемента в нормальных условиях твердения $C_2(\tau)$, сут	28	1	3
Коэффициент эффективности наномодифицирования по ускорению гидратации, крат.	-	28 – 30	9 – 10
Удельная прочность цементного камня $R(\tau) / C_2(\tau)$, МПа: в возрасте 1 сут, в возрасте 7 сут, в возрасте 28 сут.	31	83	34
	58	74	62
	72	98	90
Коэффициент эффективности наномодифицирования по повышению удельной прочности, отн. един.: в возрасте 1 сут, в возрасте 7 сут, в возрасте 28 сут.	-	2,67	1,09
	-	1,28	1,07
	-	1,36	1,25
Достигаемая максимальная прочность $R(\tau = 28 \text{ сут})$ в нормальных условиях твердения, МПа	55	90	80
Коэффициент эффективности наномодифицирования по повышению прочности $R(\tau = 28 \text{ сут})$, отн. един.	-	1,64	1,45
Время достижения 70 % прочности в нормальных условиях твердения, сут	7	1	7
Коэффициент эффективности по сокращению продолжительности достижения 70 % прочности, крат.	-	7	1

- введение в цементно-водную систему наномодифицирующих добавок изменяет кинетические параметры развития эволюционного маршрута и ускоряет гидратацию цемента в 10 – 30 раз, что объясняется снижением энергии активации процесса практически в 2 – 3 раза;

- имеющее место модифицирование структуры цементного камня по дисперсности и морфологии новообразований сопровождается повышением величины прочности в 28 суточном возрасте на 45 – 65 % в зависимости от вида добавки (при их дозировке 0,01 % от массы цемента);

- применение добавок на основе наночастиц SiO_2 , родственных по кристаллохимическому строению минералам новообразований цементного камня, обеспечивает завершение процесса твердения практически в первые сутки;

- коэффициент эффективности наномодифицирования по повышению удельной прочности цементного камня (то есть по показателю эффективности реализации потенциала активности цемента при синтезе прочности в условиях применения нанодобавок) в первые сутки твердения в 2,5 раза выше для добавки КНД по сравнению с добавкой УНТ;

- в «зрелом» 28 суточном возрасте величина коэффициента эффективности наномодифицирования по повышению удельной прочности цементного камня составляет 1,36 для добавки КНД и 1,25 для добавки УНТ и это показывает, что влияние наномодифицирования введением добавок целесообразно оценивать не только в первые сроки, когда проявляется ускоряющее их действие на параметры кинетики гидратации и, соответственно, на количественные накопления фазы новообразований, но и в нормативные сроки (28 сут), когда в полной мере начинают проявлять себя качественные характеристики продуктов гидратации цемента;

- действие добавок на основе углеродных нанотрубок заметно менее эффективно по коэффициентам ускорения гидратации, набора прочности при твердении, повышения достигаемых максимальных значений прочности цементного камня, повышения удельной его прочности, то есть по реализации потенциала активности цемента при синтезе прочности.

Выводы по главе 5.

1. В приложении к моно- и полиминеральным гидратационно-синтезным системам твердения, рассмотрены особенности эволюционного маршрута структурообразования новой фазы. При этом определяющим процессом в формировании твердого состояния этих систем является получение структур конденсации из исходных веществ при их гидратации в водной среде в результате реализации нанотехнологического принципа «снизу – вверх» в его зависимости от V / T , температуры, вида и количества вводимой нанодобавки.

2. Для мономинеральных (известковых) гидратационно-синтезных систем твердения в рамках нанохимического подхода переосмыслены и предложены новые трактовки результатов исследований и разработок, осуществленных ранее по вопросам использования мономинерального вяжущего «известки-кипелки» для гидратационного структурообразования индивидуальных кристаллов портландита и получения из них методом компактирования искусственного камня (портландитового камня).

3. Рассмотрена золь-гель технология получения индивидуальных нано-, микроразмерных кристаллов портландита с управляемой мерой неравновесности, подтвержден вывод о возможности гидратации известки-кипелки с формированием индивидуальных кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и получением из них посредством компактирования в сростки контактно-конденсационного типа в сочетании с наполняющим компонентом прочного портландитового камня.

4. Для полиминеральных (цементных) гидратационно-синтезных систем твердения в рамках нанохимического подхода экспериментально реализован кинетический подход при изучении процесса гидратации цемента в условиях введения нанодобавок модифицирующих структуру цементного камня. Проведена количественная оценка наномодифицирования путем анализа критериальных характеристик в «привязке» их к условиям наномодифицирования. Мера достигаемых изменений кинетических параметров протекания гидратации и твердения цемента и соотнесена с критериями энергоэффективности процесса структурообразования системы твердения

цемента – E , длительности его протекания и завершения – τ , достигаемого уровня качества материала по его конструкционным и функциональным характеристикам – R .

5. Установлено, что введение в цементно-водную систему наномодифицирующих добавок изменяет кинетические параметры развития эволюционного маршрута и ускоряет гидратацию цемента в 10 – 30 раз, что объясняется снижением энергии активации процесса практически в 2 – 3 раза; имеющее место модифицирование структуры цементного камня по дисперсности и морфологии новообразований сопровождается повышением величины прочности в 28 суточном возрасте на 45 – 65 % в зависимости от вида добавки (при их дозировке 0,01 % от массы цемента).

6. Показано, что применение разработанных комплексных добавок на основе наночастиц SiO_2 , родственных по кристаллохимическому строению минералам новообразований цементного камня, обеспечивает завершение процесса твердения практически в первые сутки; коэффициент эффективности наномодифицирования по повышению удельной прочности цементного камня в первые сутки твердения в 2,5 раза выше для комплексной нанодобавки по сравнению с добавкой углеродных нанотрубок.

7. Установлено, что в «зрелом» 28 суточном возрасте величина коэффициента эффективности наномодифицирования по повышению удельной прочности цементного камня составляет 1,36 для добавки КНД и 1,25 для добавки УНТ и это показывает, что влияние наномодифицирования введением добавок целесообразно оценивать не только в первые сроки, когда проявляется ускоряющее их действие на параметры кинетики гидратации и, соответственно, на количественные накопления фазы новообразований, но и в нормативные сроки (28 сут), когда в полной мере начинают проявлять себя не только количественные, но и качественные характеристики продуктов гидратации цемента.

ГЛАВА 6. Экспериментальные исследования условий наномодифицирования структуры конструкционных и функциональных материалов с матрицами гидротермально-синтезного и термально-синтезного типов твердения

В данной главе рассмотрен эволюционный маршрут обретения твердого состояния в гидротермально-синтезных и термально-синтезных системах твердения. Показано, что определяющим фактором при структурообразовании и модифицировании структуры является температурное воздействие, которое связано с реализацией нанотехнологического принципа «сверху – вниз».

Обоснована проблема эффективности микро-, наномодифицирования систем гидротермально-синтезного твердения и структуры силикатного камня. Показано взаимосвязанное и совместное закономерное проявление действия нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при структурообразовании силикатных автоклавных материалов. Исследованы и количественно оценены кинетические характеристики гетерогенного процесса формирования системы гидротермально-синтезного твердения в зависимости от основных технологических факторов: состав сырьевой смеси, степень дисперсности и величина удельной поверхностной энергии соответственно частиц щелочного и кремнеземистого компонентов, величина водо-твердого отношения, дозировка нанокристаллической затравки, параметры используемого пара – его температура и давление, продолжительность отдельных этапов и всего периода автоклавирования.

Для систем термально-синтезного твердения наноструктурирование представлено в виде двух взаимосвязанных технологий: во-первых, нанотехнологии синтеза исходных прекурсоров (золь-гель технология синтеза гидроксидов, гидротермальный синтез нанокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония) с реализацией принципа «снизу – вверх» и, во-вторых, технологии наноструктурирования термально-синтезных систем с обретением твердого состояния при термическом воздействии, реализующегося по принципу «сверху – вниз».

6.1. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния гидротермально-синтезных систем твердения в условиях нановоздействий; эффективность нановоздействий

Актуальность вопроса о возможности использования средств из наноарсенала для повышения эффективности производства силикатных автоклавных материалов делает обоснованным обращение к следующим исходным посылкам.

В гидротермально-синтезной системе твердения, как в никакой другой из ранее рассмотренных, наиболее четко прослеживается взаимосвязанное и совместное проявление и действие нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» (рисунок 6.1). И это необходимо и принципиально важно подчеркнуть.

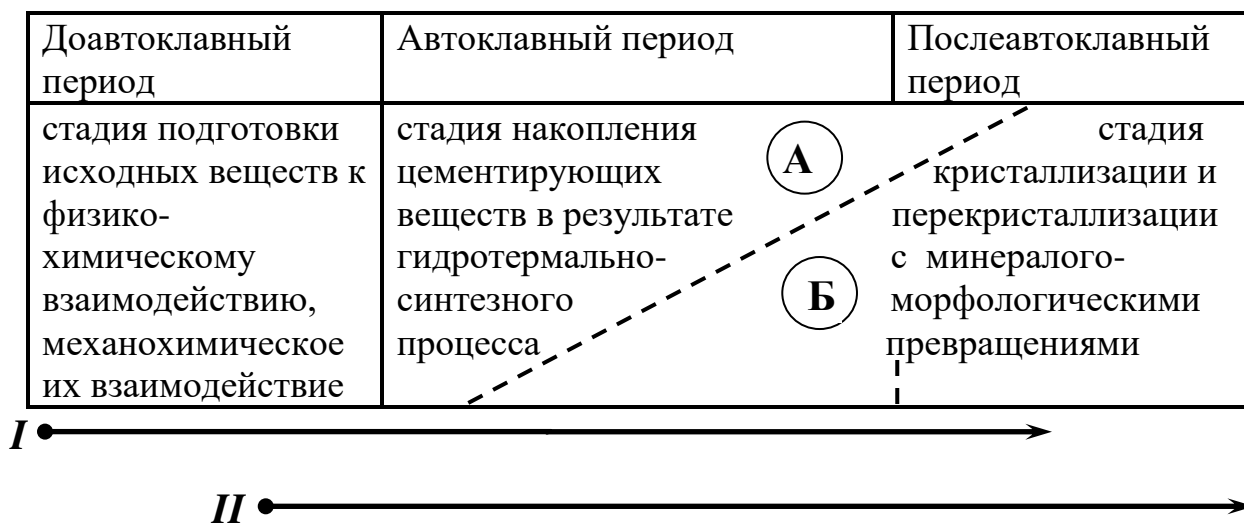


Рисунок 6.1 – Периодизация стадий гидротермального синтеза цементирующих веществ в условиях их микро-, наномодифицирования [225].

Обозначено: *I* – проявление действия принципа «сверху – вниз» в периодах; *II* – проявление действия принципа «снизу – вверх» в периодах; А – область преимущественного кинетического контроля развития процесса синтеза; Б – область преимущественного диффузионного контроля развития процесса.

Действительно, формирование структуры силикатного камня и его цементирующих веществ обуславливается определяющим и непосредственным

значением технологии подготовки щелочно-кислотных (к примеру, известково-кремнеземистых) сырьевых смесей для развития процессов синтеза новообразований. Проявление этого состоит в прекурсорной (подготовительной) роли механо-активированных щелочно-кислотных компонентов при реализации принципа «снизу – вверх» в эволюционном маршруте «рождения» самих новообразований [225].

В отличие от силикатных, в цементных системах твердения технологически используют готовое вяжущее. При этом мера прекурсорной роли нанотехнологического принципа «сверху – вниз» в производстве реальных цементных бетонов принимается обычно как «данность», если поступающий на предприятие цемент не подвергается какой-либо дополнительной обработке. В случаях же, относящихся к тонкомолотым цементам, наполненным цементам, вяжущим низкой водопотребности, принцип «сверху – вниз» в его проявлениях становится проблемой специального рассмотрения, исследования и технологической реализации. В производстве силикатных автоклавных материалов эта проблема существует изначально.

В таблице 6.1 дается идентификация гидротермально-синтезной (известково-кремнеземистой) системы твердения как объекта технологии наномодифицирования её структуры при получении строительных композитов.

Эффективное микро-, наномодифицирование систем гидротермально-синтезного твердения и структуры силикатного камня требует особого и более глубокого рассмотрения существа проявления принципа «сверху – вниз» в системном соотношении его с принципом «снизу – вверх». Опираясь на изложенные исходные посылки, представим логику и содержание системного соотношения места нанотехнологических принципов в технологии получения систем гидротермально-синтезного твердения.

Актуальным в постановке представляемых исследований видится рассмотрение следующих вопросов [225]:

- 1) структуры формирующегося силикатного камня как объекта микро-, наномодифицирования;

Таблица 6.1 – Идентификация эволюционного маршрута формирования гидротермально-синтезной (известково-кремнеземистой) системы твердения как объекта технологии наномодифицирования её структуры при получении строительных композитов

<p>Суть технологии получения строительного композита</p>	<p>Обеспечение рецептурно-технологических условий получения монолитной композитной структуры бетона из системы сложения мелкозернистых частиц заполнителя (наполнителя) и системы твердения как следствия гетерогенного процесса гидротермального синтеза аморфных и кристаллических структур (новой твердой фазы) в основно-кислотной двухкомпонентной и основно-кислотной многокомпонентной механо-активированной тонкодисперсной смеси исходных природных и техногенных составляющих.</p>
<p>Отличительные признаки формирования структуры его системы твердения</p>	<p>Повышение эффективности гетерогенного процесса гидротермального синтеза новообразований по критериям скорости накопления и качественного их преобразования основывается на изменении энергии активации, скорости процесса гидротермального синтеза, длительности количественного накопления новой твердой фазы и времени достижения оптимального её содержания. Повышение эффективности процесса гидротермального синтеза системы твердения, изменение качественных характеристик продуктов синтеза может обеспечиваться: 1) регулированием традиционных рецептурно-технологических факторов; 2) применением средств из арсенала «нано», относящихся к принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх».</p>
<p>Тип физико-химического взаимодействия и механизм получения твердого состояния</p>	<p>По типу взаимодействия – реакции присоединения: 1) в двухкомпонентной системе $CaO + SiO_2 + nH_2O \rightarrow (CaO)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot nH_2O$ с образованием высокоосновных и низкоосновных гидросиликатов кальция переменного состава $C_xS_yH_n$ 2) в многокомпонентной системе $CaO [Al_2O_3, Fe_xO_y] + SiO_2 + nH_2O \rightarrow Ca_3(Al,Fe)_2(SiO_4)_{3-y}(OH)_{4y}$. с образованием гидрогранатов кальция различного состава. По механизму процесса – конденсация и формирование микро- и нанокристаллов гидросиликатов и гидрогранатов кальция. По результатам взаимодействия и конденсации образуются поликристаллическая пространственная система из частиц твердой фазы и пор различной формы и размера (силикатный камень).</p>
<p>Исходные научные основания управляемой технологии</p>	<p>Закономерности механо-химической активации дисперсных систем. Закономерности кинетики гетерогенных процессов гидротермального синтеза и кристаллизации новообразований. Физико-химические закономерности влияния рецептурно-технологических факторов, в том числе применения специальных добавок и нанодобавок для модифицирования и наномодифицирования структуры системы твердения.</p>
<p>Задачи наномодифицирования</p>	<p>1) организация кинетики процесса гидротермального синтеза и твердения с учетом критериев эффективности; 2) получение выигрыша по критерию скорости процесса, энергоёмкости и продолжительности; 3) обеспечение и повышение задаваемого уровня качества по абсолютной и удельной прочности.</p>
<p>Инструменты наномодифицирования из наноарсенала</p>	<p>Реализация принципа «сверху – вниз»: 1) обоснование степени дисперсности (по критериям величины удельной поверхности и поверхностной энергии) механо-активированных основно-кислотных компонентов; 2) назначение состава сырьевой смеси по соотношению основно-кислотных компонентов. Реализация принципа «снизу – вверх»: 1) регулирование В/Т – отношения; 2) использование потенциала температурного фактора при осуществлении гидротермального синтеза; 3) применение химических добавок, в том числе нанодобавок (выбор вида, назначения дозировок, обоснование способов введения в смеси); 4) учет фактора времени.</p>
<p>Прогнозируемые эффекты технологии наномодифицирования по критериям E, τ, R</p>	<p>Изменение эффективной энергии активации процесса гидротермального синтеза. Ускорение процесса и снижение энергоёмкости гидротермального синтеза новообразований системы твердения. Модифицирование минеральной и дисперсно-морфологической структуры гидротермально-синтезной системы твердения. Повышение абсолютной и удельной прочности структуры гидротермально-синтезной системы твердения.</p>

2) определяющих закономерностей структурообразования систем гидротермально-синтезного твердения;

3) кинетики и кинетических характеристик гетерогенных процессов формирования систем гидротермально-синтезного твердения в зависимости от технологических факторов, отражающих действие принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх», «наполняемых» соответствующими действиями из арсенала «нано»;

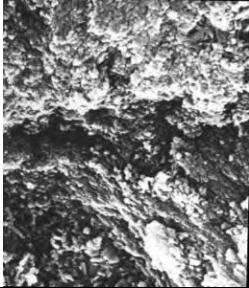
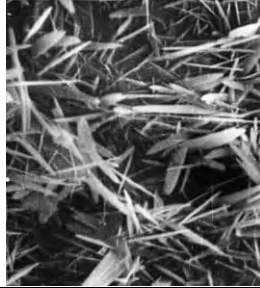
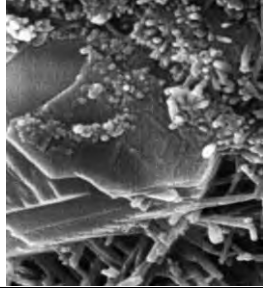
4) обоснования средств из арсенала «нано» для возможного повышения эффективности процессов структурообразования силикатного камня по критериям E , τ R .

Подобно [223] следует исходить из того, что в этой структуре непосредственный гидротермальный синтез цементирующих веществ силикатного камня развивается как гетерогенный процесс. При этом система роста по мере накопления цементирующего вещества занимает часть «исчезающего» в результате гидротермальных реакций объёма щелочного (например, извести) и кислотного (например, кремнезёма) компонентов и размещается, кроме того, в объёме межзернового пространства системы сложения их частиц (рисунок 6.2).

Вследствие этого, исходная величина межзерновой пустотности системы сложения не сохраняется, так как бóльшая часть объёма зёрен извести (за исключением карбоната кальция) гидратируется и совместно с частью объёма зёрен кремнезёмистого компонента расходуется в эволюционном маршруте синтеза новообразований (то есть при реализации принципа «снизу – вверх»). Пустотность исходной системы сложения, таким образом, как бы увеличивается. Отсюда следует, что объём цементирующего вещества, необходимый для монолитизации частиц кремнезёмистого компонента, оказывается бóльшим первоначального объёма пустот в нём. «Новый» объём межзернового пространства системы сложения заполняется цементирующим веществом скрытокристаллического, пластинчато-призматического, волокнисто-игольчатого морфологических разностей с характерным для них объёмом и распределением

объема пор по размерам, включая поры наномасштабного диапазона (таблица 6.2).

Таблица 6.2 – Морфологические разности в микро- и наноструктуре цементирующего вещества силикатного камня [225]

Морфологическая разность	Скрыто кристаллическая	Волокнисто-игольчатая	Пластинчато-призматическая
Данные растровой электронной микроскопии			
Минералогический состав	высокоосновные гидросиликаты кальция (ГСК)	преимущественно ГСК тоберморитовой группы	портландит и высокоосновные ГСК на начальной стадии автоклавной обработки; тоберморит при большой длительности обработки
Размер частиц и кристаллов, нм	до 100 – 300	поперечный размер 100 – 500; длина: поперечный размер \approx 10:1	поперечный размер 800 – 1300; длина: поперечный размер \approx 3:1
Число контактов в единице объема, $1/\text{см}^3$	10^7	10^6	10^4
Тип контактов частиц и кристаллов	контакты примыкания глобуловидных частиц	преимущественно контакты примыкания кристаллов; контакты срастания	контакты примыкания, срастания, прорастания кристаллов
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	\approx 500	\approx 100 – 200	\approx 30 – 50
Теплота смачивания, Дж/г	\approx 100 – 200	\approx 30 – 40	\approx 15 – 20
Средний эффективный радиус пор, нм	5 – 7 и менее	\approx 20 – 40	\approx 40 – 80

В эволюционном маршруте структура новообразований и структура пористости непрерывно меняются (рисунок 6.2).

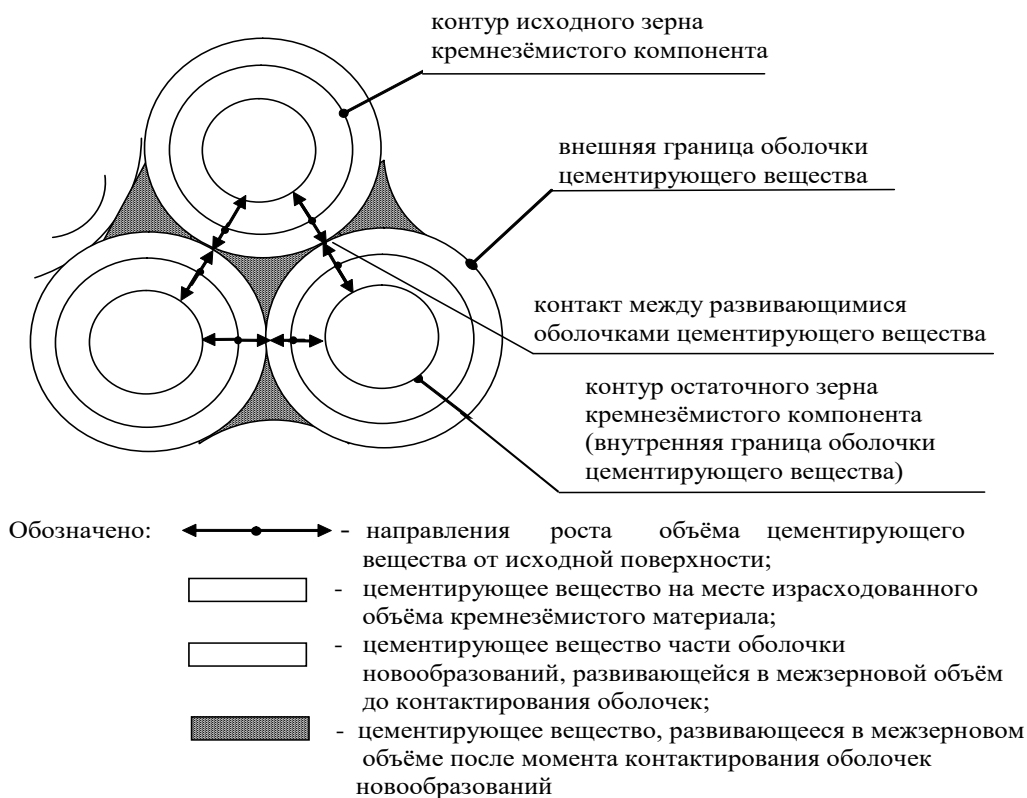


Рисунок 6.2 – Геометрическая модель силикатного микробетона как результат взаимодействия системы сложения и системы роста [217].

Динамика упрочнения материала (его отвердевания) в процессе формирования новообразований в гидротермально-синтезной системе оказывается связанной с реализацией двух условий: 1) появления контактов между развивающимися оболочками и сшивкой их в пространственную конструкцию, обладающую сопротивлением механическому нагружению (упругостью и прочностью); 2) заполнения оставшегося объема межзернового пространства кристаллизующимися новообразованиями, обеспечивающими дополнительное количество контактов и «расширение» площади контактирования в системе роста (рисунок 6.3). Эффект от реализации этих двух условий упрочнения представлен предложенной нами моделью динамики отвердевания (рисунок 6.4). В этой динамике можно различать периоды τ_1 и τ_2 реализации условий, соответствующие им относительные объёмы образованного цементирующего вещества и достигаемые в эти периоды прочностные характеристики силикатного камня R_{b1} и R_{b2} .

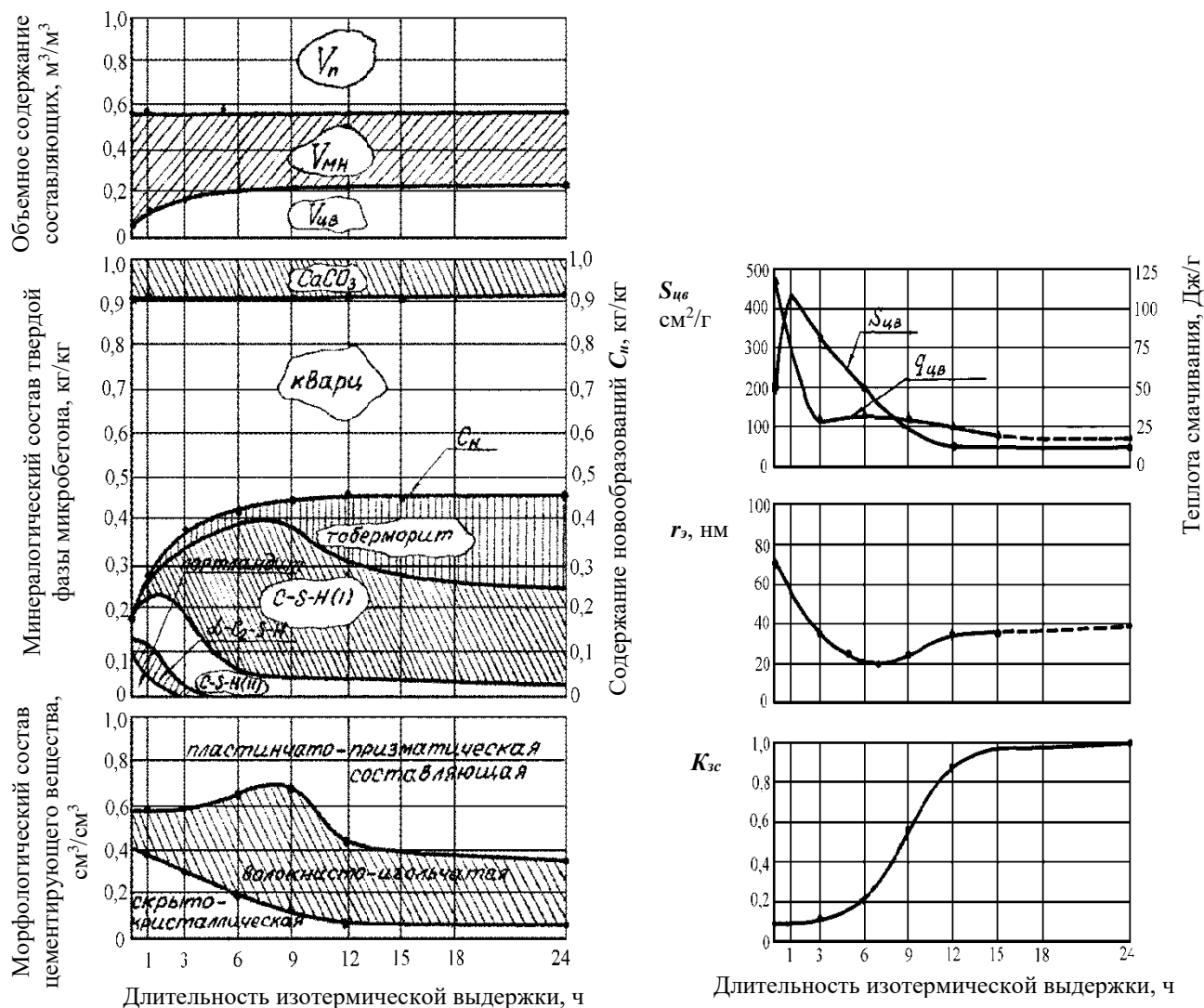


Рисунок 6.3 – Закономерности изменения развития структурных параметров силикатного микробетона в процессе гидротермального синтеза его цементирующего вещества [219].

На рисунке 6.4 участок «а – б» незначительного начального повышения прочности соответствует периоду «0 – τ_1 » постепенного формирования оболочек цементирующего вещества; участок «б – в» скачкообразного упрочнения соответствует завершению стадии формирования контактов оболочек с выполнением первого условия упрочнения, то есть возникновения контактов оболочек; участок «в – г» постепенного упрочнения связан с проходящим и завершающимся зарастанием цементирующим веществом межзернового объема; участок «г – д» относительного сохранения достигнутой прочности определяется

относительной стабильностью качества цементирующего вещества при предельном достигнутом его содержании; участок «д – е» снижения прочности материала отражает влияние возможной рекристаллизации новообразований.



Рисунок 6.4 – Динамика синтеза прочности гидротермально-синтезных систем твердения. Обозначено: 1 – формальная модель упрочнения; 2 – обобщённый вид реальных кривых упрочнения; τ – продолжительность автоклавной обработки [217].

В реальных кривых упрочнения (кривая 2 на рисунке 6.4) в отличие от модели нет резких переходов от одного участка к другому, поскольку этапы стадий структурообразования взаимно накладываются; влияет и различие кинетики протекания процессов в разных микрообъёмах, обусловленное факторами неравномерности теплопереноса по объёму материала при автоклавной его обработке. В результате контактирование и соединение оболочек из новообразований в пространственный каркас (участок «б – в») не является одномоментным, а растянуто во времени.

6.1.1 Кинетические характеристики процессов формирования систем гидротермально-синтезного твердения

Представленные результаты исследований определяющих закономерностей формирования систем гидротермально-синтезного твердения позволяют перейти к рассмотрению вопросов управления кинетикой и кинетическими характеристиками процессов в зависимости от влияния технологических факторов, «представляющих» действие принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» и соответственно арсенала «нано».

В этой связи целесообразно вернуться, во-первых, к схеме (рисунок 6.1), которая 1) касается формирования и гидротермального синтеза цементирующих веществ силикатного камня в доавтоклавный, автоклавный и послеавтоклавный периоды, «местоположения» кинетической и диффузионной составляющих в реализации гетерогенной реакции взаимодействия щелочного и кислотного компонентов, и 2) обозначает периоды преимущественного проявления действия принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх», а также совместного их действия.

В этой связи необходимо, во-вторых, дать и кибернетическую схему (рисунок 6.5) формализации общего механизма процесса гидротермального синтеза цементирующих веществ в условиях микро-, наномодифицирования структуры в задаче управления процессом [225]. Предлагаемая схема позволяет программировать экспериментальные исследования и методику их постановки.

Рассмотрение вопросов управления процессом синтеза следует основывать на представлении этапа автоклавной обработки как находящегося в закономерной взаимосвязи с другими предшествующими этапами технологии.

С учетом сказанного обоснованы входные факторы управления, представленные совокупностью параметров предшествующих технологических этапов и непосредственно этапа автоклавирования (рисунок 6.5). В качестве таких факторов приняты: состав сырьевой смеси, характеризуемый величиной C/S ; степень дисперсности и величина удельной поверхностной энергии соответственно частиц щелочного $S_{уд\text{ щк.}}$, $q_{уд\text{ щк.}}$ и кремнеземистого $S_{уд\text{ кк.}}$, $q_{уд\text{ кк.}}$ компонентов; величина водо-твердого отношения B/T ; дозировка $D_{доз}$

нанокристаллической затравки; параметры используемого пара – его температура $t_{авт}$ и давление $P_{авт}$; продолжительность отдельных этапов и всего периода автоклавирования $\tau_{авт}$.

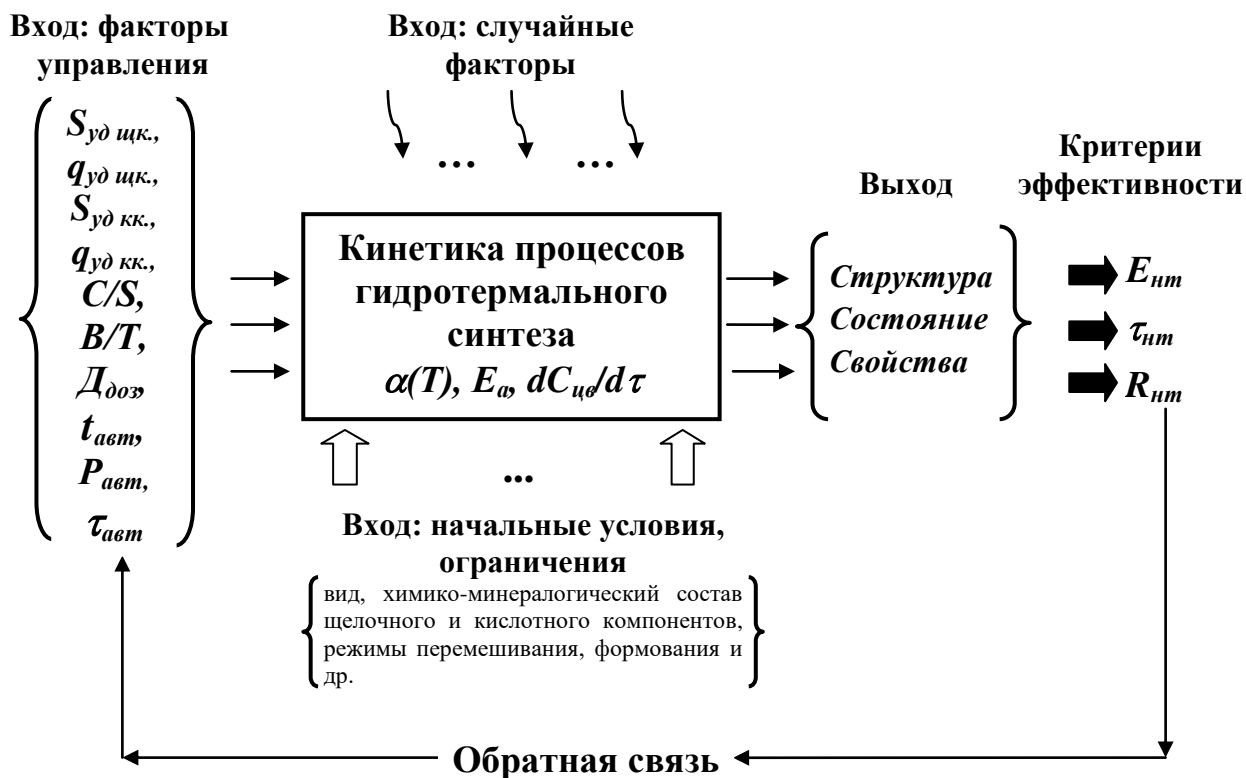


Рисунок 6.5 – Формализация общего механизма гидротермального синтеза цементирующих веществ в условиях микро-, наномодифицирования структуры силикатного камня [225].

В качестве начальных условий и ограничений учитывались вид, химико-минералогический состав щелочного и кислотного компонентов, условия подготовки компонентов смеси, режимы перемешивания, формования и т.п.

В качестве выходов объекта управления контролировались параметры состава, структуры и состояния формируемой цементирующей связки. Они характеризовались массовой долей цементирующих веществ в твердой фазе материала $C_{цв}$, коэффициентом основности $K_{осн}$, удельной поверхностью $S_{уд\ цв}$, удельной активностью поверхности новообразований $q_{уд\ цв}$, коэффициентом завершенности процесса структурообразования $K_{зс}$ (рисунок 6.5).

Кинетические и энергетические характеристики процесса синтеза, а именно его температурный коэффициент скорости $\alpha(T)$, скорость $dC_{цв}/d\tau$, эффективная энергия активации E_a , оценивались как следствие влияния входных факторов управления, начальных условий, ограничений, случайных факторов на развитие процесса гидротермального синтеза, на его выходы.

Имея в виду решение задачи повышения эффективности технологии гидротермально-синтезного твердения по критериям $E_{нт}$, $\tau_{нт}$, $R_{нт}$, в экспериментах обращались к рассмотрению зависимости кинетических характеристик гетерогенного процесса от условий управления ими посредством варьирования рецептурно-технологических факторов согласно общей зависимости [225]

$$(E_{нт}; \tau_{нт}; R_{нт}) = f [t_{авт}, \tau_{авт}, \alpha(T), dC_{цв}/d\tau, E_a] = \varphi [РТФ_{трад}; РТФ_{нт}] \quad (6.1),$$

где $РТФ_{трад}$ – традиционные рецептурно-технологические факторы; $РТФ_{нт}$ – факторы из арсенала «нано», относящиеся к нанотехнологическим принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

С кинетической точки зрения для каждого значения удельной площади и удельной активности поверхности кремнезёмистого компонента (как факторов принципа «сверху – вниз») существует своя оптимальная область значений температуры (как факторов принципа «снизу – вверх»), при которой достигается максимально возможная скорость процесса накопления цементирующих веществ. Об этом свидетельствуют представленные в таблице 6.3 данные, отражающие величины температурного коэффициента скорости синтеза цементирующей связки для смесей с исходной удельной площадью поверхности молотого кварцевого песка 100, 200, 300, 400 и 500 м²/кг.

Развитие гидротермального синтеза цементирующего вещества как гетерогенного физико-химического процесса образования новой фазы находится под лимитирующим влиянием скорости собственно химического взаимодействия компонентов и скорости диффузии реагирующих веществ в зону их взаимодействия.

Таблица 6.3 – Зависимость температурного коэффициента скорости в новообразованиях в смесях с различной степенью измельчения кремнезёмистого компонента ($S_{кк}$) от температуры автоклавной обработки

$S_{кк}$, $м^2/кг$	Коэффициент скорости реакции (α) при температуре автоклавной обработке ($t_{авм}$)						
	139	148	156,5	168	179	187	197
100	1,2	1,4	1,9	2,4	2,4	1,2	0,5
200	1,2	1,3	1,5	1,8	2,0	0,7	0,7
300	1,3	1,3	1,7	1,8	1,3	0,9	0,6
400	1,2	1,3	1,6	1,3	1,1	0,8	0,7
500	1,2	1,3	1,6	1,2	0,7	0,8	1,0

От соотношения лимитирующего влияния кинетической и диффузионной составляющих процесса зависит его общая скорость и энергетика протекания. Управление этим соотношением обеспечивается регулированием системы структурообразующих технологических факторов непосредственно на этапе автоклавной обработки (температуры, скорости подвода теплоты, продолжительности теплового воздействия), а на предшествующих этапах технологии – степени измельчения кремнезёмистого компонента (его удельной поверхности и активности поверхности).

С повышением температуры скорость диффузии оказывается лимитирующим фактором, поскольку скорость собственно химического взаимодействия возрастает с повышением температуры быстрее, чем скорость диффузии. В итоге реакция переходит в область всё более сильного диффузионного контроля. Имеет место усиление блокирования поверхности зёрен кремнезёмистого компонента новообразованиями по мере повышения его удельной площади поверхности и температуры автоклавной обработки, ускоряющих синтез первых порций новообразований, кристаллизующихся на зёрнах кремнезёмистого компонента.

Фактор блокирования, ведущий к росту лимитирующего влияния диффузионной составляющей гетерогенного процесса синтеза, может давать снижение величины температурного коэффициента скорости синтеза в $3 \div 5$ раз

по отношению к предельно достижимым его значениям при оптимальных условиях.

Результаты исследования эволюции минералогического состава, его модифицирования, свидетельствуют о том, что ускорение процесса синтеза цементирующих веществ посредством повышения степени измельчения кремнезёмистого компонента в интервале значений его удельной поверхности 50 – 200 м²/кг сдвигает границу начала образования гидросиликатов кальция в область пониженных значений температур. Но вместе с тем обнаружено, что при удельной поверхности кремнезёмистого компонента свыше 300 м²/кг наблюдается уже замедление процесса образования гидросиликатов кальция тоберморитовой группы.

Совместное действие температуры и степени измельчения кремнезёмистого компонента как средства из арсенала «нано» находится в закономерной связи, но характеризуется неоднозначностью и противоречивостью. Так, скорость накопления цементирующих веществ в расчёте на м² поверхности частиц кремнезёмистого компонента в интервале значений его удельной поверхности 100 – 500 м²/кг увеличивается при температуре 156,5 °С в 5 – 6 раз, а при температуре 197 °С она уже уменьшается почти в 2 раза. И связано это именно с эффектом блокирования поверхности зёрен кремнезёмистого компонента быстро возникающими новообразованиями, то есть проявлением диффузионного контроля. Для более эффективной реализации энергии, затрачиваемой на создание дополнительной поверхности частиц кварцевого песка, целесообразно исходить из требования кинетического соответствия степени измельчения кремнезёмистого компонента и принимаемой температуры автоклавной обработки.

В ряду рецептурно-технологических факторов существенное влияние на кинетику гидротермального синтеза системы твердения оказывают водо-твёрдое отношение (рисунок 6.6), принимаемый способ (совместный или отдельный) подготовки известково-кремнезёмистой смеси (рисунок 6.7).

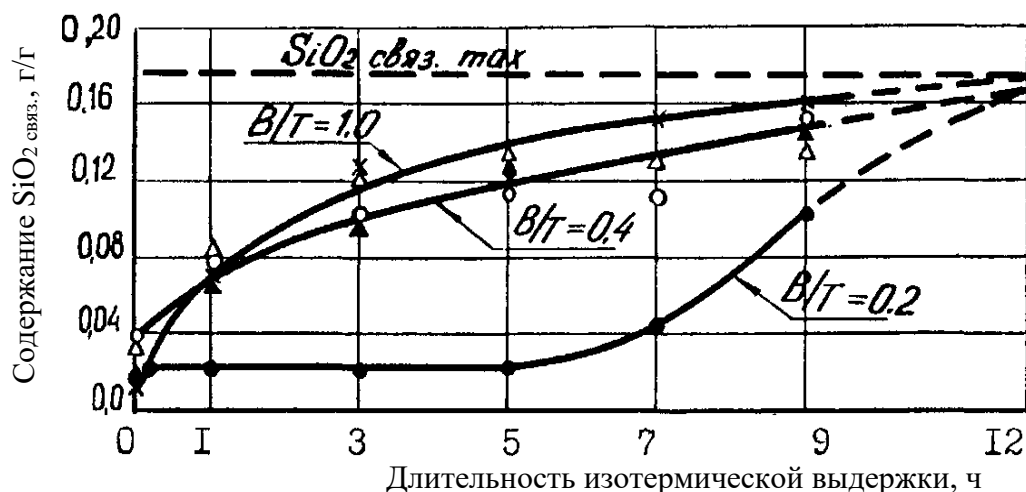


Рисунок 6.6 – Кинетика связывания SiO_2 в гидросиликаты кальция в зависимости от величины V/T [225]. Обозначено: показатели к величине V/T
 ●—●— 0,2; ○—○— 0,4; ▲—▲— 0,6; △—△— 0,8; ×—×— 1,0.

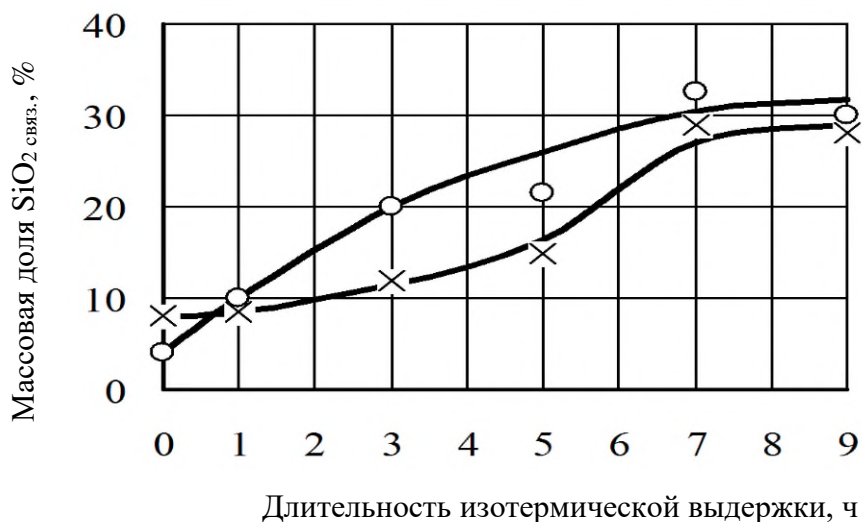


Рисунок 6.7 – Изменение массовой доли $\text{SiO}_{2\text{связ}}$ в смесях различного способа получения. Обозначено: ○—○— совместный помол; ×—×— отдельный помол.

6.1.2 Применения нанокристаллических добавок в технологии гидротермально-синтезных систем твердения

Основная задача введения нанодобавки должна состоять, как нами полагается, в воздействии на кристаллизацию в том объеме межзернового пространства, где слабо проявляется или даже практически отсутствует

структурообразующее влияние «энергетики» поверхности зерен кремнезёмистого компонента.

Рассматривая кинетическую составляющую влияния нанодобавки, целесообразно указать, что вероятность образования зародышей кристаллизации из пересыщенных растворов (**a**) и пропорциональная ей скорость возникновения зародышей кристаллизации отражается известной зависимостью [225]:

$$a = Ae^{-\frac{B\sigma^3 V_k^2}{(RT)^3 \ln \frac{c}{c_\infty}}}, \quad (6.2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, пропорциональный активационному члену $e^{-\frac{E}{RT}}$; B – числовой коэффициент; V_k – молекулярный объем новообразований; σ (сигма) – удельная поверхностная энергия новообразований (удельная межфазовая энергия); $\frac{c}{c_\infty}$ – степень пересыщения.

Согласно этой зависимости скорость возникновения зародышей и роста кристаллов оказывается тем выше, чем меньше молекулярный объем V_k и удельная поверхностная энергия новообразований σ , чем больше степень пересыщения $\frac{c}{c_\infty}$ и выше температура T . Соответственно фактором ускорения кристаллизации может стать прием изменения величин V_k и σ путем введения предварительно полученных центров кристаллизации, то есть, введения нанодобавки типа кристаллических затравок. Использование такой нанодобавки для интенсификации кристаллизации оказывается, как установлено, наиболее эффективным в условиях применения грубодисперсных композиций известково-силикатных смесей, в которых при обычных температурах автоклавирования достижение необходимой для возникновения зародышей степени пересыщения жидкой фазы может быть лимитирующим условием кристаллизации. В случае когда образование зародышей не будет лимитирующим фактором, влияние введения нанодобавки тем не менее может быть полезным. И это оправдывается эффектами модифицирования цементирующего вещества в форме его «зонирования» и кластеризации (рис. 6.8).

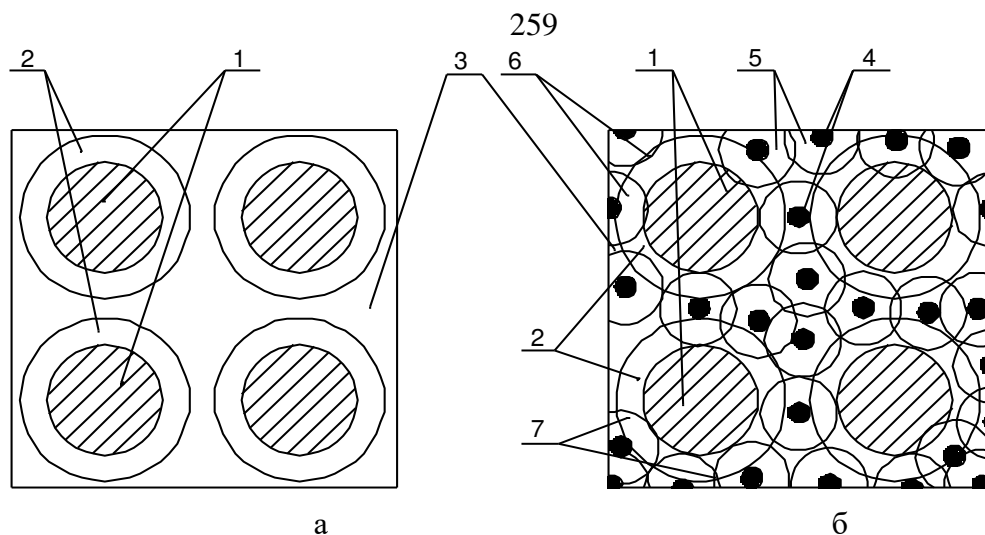


Рисунок 6.8 – Схема «зонирования» структуры межзернового пространства по совокупности выделяемых объемов структурообразования а) без введения добавки типа кристаллической затравки, б) с добавкой типа кристаллической затравки [225].

На рисунке 6.8 обозначено: 1 – зёрна кремнезёмистого компонента; 2 – зоны структурообразующего влияния и действия поверхности кварцевых зёрен; 3 – зона относительного неупорядоченного развития новообразований цементирующей связки; 4 – частицы добавки типа нанокристаллической затравки; 5 – зоны совместного структурообразующего действия поверхности частиц кремнезёмистого компонента и частиц добавки типа кристаллической затравки; 6 – зоны совместного структурообразующего влияния и действия соседних частиц добавки типа нанокристаллической затравки.

На примере наиболее употребительных в заводской практике смесей с использованием кремнезёмистого компонента с удельной поверхностью ≈ 200 м²/кг и выше показано, что применение добавки типа кристаллической затравки (состоящей из низкоосновных гидросиликатов кальция) практически не ускоряет синтез цементирующих веществ. Это объясняется тем, что в смесях с такой степенью измельчения кремнезёмистого компонента стадия зародышеобразования и кристаллизации новообразований не является лимитирующей для развития процесса синтеза. В то же время, применение добавки вследствие модифицирующего ее влияния на формирование качественных характеристик кристаллического сростка позволяет повысить

прочность материала, по крайней мере, на 20...25 % (рисунок 6.9). А это означает, что энергетические затраты на синтез прочности (в расчете на единицу измерения прочности) можно снизить не менее, чем на 20 %.

6.1.3 Систематика средств из арсенала «нано» для повышения эффективности процессов структурообразования силикатного камня по критериям E , τ , R

Систематику факторов (средств из арсенала «нано») при управлении формированием гидротермально-синтезных систем твердения с точки зрения эффективности действия целесообразно анализировать, имея в виду 3 группы критериев.

При этом первую группу могут составлять критерии эффективности кинетики процесса структурообразования (максимальная скорость синтеза; максимальный температурный коэффициент скорости структурообразования; минимум удельных по отношению к достигнутому количеству цементирующих веществ суммарных энергозатрат) [225]. Во вторую группу могут быть включены критерии эффективности процесса синтеза прочности, а именно: максимум удельной прочности (по отношению к синтезированному количеству цементирующих веществ); максимальная скорость повышения прочности (на сжатие) материала. К третьей группе критериев могут быть отнесены технологические критерии: минимум расхода дорогостоящей извести; минимум длительности изотермической выдержки до достижения максимального значения прочности; минимум суммарных энергозатрат (на всех технологических этапах) в расчёте на единицу объёма материала; минимум удельных (по отношению к достигнутой прочности материала) суммарных энергозатрат и др. (таблица 6.4).

Сравнительный анализ эффективности микро-, наномодифицирования процесса структурообразования при регулировании основных технологических факторов показал, что при рациональных сочетаниях и значениях факторов, относимых к принципу «сверху – вниз» и «снизу – вверх», ускорение синтеза цементирующих веществ может быть двух- трехкратным.

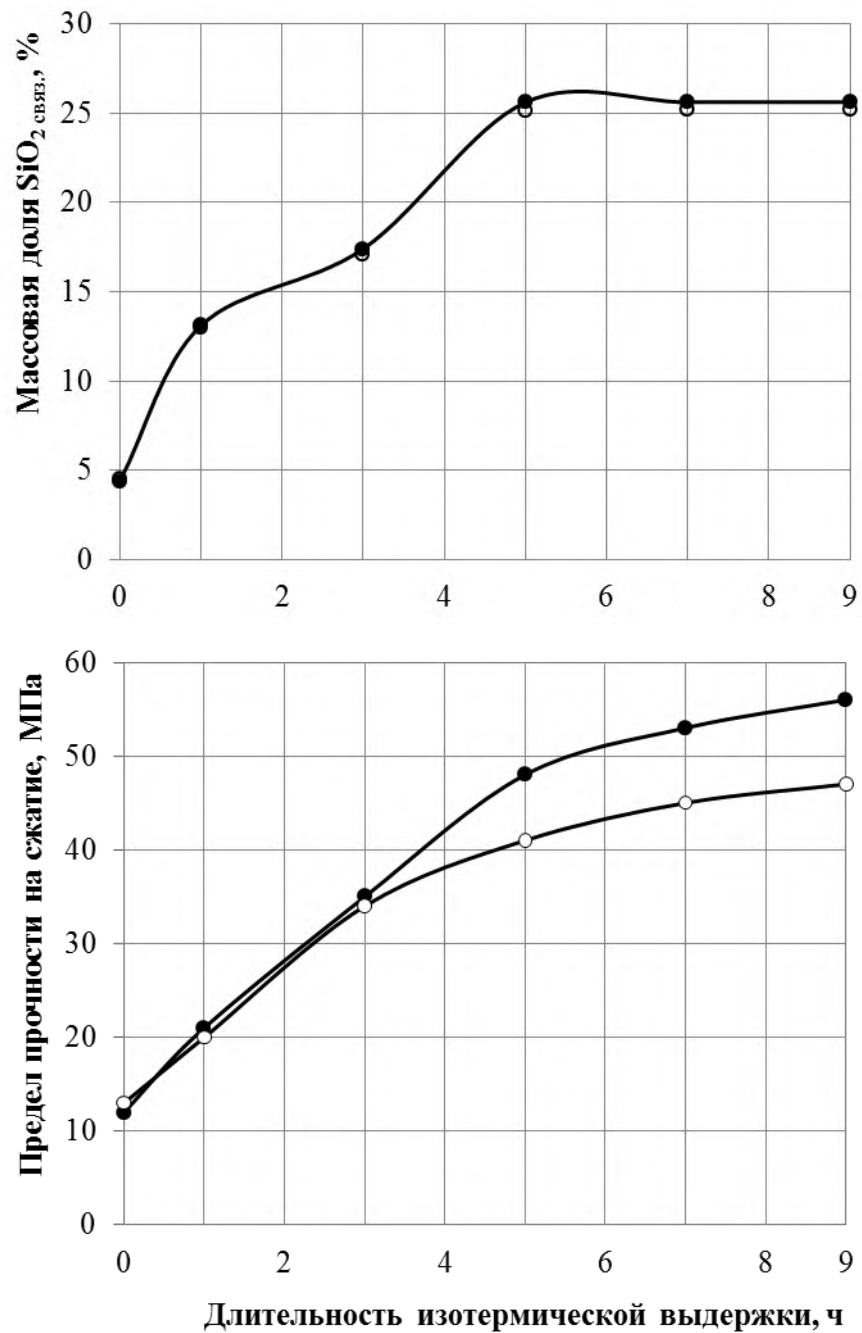


Рисунок 6.9 – Синтез цементирующих веществ (по критерию SiO₂ связ.) и рост прочности силикатного микробетона в процессе изотермической выдержки для составов: о-о – без добавки ; ●-● – с добавкой нанокристаллической затравки

Таблица 6.4 – Показатели эффективности получения материала при варьировании дисперсности кремнеземистого компонента и температуры гидротермального синтеза цементирующего вещества

Показатели эффективности	Удельная поверхность молотого кварцевого песка, м ² /кг	Значение показателей при температуре (давлении) автоклавной обработки		
		162 (0,6)	183 (1,0)	203 (1,6)
R _{сж max} , МПа	100	49	50	28
	300	46	60	30
	500	40	40	35
Время достижения максимума прочности, ч	100	12,0	8	1,5
	300	10,5	6,5	1,0
	500	9,5	4,5	0,5
Удельные энергозатраты, мДж/м ³ МПа	100	10,8	22,2	32,3
	300	16,9	21,2	32,5
	500	24,3	21,2	29,1

И при этом энергосбережение может достигать значительной величины. Но наряду с этим установлено, что технологические приемы интенсификации процессов и повышения эффективности на этапе автоклавирования могут оказываться в противоречии по отношению друг к другу.

С учетом отмеченного требуется обеспечивать условия кинетического соответствия действия рецептурно-технологических факторов с точки зрения разрешения противоречий в последствиях и результатах такого действия.

Существо же обеспечения такого соответствия, как показано, предопределяется раскрытием кинетических закономерностей микро-, наномодифицирования структуры систем твердения и применением их (закономерностей) следствий в технологических задачах.

6.2. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния термально-синтезных систем твердения в условиях нановоздействий; эффективность нановоздействий

На рубеже 20 – 21 веков термально-синтезные системы твердения вошли в проблематику нанотехнологий. К термально-синтезным относятся системы твердения, получаемые при высокой температуре из порошковых смесей, представленных неметаллическими неорганическими веществами в виде готовых частиц (прекурсоров) оксидов, карбидов, нитридов, боридов и др. [195] Термально-синтезные системы твердения являются основой технологии всех разновидностей керамических и стеклокерамических материалов, выполняя в них роль матричной составляющей.

Современная керамика, создаваемая на основе высоких технологий и нанотехнологий, «демонстрирует» уникальные конструкционные и функциональные характеристики: разработаны и эффективно применяются разновидности микро-, нанокерамики с термостойкостью до 2000 °С и выше, с прочностью до 900 – 1000 МПа при одновременно высокой трещиностойкости [76, 164, 243, 250, 252, 256, 265, 282, 288, 313, 349, 363]. Такие показатели современной высокотехнологичной керамики обеспечиваются благодаря управляемому синтезу его микро- и наноструктуры в процессе формирования новых термально-синтезных систем твердения [19, 23, 26, 338].

В данной главе обсуждаются вопросы технологии формирования структуры высокотехнологичной керамики – нанокерамики. В связи с этим, в первую очередь, необходимо отметить, что нанокерамика относится к классу материалов с «нацело» наноструктурированной их субстанцией [22]. Во-вторых, важно указать, что технология получения подобных материалов, как правило, представляет собой интеграцию отдельных самостоятельных нанотехнологий. Так, в случае нанокерамики необходимо иметь нанотехнологии получения прекурсоров – исходных компонентов, из которых в последующем по специальной, опять же, нанотехнологии, предусматривающей компактирование этих частиц (прекурсоров) и их термально-синтезное спекание, формируется соответствующая (конечная) нано-, микроструктура [27].

Подчеркнем также, что проблемы получения нанокерамики укладываются в общую систему концепций и оснований наномодифицирования структур

композиционных материалов, однако имеются характерные и принципиальные отличия.

В данной работе представлены результаты исследований и разработок по технологии нанокерамики на основе термально-синтезных систем твердения ZrO_2 (диоксида циркония), модифицированного (легированного) In_2O_3 (оксидом индия), в таблице 6.5 дана идентификация термально-синтезной (нанокерамической двухкомпонентной $ZrO_2 - In_2O_3$ системы твердения).

Материалы на основе наноразмерного диоксида циркония обладают большой механической прочностью, высокой жесткостью и твердостью, низкой термической проводимостью при высоких температурах, хорошей термической стабильностью, устойчивостью при термических ударах, повышенной химической стойкостью к кислотам и щелочам [95, 265, 313]. Такие свойства дают большой потенциал их применения в составе функциональных покрытий, буферных слоев, наполнителей термически предельных покрытий и т.п. при получении высокодолговечных керамических изделий специального назначения в условиях применения их в строительстве уникальных объектов.

Возможность создания нанокерамики с указанным набором её свойств базируется, прежде всего, на модифицировании (легировании) диоксида циркония добавками оксидов металлов II и III групп, имеющих ионный радиус, близкий к ионному радиусу циркония. Это ведет к стабилизации высокотемпературных модификаций диоксида циркония. Считается [273, 314, 328, 350], что модифицирование (легирование) ZrO_2 позволяет получать аниондефицитные твердые растворы типа $Zr_{1-x}(M^{2+})_xO_{2-x}$ или $Zr_{1-y}(M^{3+})_yO_{2-0,5y}$ (где x и $y=0.10 - 0.15$), которые существуют в виде более симметричных, стабилизированных тетрагональной или кубической модификаций в широком интервале температур.

Таким образом, выбор системы $ZrO_2 - In_2O_3$ не является случайным, тем более, что данная система входит в общий современный «мировой список» (таблица 6.6) получения эффективных конструкционных и функциональных нанокерамических материалов [265, 287, 313, 349, 363].

Таблица 6.5 – Идентификация эволюционного маршрута формирования термально-синтезной (нанокерамической двухкомпонентной ZrO₂ – In₂O₃ системы твердения) как объекта технологии наноструктурирования при получении функциональной нанокерамики

<p>Суть технологии получения строительного композита</p>	<p>Обеспечение рецептурно-технологических условий получения композитной нацело нано-структурированной керамики на основе диоксида циркония, получаемого в виде нанокристаллов его твердых растворов.</p>
<p>Отличительные признаки формирования структуры его системы твердения</p>	<p>Повышение эффективности гетерогенного процесса термального синтеза нанофазы твердого вещества основывается на предварительном двухстадийном получении прекурсора в виде твердых растворов на основе диоксида циркония. При таком получении в кристаллохимической решетке диоксида циркония формируется определенная дефектность вследствие применения добавки In₂O₃, позволяющая при последующем спекании прекурсора обеспечить условия формирования наноразмерной структуры твердой фазы функциональной керамики. Повышение эффективности процесса спекания системы твердения, изменение качественных характеристик продуктов термального синтеза может обеспечиваться: 1) регулированием традиционных для керамических композитов рецептурно-технологических факторов; 2) применением специальных средств из арсенала «нано», относящихся к принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх» и определяющих параметры интегрируемых нанотехнологий получения прекурсоров и конечного керамического продукта.</p>
<p>Тип физико-химического взаимодействия и механизм получения твердого состояния</p>	<p><u>На первом этапе получения прекурсора реализуются взаимодействия по типу</u> – ионных реакций обмена: $\text{InCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{In}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}; \text{ZrO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{ZrOOH}^+ \text{ZrOOH}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{ZrO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{H}_2\text{O}.$ <i>По механизму процесса</i> – развивается конденсация и формирование нанокристаллов прекурсоров гидроксидов Zr и In. <i>По результатам взаимодействия и конденсации</i> обеспечивается дефектность кристаллической решетки оксида Zr при высокой гомогенности распределения In в структуре прекурсора. <u>На втором этапе получения прекурсора реализуются взаимодействия по типу</u> реакции разложения: $2\text{In}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}; \text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ <i>По механизму процесса</i> – развиваются конденсация и формирование аниондефицитных твердых растворов нанокристаллов прекурсоров состава $\text{Zr}_{1-y}(\text{In}^{3+})_y\text{O}_{2-0,5y}$. <i>По результатам взаимодействия и конденсации</i> образуется наномодифицированная структура твердого раствора высокотемпературной модификаций ZrO₂, стабилизированной добавкой In₂O₃. <u>На третьем этапе спекания происходит взаимодействие по типу</u> твердофазных реакций: $n \text{Zr}_{1-y}(\text{In}^{3+})_y\text{O}_{2-0,5y} \rightarrow c - \text{In}_2\text{O}_3 + t - \text{ZrO}_2$ <i>По механизму процесса</i> – формирование ультрадисперсных оксидов Zr и In при высокотемпературном спекании <i>По результатам процесса спекания</i> в итоге образуется нацело наноструктурированная термально-синтезная система твердения нанокерамики</p>
<p>Исходные научные основания управляемой технологии</p>	<p><i>Закономерности</i> нанохимии в процессах синтеза наноразмерных твердых растворов неорганических систем. Физико-химические и кристаллохимические <i>закономерности</i> влияния применяемых добавок для наномодифицирования структуры системы твердения. <i>Закономерности</i> неравновесной термодинамики и кинетики гетерогенных процессов спекания порошков.</p>

Продолжение таблицы 6.5 – Идентификация термально-синтезной (нанокерамической двухкомпонентной $ZrO_2 - In_2O_3$ системы твердения) как объекта технологии наномодифицирования её структуры при получении строительных КОМПОЗИТОВ

<p>Задачи нано-модифицирования</p>	<p>1) <i>организация кинетики процесса золь – гель синтеза</i> исходных прекурсоров гидроксидов циркония и индия с учетом критериев эффективности; 2) <i>организация кинетики процесса гидротермального синтеза</i> прекурсоров наноразмерных оксидов Zr и In с учетом критериев эффективности; 3) <i>регулирование основных параметров процесса спекания</i> и получения выигрыша по критерию скорости процесса, энергоемкости и продолжительности; 4) <i>обеспечение и повышение задаваемого уровня качества</i> по абсолютной и удельной прочности термально-синтезной системы твердения.</p>
<p>Инструменты нано-модифицирования из наноарсенала</p>	<p><i>Реализация принципа «снизу – вверх»:</i> 1) обоснование состава исходных прекурсоров ($ZrO_2 - In_2O_3$); 2) регулирование степени дисперсности и гомогенности прекурсоров; 3) применение нанодобавок (выбор вида, назначение дозировок, обоснование способов введения в смеси). <i>Реализация принципа «сверху – вниз»:</i> 1) обоснование режимов формования; 2) назначение режимов спекания (t, τ).</p>
<p>Прогнозируемые эффекты технологии наномодифицирования по критериям E, τ, R</p>	<p><i>Снижение энергии активации</i> твердофазных взаимодействий при спекании. <i>Ускорение процесса спекания</i> термально-синтезной системы твердения. <i>Увеличение прочности</i> нанокерамических композиций.</p>

Таблица 6.6 – Технические характеристики лучших мировых образцов конструкционных и функциональных нанокерамических материалов и их прогноз на 2017–2020 г.

Поставленные задачи	Характеристики материалов	Величина	
		достигнутая	прогнозируемая
Конструкционные материалы на основе нитрида и карбида кремния SiC, Si ₃ N ₄			
Разработка плотных керамических материалов	Прочность, МПа	800-1000	>1000 – 1500
	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	6-12	до 25
	Температура эксплуатации, °С	800-1200	до 1350
Трансформационно-упрочненные керамические материалы MgO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ , Al ₂ O ₃ (0.2 % MgO), ZrO ₂ – Y ₂ O ₃ – La ₂ O ₃			
Разработка керамических материалов	Прочность, МПа	800-1500	до 800-3000
	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	8-15	до 20
	Температура эксплуатации, °С	600-800	до 800
Конструкционные материалы, армированные дискретными волокнами полимерная матрица (эпоксидная, угольная и др.) с добавками фуллеренов			
Разработка керамических материалов, армированных волокнами нитрида кремния	Прочность, МПа	700-800	1000
	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	7-10	>15
	Температура эксплуатации, °С	800-1000	>1200
Конструкционные материалы, армированные непрерывными волокнами Bi – Sr – Ca – Cu – Ga – O, Y – Zr – O – N			
Разработка материалов с включением непрерывных волокон	Прочность, МПа	300-800	>1000
	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	15-20	>30
	Температура эксплуатации, °С	1200	>1400
Материалы на основе ультрадисперсной керамики ZrO ₂ – Me _x O _y			
Разработка технологии керамических материалов на основе стабилизированного диоксида циркония	Прочность, МПа	1000-1200	до 1500-1600
	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	10-15	до 30
	Температура эксплуатации, °С	200-700	до 800
Композиционные материалы и защитные покрытия в системе «карбид кремния – углерод» SiC – C			
Разработка композиционных материалов для создания защитных покрытий на основе карбида кремния	Прочность, МПа	400-600	до 1000
	Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	4-8	до 15
	Температура эксплуатации, °С	1300	до 1600 – 1700

Технические характеристики лучших мировых образцов конструкционных и функциональных нанокерамических материалов и их прогноз на 2017–2020 г.

Поставленные задачи	Характеристики материалов	Величина	
		достигнутая	прогнозируемая
Стекломатериалы для решения экологических задач $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4 \text{SiO}_2, \text{LiF} - \text{BeF}_2, \text{BeO}, \text{BeC}, \text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2, \text{Sm}_2\text{O}_3$			
1. Разработка стеклообразных матриц для фиксации РАО	Количество включаемых РАО, %	До 20	30
	Скорость выноса радионуклидов, г/(см ² · сут.)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸
	Температура жидкой и твердой флюсовки, °С	1100	1000
2. Разработка технологии невозвратных контейнеров для хранения РАО на основе стеклокристаллических (камнелитных) материалов	Емкость контейнера с днищем, м ³	Аналог отсутствует	0,3 – 0,9
Многофункциональные высококремнеземистые волокна и материалы на их основе SiO_2			
Разработка технологии фильтрованного материала для тонкой очистки металлов и носителей катализаторов	Температура эксплуатации, °С	900	1100 - 1200
	Теплопроводность, Вт/(м · с)	0,25	0,15
Ресурсосберегающие технологии стеклообразных материалов 80 % MgO (добавки CaO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃)			
Разработка тепло- и звукоизолирующего материала на основе пеностекла	Плотность, т/м ³	0,25-0,30 (марка А)	0,2
	Прочность на изгиб (сжатие), МПа	50-100	>100
	Коэффициент звукопоглощения для 250-400 Гц	0,25	0,45
	Теплопроводность, ккал/(м·ч·К)	0,2	0,1
Стеклообразные и ситалловые оптически прозрачные материалы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5, \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{F}$			
Разработка технологии оптических материалов. Электрооптические стекла	Величина управляющего поля, 10 В/мкм	12	10
Магнитооптические стекла	Постоянная Верде	0,32	до 0,36
Лазерные стекла	Порог оптического пробоя, Дж/см ²	5 – 10	15
Стеклокристаллические материалы для термостойких цветных светофильтров	Интегральное светопропускание, %	90	90
	Термостойкость, °С	400	до 700

При всем этом существуют технологические трудности получения именно таких систем твердения, что и предопределило цель и предмет наших исследований и разработок.

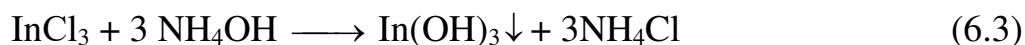
Рассмотрим основные этапы формирования термально-синтезных систем твердения и их наноструктурирования при получении керамики и применимые в этом случае нанотехнологические приемы.

6.2.1 Синтез наноразмерных прекурсоров для получения термально-синтезных систем твердения

В *нанотехнологии синтеза прекурсоров* был реализован нанотехнологический принцип «снизу – вверх», при этом синтезированы порошки ультрадисперсные гидроксидов циркония и индия золь-гель методом, который обеспечивает высокую гомогенность распределения стабилизатора оксида индия в кубической модификации твердого раствора на основе диоксида циркония.

Именно этот метод позволяет изменить кристаллохимическую решетку основного компонента ZrO_2 , внести в неё определенную дефектность (путем введения добавки In_2O_3), которая далее обеспечит зарождение наноразмерной твердой фазы в начальный период спекания.

При добавлении гидроксида аммония к водным растворам солей хлоридов циркония и индия образуется студенистый осадок. При этом процессы, протекающие в данной системе, можно выразить следующими уравнениями:



Приведенные уравнения химических реакций отражают процессы отдельного осаждения гидроксидов индия и циркония, в то время как процесс совместного осаждения протекает более сложно. В процессе образования соосажденных композиций отдельные части структуры диоксида циркония срастаются друг с другом и получается кристаллический скелет, в котором ион

$ZrOOH^+$ замещает молекулу ZrO_2 как структурную единицу. При неограниченном росте такого кристаллического скелета мы имеем полимерную цепь. Водородный ион может перемещаться от одного атома кислорода к другому, и, независимо от его положения, он обуславливает положительный заряд кристаллита. Также возможно вхождение в кристаллическую решетку индия путем замещения циркония, так как ионные радиусы этих металлов очень близки. В литературе имеются данные, которые позволяют предположить, что кристаллит имеет структуру, представленную на рисунке 6.10 [365]. В пользу данного предположения говорит то, что полимерный гидросокомплекс $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{2+}$ имеет структуру, близкую к кубическому ZrO_2 [314].

Для метода совместного осаждения характерна высокая степень диспергирования компонентов на ионно-молекулярном уровне и глубокое химическое взаимодействие между ними [87].

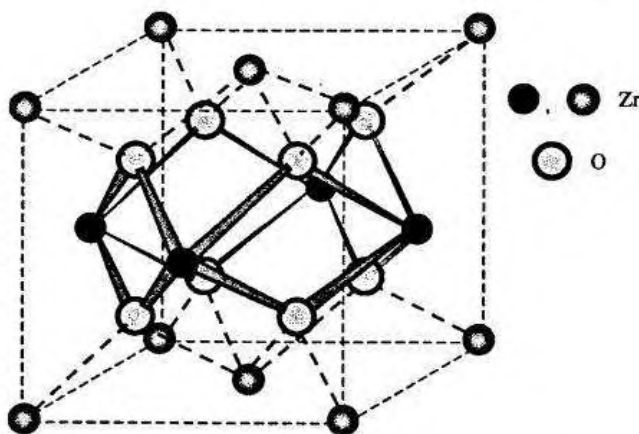


Рисунок 6.10 – Расположение ионов циркония и кислорода во фрагменте Zr_2O_8 соединений $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}](OH)_8$ как части структуры флюорита. Обозначено черными кружками ионы циркония в элементарной ячейке диоксида циркония кубической модификации, не входящие в структуру $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}](OH)_8$ [365].

Методами РФЛА и ДТА/ТГА контролировали количественный состав совместно соосажденных композиций гидроксидов индия и циркония. Результаты РФЛА (таблица 6.7) и ДТА/ТГА для образцов системы ZrO_2 - In_2O_3 - H_2O различного состава представлены на рисунке 6.11 и таблице 6.8.

Таблица 6.7 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа соосаженных композиций гидроксидов циркония и индия [10]

Состав	$I_{\text{огн. ед.}}(\text{In}(\text{OH})_3)$	$C_{\text{теор.}}(\text{In}_2\text{O}_3)$, мол. %	$C_{\text{пр.}}(\text{In}_2\text{O}_3)$, мол. %	$I_{\text{огн. ед.}}(\text{ZrO}(\text{OH})_2)$	$C_{\text{теор.}}(\text{ZrO}_2)$, мол. %	$C_{\text{пр.}}(\text{ZrO}_2)$, мол. %
1	32821	2	2.61	482215	98	99.01
2	47650	4	4.03	4721530	96	96.83
3	68094	6	5.98	4579455	94	93.75
4	90469	8	8.11	4504594	92	92.13
5	110299	10	10.00	4409206	90	90.06
6	162245	15	14.96	4255056	85	86.72
7	215857	20	20.07	3989822	80	80.97
8	268592	25	25.12	3722173	75	75.16

Таблица 6.8 – Данные ДТА/ТГА соосаженных композиций гидроксидов циркония и индия [10]

Состав In_2O_3 , мол. %: ZrO_2 , мол. %	Содержание структурных единиц воды, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Содержание воды, %	Температура дегидратации, °C	Температура фазового превращения ZrO_2 , °C
$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	$\text{ZrO}_2 \cdot 1.65 \text{H}_2\text{O}$	19.48	100-340	ZrO_2 : 405-425
$\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3.52 \text{H}_2\text{O}$	18.58	150-340	In_2O_3 : 330-350
2:98	6.08 H_2O	21.47	100-340	440-470
4:96	7.29 H_2O	24.69		450-470
6:94	6.18 H_2O	21.74		440-470
8:92	6.12 H_2O	21.57		455-475
10:90	5.42 H_2O	19.60		460-480
15:85	6.46 H_2O	22.50		450-475
20:80	4.97 H_2O	18.28		450-470
25:75	4.96 H_2O	18.22		450-470

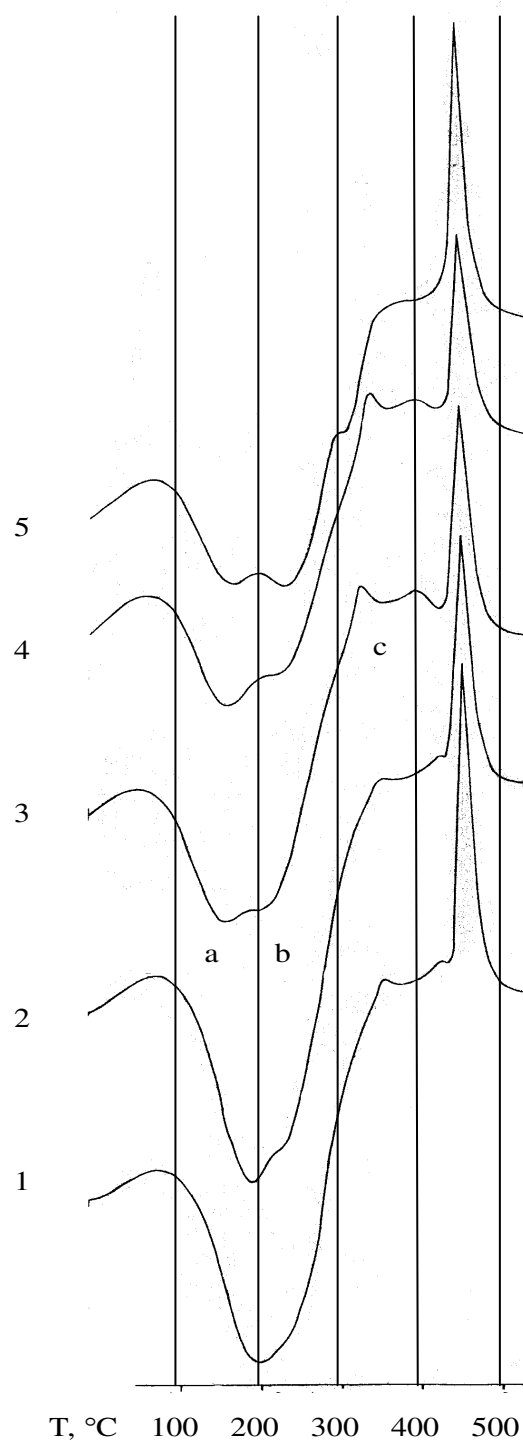


Рисунок 6.11 – Термограммы совместно осажденных гидроксидов с различным мольным соотношением оксидов в системе ZrO_2 - In_2O_3 : 1 – $ZrO_2/In_2O_3 = 98/2$; 2 – $ZrO_2/In_2O_3 = 94/6$; 3 – $ZrO_2/In_2O_3 = 90/10$; 4 – $ZrO_2/In_2O_3 = 80/20$; 5 – $ZrO_2/In_2O_3 = 75/25$ [10].

По сравнению с индивидуально осажденным гидроксидом циркония температура кристаллизации исследованных смесей повышается, что связано с введением оксида индия в данную систему. По данным рентгенофазового анализа исходный материал является рентгеноаморфным (рисунок 6.12). Однако для составов 20 мол.% In_2O_3 – 80 мол.% ZrO_2 и 25 мол.% In_2O_3 – 75 мол.% ZrO_2 проявляются рефлексы фазы гидроксида индия.

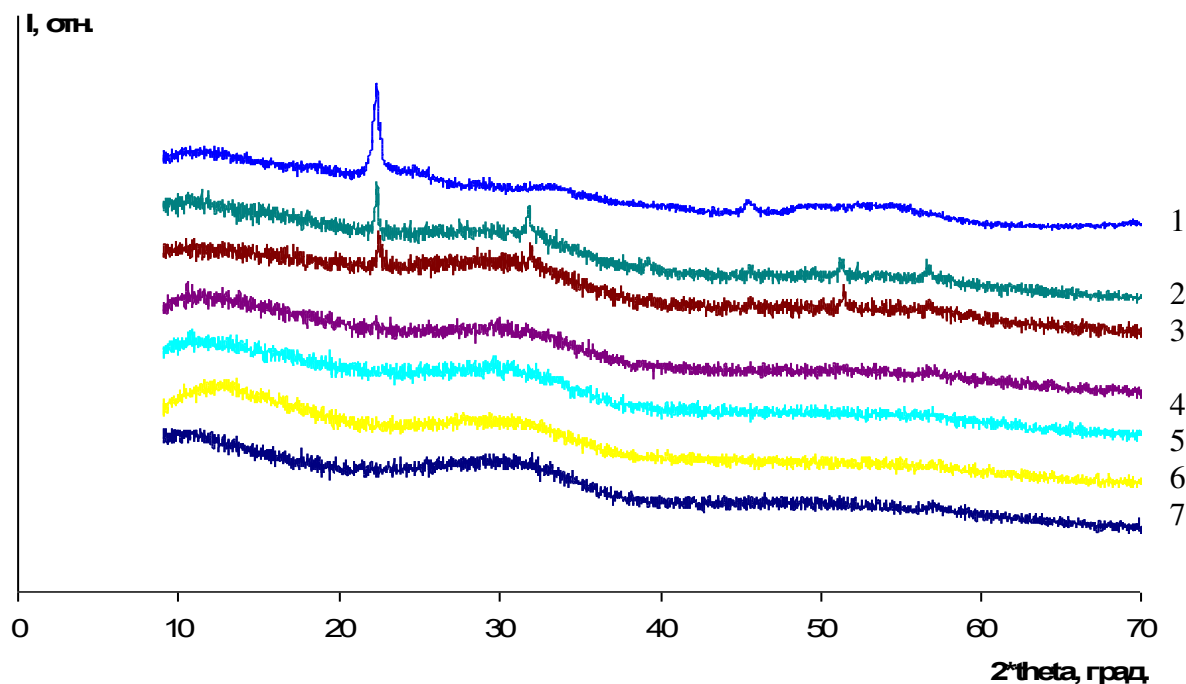


Рисунок 6.12 – Фрагменты рентгенограмм гидроксидов индия и циркония, а также соосажденных гидроксидов с различным мольным соотношением оксидов в системе $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. Обозначено: 1 – In_2O_3 ; 2 – $\text{ZrO}_2/\text{In}_2\text{O}_3 = 75/25$; 3 – $\text{ZrO}_2/\text{In}_2\text{O}_3 = 70/20$; 4 – $\text{ZrO}_2/\text{In}_2\text{O}_3 = 85/15$; 5 – $\text{ZrO}_2/\text{In}_2\text{O}_3 = 90/10$; 6 – $\text{ZrO}_2/\text{In}_2\text{O}_3 = 98/2$; 7 – ZrO_2 .

Размер частиц соосажденных гидроксидов циркония и индия оценивали методом электронной микроскопии (микрофотографии и таблица размеров представлены на рисунке 6.13 и в таблице 6.9). Размер частиц варьирует от 54 до 150 нм. При увеличении концентрации оксида индия в смеси размер частиц возрастает, что, вероятно, связано с увеличением размера зародыша кристаллизации.

Таким образом, золь-гель технология (в том числе и соосаждение аморфных осадков из растворов реагентов), обеспечивая высокую гомогенность распределения вводимого оксида индия, позволяет получать ультрадисперсные порошки с низкой степенью агломерации.

Далее полученные системы гидроксидов циркония и индия, подвергали гидротермальной обработке с образованием наноразмерных кристаллов твердого раствора $ZrO_2 - In_2O_3$. Экспериментально получали и исследовали системы $ZrO_2 - In_2O_3$ с различным содержанием оксида индия (от 2 % до 25 %).

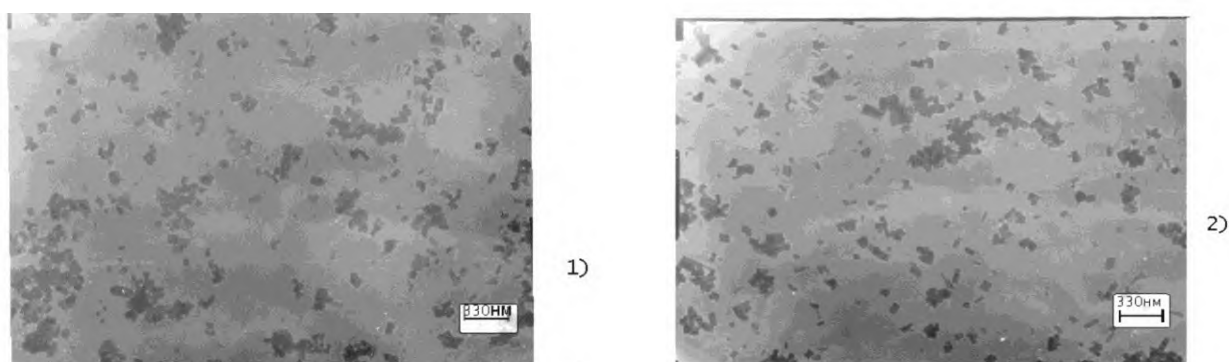


Рисунок 6.13 – Микрофотографии композиций $ZrO(OH)_2 - In(OH)_3$ с различным мольным соотношением оксидов: 1) 90 % $ZrO_2 - 10$ % In_2O_3 , 2) 85% $ZrO_2 - 15$ % In_2O_3 .

Таблица 6.9 – Размер частиц гидроксидов циркония и индия, соосажденных золь-гель методом (по данным ПЭМ)

Состав In_2O_3 , мол. %: ZrO_2 , мол. %	Размер частиц $d_{cp.}$, нм
2:98	54 ± 5
4:96	58 ± 5
6:94	62 ± 5
8:92	70 ± 5
10:90	74 ± 5
15:85	90 ± 5
20:80	130 ± 10
25:75	150 ± 10

Гидротермальная обработка системы $ZrO_2 - In_2O_3 - H_2O$ при температурах 350 и 400°C, по данным рентгеновской дифракции (рисунки 6.14 – 6.16), приводит к образованию кристаллов для всех исследованных составов [21].

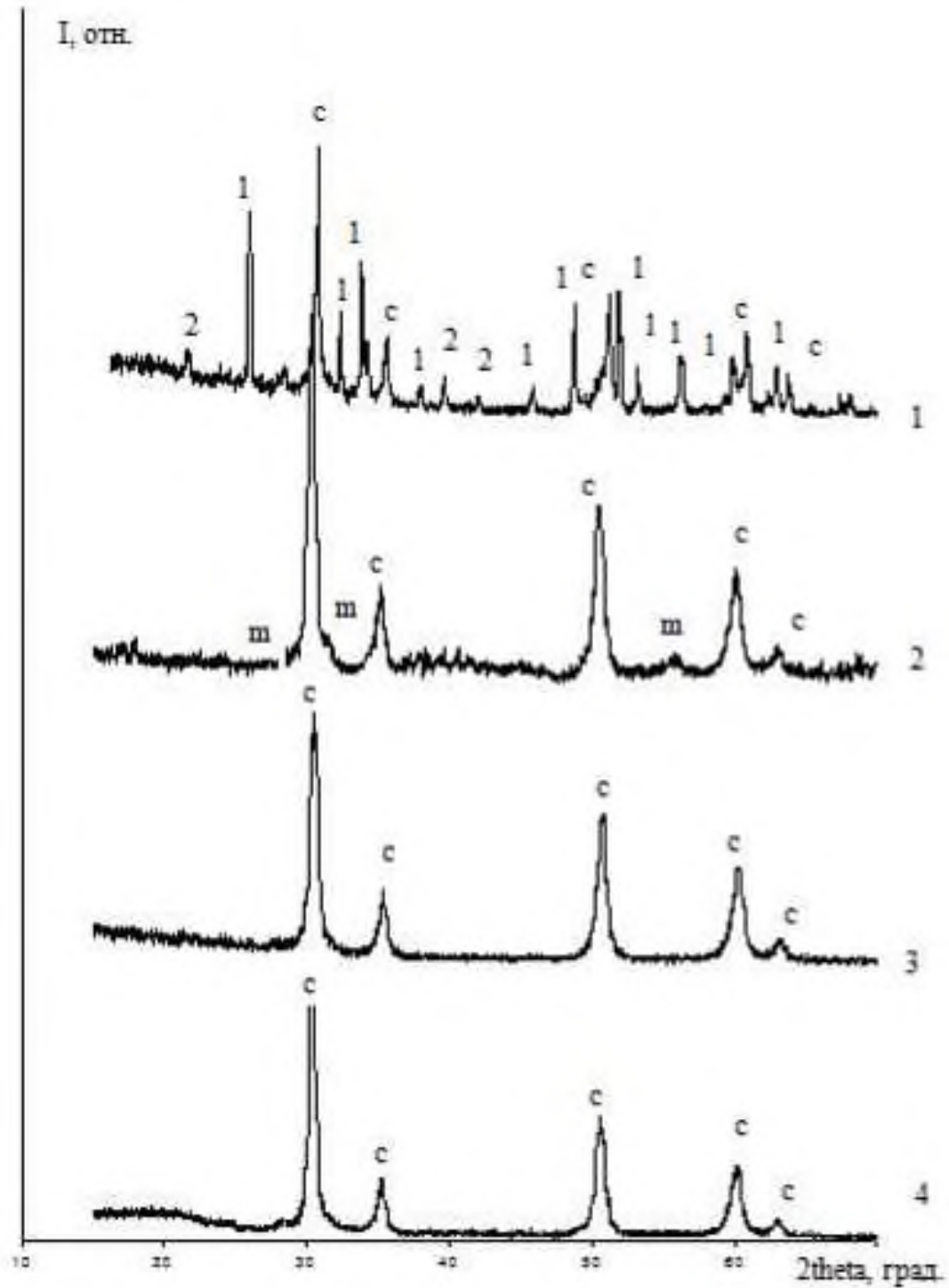


Рисунок 6.14 – Дифрактограммы композиций оксидов циркония и индия: 1 – 75 мол.% ZrO_2 – 25 мол.% In_2O_3 ; 2 – 80 мол.% ZrO_2 – 20 мол.% In_2O_3 ; 3 – 85 мол.% ZrO_2 – 15 мол.% In_2O_3 ; 4 – 90 мол.% ZrO_2 – 10 мол.% In_2O_3 , при $T = 400$ °C и продолжительности гидротермальной обработки 1 час. m – моноклинная модификация ZrO_2 ; c – кубическая модификация ZrO_2 ; пики 1 и 2 – $InOOH$ и In_2O_3 , соответственно [21].

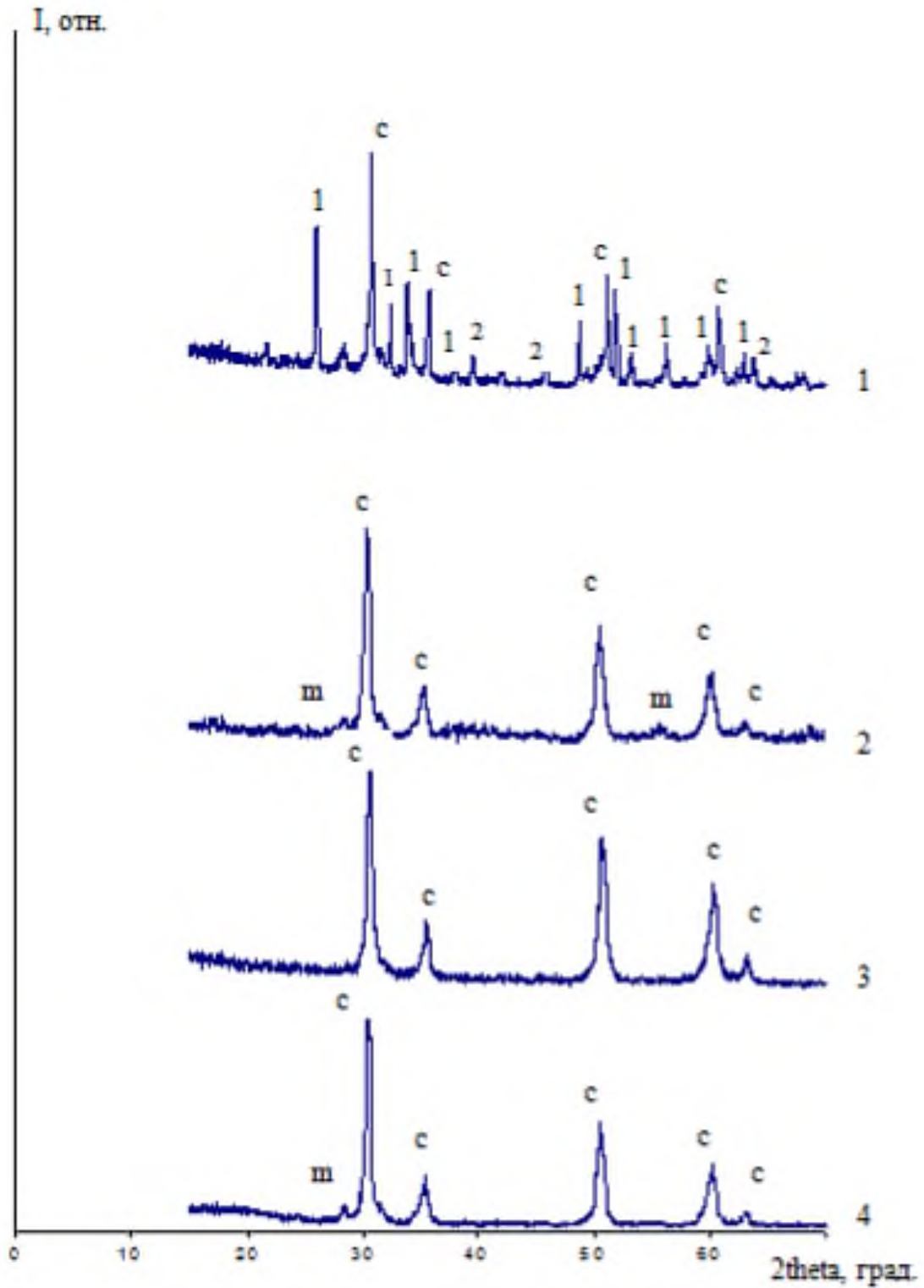


Рисунок 6.15 – Дифрактограммы композиций оксидов циркония и индия: 1 – 75 мол.% ZrO_2 – 25 мол.% In_2O_3 ; 2 – 80 мол.% ZrO_2 – 20 мол.% In_2O_3 ; 3 – 85 мол.% ZrO_2 – 15 мол.% In_2O_3 ; 4 – 90 мол.% ZrO_2 – 10 мол.% In_2O_3 , при $T = 400$ °C и продолжительности гидротермальной обработки 3 часа. m – моноклинная модификация ZrO_2 ; c – кубическая модификация ZrO_2 ; пики 1 и 2 – $InOOH$ и In_2O_3 , соответственно.

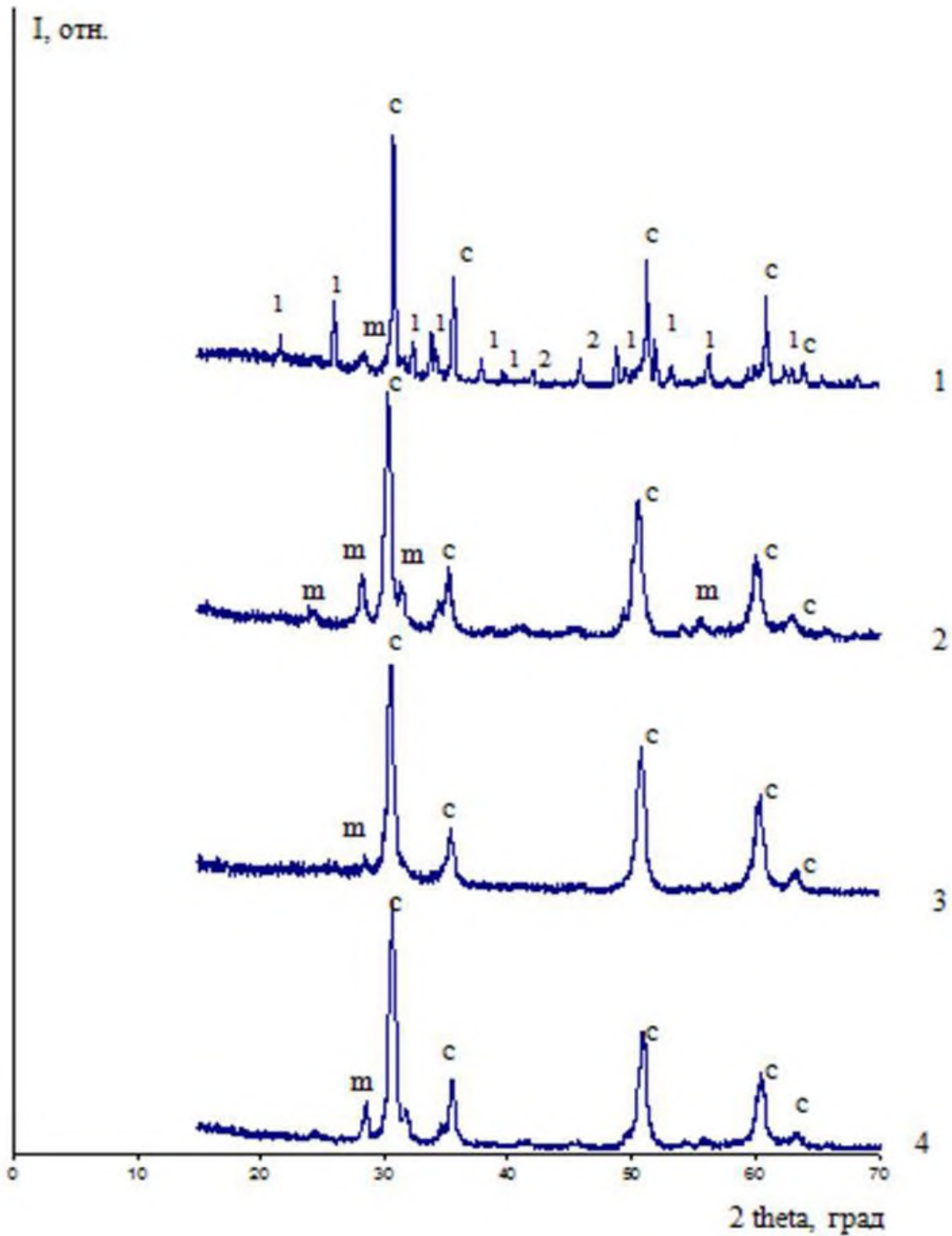


Рисунок 6.16 – Дифрактограммы композиций оксидов циркония и индия: 1 – 75 мол.% ZrO_2 – 25 мол.% In_2O_3 ; 2 – 80 мол.% ZrO_2 – 20 мол.% In_2O_3 ; 3 – 85 мол.% ZrO_2 – 15 мол.% In_2O_3 ; 4 – 90 мол.% ZrO_2 – 10 мол.% In_2O_3 , при $T = 400$ °C и продолжительности гидротермальной обработки 4 часа. m – моноклинная модификация ZrO_2 ; c – кубическая модификация ZrO_2 ; пики 1 и 2 – $InOОН$ и In_2O_3 , соответственно.

Отметим, что присутствие аморфных фаз в системе не наблюдалось во всем диапазоне варьирования продолжительности синтеза; данный факт, в частности, свидетельствует о том, что во всех случаях реакции разложения гидроксидов до оксидов протекали практически до конца. Для всех исследованных составов установлено, что в системе ZrO_2 – In_2O_3 – H_2O при температурах гидротермального синтеза 350 и 400°C, по данным РФА, образуется смесь моноклинной (m) и кубической (c) модификаций диоксида циркония. Количество моноклинной и кубической модификаций диоксида циркония варьирует в широких пределах в зависимости от температуры и продолжительности синтеза и состава образца. На полученных рентгеновских дифрактограммах (рис. 6.14 – 6.16) обнаруживается смещение дифракционных максимумов на величину $2\Theta = \sim 0,3^\circ$ влево, что свидетельствует об образовании твердых растворов на основе кубического диоксида циркония [325, 328].

Образование твердых растворов на основе кубического ZrO_2 в системе ZrO_2 – In_2O_3 подтверждается также расчетами параметров элементарной ячейки по данным рентгеновской дифракции (таблица 6.10). В начале таблицы приведены параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) кубического диоксида циркония: $a = 5.09$ нм, $V = 131.8722$ нм. Косвенным доказательством образования твердых растворов являются полученные значения ПЭЯ для системы $ZrO_2 - In_2O_3$, большие, чем у чистого кубического ZrO_2 , поскольку ионный радиус In^{3+} (0.092 нм) больше, чем Zr^{4+} (0.082 нм) [195].

Системы, содержащие 25 % оксида индия после гидротермальной обработки при $T = 350 - 400$ °C и $P = 70$ МПа, по данным РФА, состоят из большого числа фаз: $InOОН$, m- ZrO_2 , c- ZrO_2 и In_2O_3 (в незначительных количествах), из чего можно сделать вывод, что этот состав выходит за пределы твердых растворов в системе $ZrO_2 - In_2O_3$.

Таким образом, установленная, в данной работе, область твердых растворов для системы $In_2O_3 - ZrO_2$ отличается от таковой равновесной фазовой диаграммы для макросистемы, что связано с проявлением размерного эффекта в данной системе [21].

Таблица 6.10 – Параметры элементарной ячейки твердых растворов на основе кубического ZrO_2 при различном содержании оксида индия в условиях гидротермального синтеза

Режим гидротермального синтеза			Параметры элементарной ячейки	
Содержание In_2O_3 , мол. %	Температура, °C	Время, ч	a, Å	V, Å ³
0	-	-	5.0900	131.8722
2	350	1	5.1013	132.7525
2	350	2	5.1012	132.7447
2	350	3	5.1015	132.7681
4	350	1	5.1019	132.7993
4	350	2	5.1017	132.7837
4	350	3	5.1028	132.8696
6	350	1	5.1037	132.9399
6	350	2	5.1046	133.0102
6	350	3	5.1087	133.3310
8	350	1	5.1134	133.6993
8	350	2	5.1246	134.5798
8	350	3	5.1412	135.8919
10	350	2	5.1623	137.5719
10	350	3	5.1658	137.8519
10	350	4	5.1697	138.1644
10	400	0.25	5.1213	134.3199
10	400	0.50	5.1300	135.0057
10	400	0.75	5.1375	135.5987
10	400	1	5.1495	136.5511
10	400	2	5.1524	136.7819
10	400	3	5.1678	138.0121
10	400	4	5.1766	138.7185
15	400	2	5.1709	138.2606
15	400	3	5.1799	138.9838
15	400	4	5.1894	139.7474
20	400	2	5.1812	139.0884
20	400	3	5.1901	139.8064
20	400	4	5.1979	140.4399
21	400	4	5.1991	140.5350
22	400	4	5.2068	141.1603
25	350	2	5.2077	141.2325
25	350	3	5.2075	141.2173
25	350	4	5.2076	141.2254
25	400	2	5.2070	141.1766
25	400	3	5.2072	141.1928
25	400	4	5.2071	141.1873

Средний размер частиц, полученных образцов (по данным об уширении линий рентгеновской дифракции) рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера [328], а также оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии (полученные данные приведены в таблице 6.11 и на рисунке 6.17).

Таким образом, методом гидротермального синтеза из прекурсоров гидроксидов индия и циркония в системе ZrO_2 - In_2O_3 получают наноразмерные кристаллы твердого раствора на основе ZrO_2 , преимущественно кубической модификации. Наиболее однородными по размерам (~10 нм) и преимущественно монофазными (кубическими) являются образцы с составом 10 мол.% In_2O_3 –90 мол.% ZrO_2 , полученные при температуре 400 °С, давление 70 МПа и продолжительности изотермической выдержки 1 ч.

6.2.2. Эволюционный маршрут формирования твердого состояния термально-синтезных наноструктурных систем твердения

В *технологии наноструктурирования термально-синтезных систем твердения* по методу спекания был реализован нанотехнологический принцип «сверху – вниз». При этом контролировали влияние условий обжига (температуру и продолжительность) на параметры спекания и размер зерен в получаемых нанокерамических композициях.

При наноструктурировании термально-синтезных систем твердения протекали следующие эволюционные преобразования, связанные с реализацией нанотехнологического принципа «сверху – вниз» [20]. *Стадия зарождения твердой фазы зерна* начиналась с преобразования исходных порошков (прекурсоров), т.е. с распада твердого раствора на основе ZrO_2 кубической модификации и образованием индивидуальных фаз компонентов смеси. До термообработки данные составы представляли собой однофазные порошки твердых растворов на основе кубического диоксида циркония. В исследованных после спекания образцах можно выделить наличие четырёх фаз: тетрагональная и моноклинная модификации ZrO_2 , кубическая и ромбоэдрическая модификации In_2O_3 .

Таблица 6.11 – Данные определения размера частиц нанокристаллических порошков различными методами

Режим гидротермального синтеза			По данным рентгеновской дифракции		По данным ПЭМ
Содержание In ₂ O ₃ , мол. %	Температура, °C	Время, ч	D _{ср.} , нм Кубическая модификация	D _{ср.} , нм Моноклинная модификация	D _{ср.} , нм
2	350	1	18	20	-
2	350	2	19	21	-
2	350	3	24	25	25±5
4	350	1	14	15	-
4	350	2	16	15	-
4	350	3	20	21	21±5
6	350	1	13	14	-
6	350	2	16	16	-
6	350	3	18	20	20±5
8	350	1	11	12	-
8	350	2	14	16	-
8	350	3	16	19	18±5
10	350	2	6	-	8±2
10	350	3	7	-	8±2
10	350	4	11	10	10±2
10	400	1	11	-	10±2
10	400	2	10	-	10±2
10	400	3	10	11	10±2
10	400	4	12	11	12±2
15	400	2	14	-	-
15	400	3	18	20	-
15	400	4	20	21	20±5
20	400	2	16	19	-
20	400	3	20	19	-
20	400	4	21	20	21±5
21	400	4	25	24	26±5
22	400	4	35	-	38±5
25	350	2	24	-	-
25	350	3	31	-	-
25	350	4	36	24	-
25	400	2	22	-	-
25	400	3	34	28	-
25	400	4	38	25	40±5

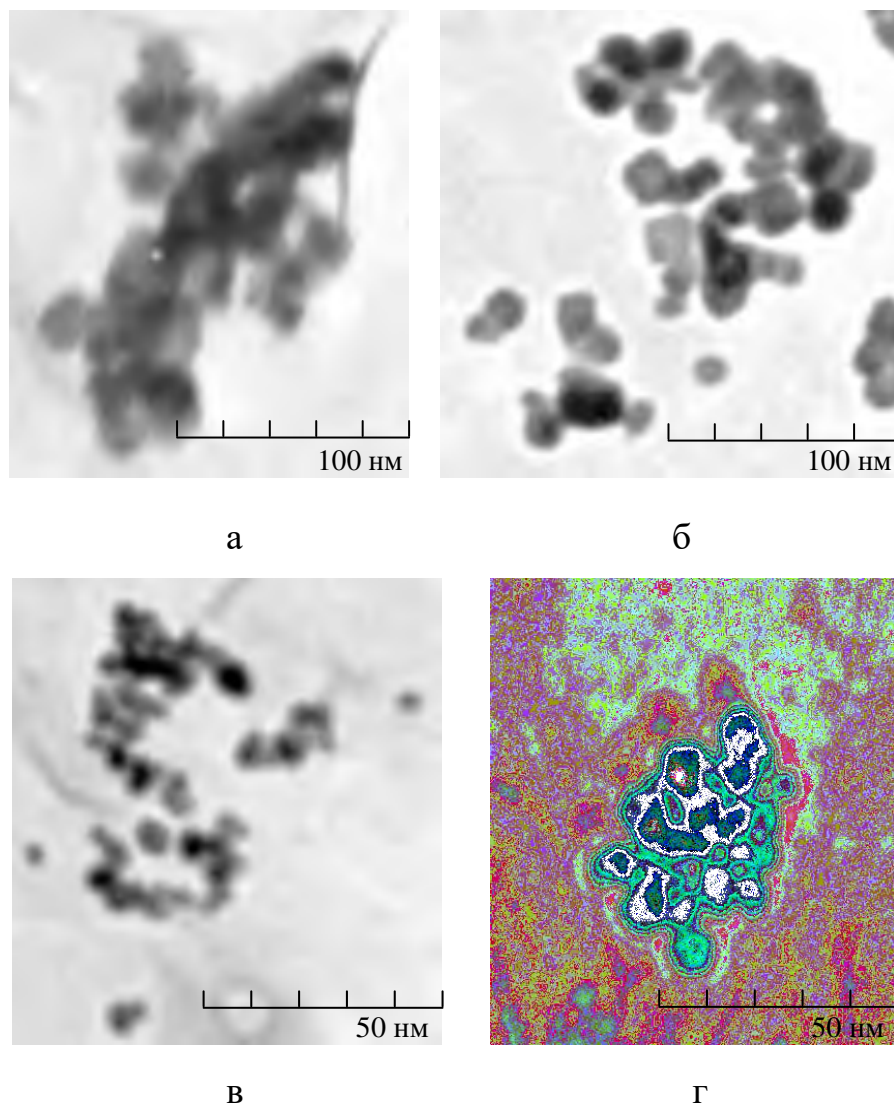


Рисунок 6.17 – Микрофотографии частиц нанокристаллических порошков ZrO_2 – In_2O_3 после гидротермальной обработки для различных составов. Продолжительность синтеза 3 ч, температура 350 °С (а, в), 400 °С (б, г): а) 2 мол.% In_2O_3 – 98 мол.% ZrO_2 , б) 20 мол.% In_2O_3 – 80 мол.% ZrO_2 , в, г) 10 мол.% In_2O_3 –90 мол.% ZrO_2 .

Температура начала распада твердого раствора в системе 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2 как было установлено составляет 550 °С [27]. При этом наблюдается явление молекулярного отбора при зарождении фазы твердого вещества, так как по данным РФА в системе образуются сначала кубические модификации диоксида циркония и оксида индия. Сказывается явление топохимической памяти [137] о прекурсоре в данной системе, так как хорошо

известно, что твердые растворы на основе ZrO_2 кристаллизуются в кубической модификации [352].

Далее развивается стадия *процесса роста частиц*, при этом происходит начальная трансформация кубической модификации диоксида циркония в тетрагональную и имеется небольшое количество моноклинной модификации ZrO_2 , хотя эта модификация также отсутствовала в данной системе до термообработки. Полученные дифрактограммы (рисунок 6.18) иллюстрируют следующие основные особенности [27]:

1) во всех исследуемых образцах фиксируется наличие 4 фаз (тетрагональная и моноклинная модификации ZrO_2 , кубическая и ромбоэдрическая модификации In_2O_3);

2) количество кубической и ромбоэдрической модификаций оксида индия увеличивается с увеличением содержания оксида индия в смеси, при этом уменьшается количество тетрагональной модификации диоксида циркония;

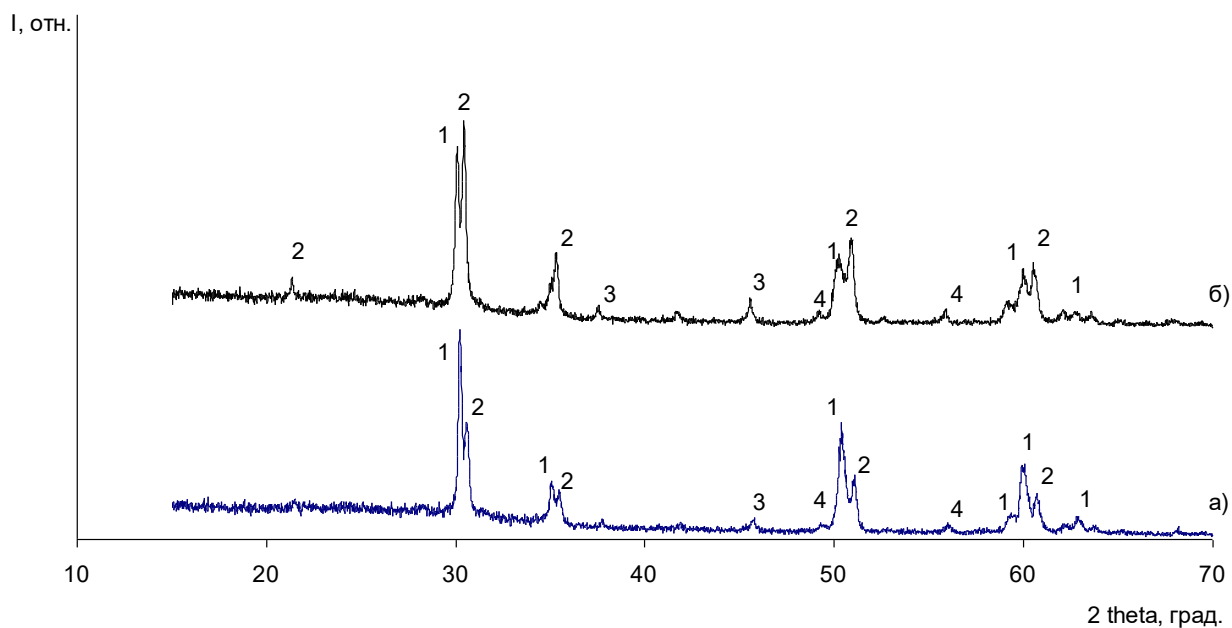


Рисунок 6.18 – Дифрактограммы образцов в системе $In_2O_3 - ZrO_2$, спеченных при температуре $1250\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности выдержки 3 ч: а) 10 мол. % $In_2O_3 - 90$ мол. % ZrO_2 , б) 15 мол. % $In_2O_3 - 85$ мол. % ZrO_2 . 1, 4–тетрагональная и моноклинная модификации ZrO_2 , соответственно, 2, 3–кубическая и ромбоэдрическая модификации In_2O_3 [20].

3) увеличение количества кубической модификации оксида индия наблюдается в пределах одного состава (15 мол. % In_2O_3 – 85 мол. % ZrO_2) с увеличением температуры и времени термообработки;

4) размер кристаллитов исследованных образцов, по данным рентгеновской дифракции, составляет $\sim 90 - 100$ нм.

Таким образом, можно говорить о проявлении топологического отбора, которое заключается в выделении наиболее тесно примыкающих друг к другу контактирующих частиц (в соответствии с их кристаллохимическим строением).

Практически параллельно развивается стадия *процесса агломерации частиц* твердой фазы, в ходе которого площадки контакта между зернами различных фаз интенсивно расширяются, а зерна постепенно сливаются друг с другом, теряя свою индивидуальность. При этом наблюдается явление морфологического отбора в соответствии с принципом мартенситного упрочнения для керамики, имеющей полиморфные превращения при спекании. Система практически полностью трансформируется в тетрагональную модификацию ZrO_2 и In_2O_3 , как наиболее равновесную и термодинамически стабильную. Далее наблюдается завершающая *стадия самопроизвольного структурообразования* с образованием двухфазного (ZrO_2 и In_2O_3) компактного композиционного материала с низкой пористостью, высокой микротвердостью и уникально повышенной прочностью на сжатие.

6.2.3 Характеристика комплексных воздействий на процесс спекания, структурные и прочностные характеристики нанокерамики

Исследовали влияние условий обжига (температуры и продолжительности) на параметры спекания (линейную усадку, изменение плотности, кажущуюся пористость) нанопорошков на основе ZrO_2 . Экспериментальные данные для состава 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2 , представлены на рисунках 6.19 – 6.22.

В таблице 6.12 приведены сравнительные характеристики спекания керамических образцов для состава 10 мол. % In_2O_3 – 90 мол. % ZrO_2 , синтезированных методом спекания при различных условиях. ΔU_{\emptyset} и ΔU_L –

величины линейной усадки (по диаметру и толщине, соответственно), Π – кажущая пористость рассчитанная по формуле 4.8.

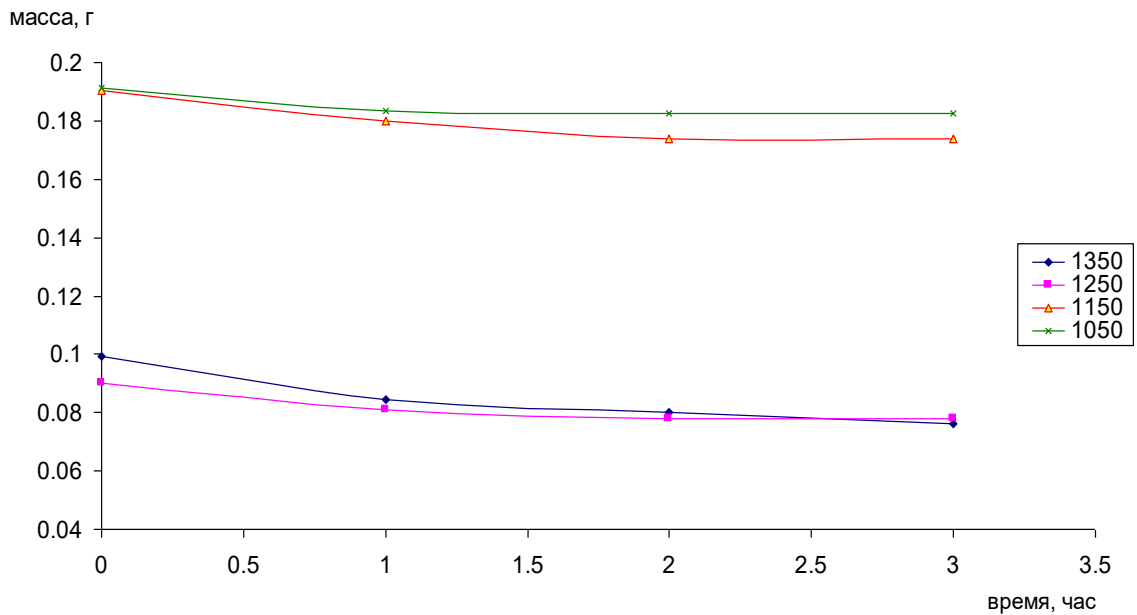


Рисунок 6.19 – График зависимости изменения массы термообработанных образцов от времени выдержки для различных температур (справа указаны температуры в °C).

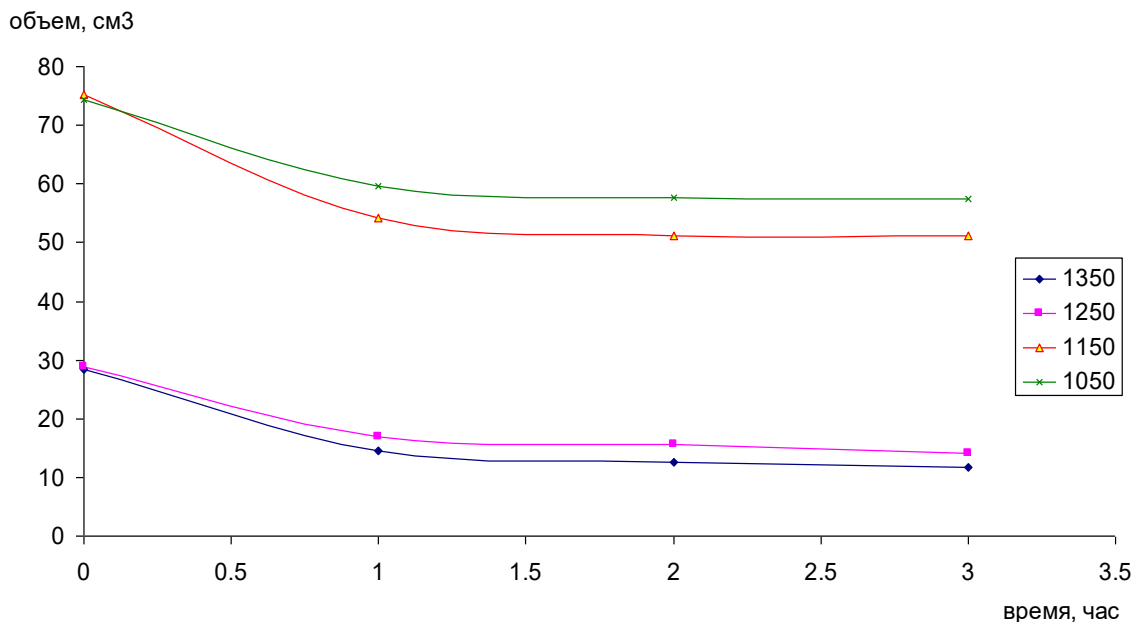


Рисунок 6.20 – График зависимости изменения объема термообработанных образцов от времени для различных температур (справа указаны температуры в °C).

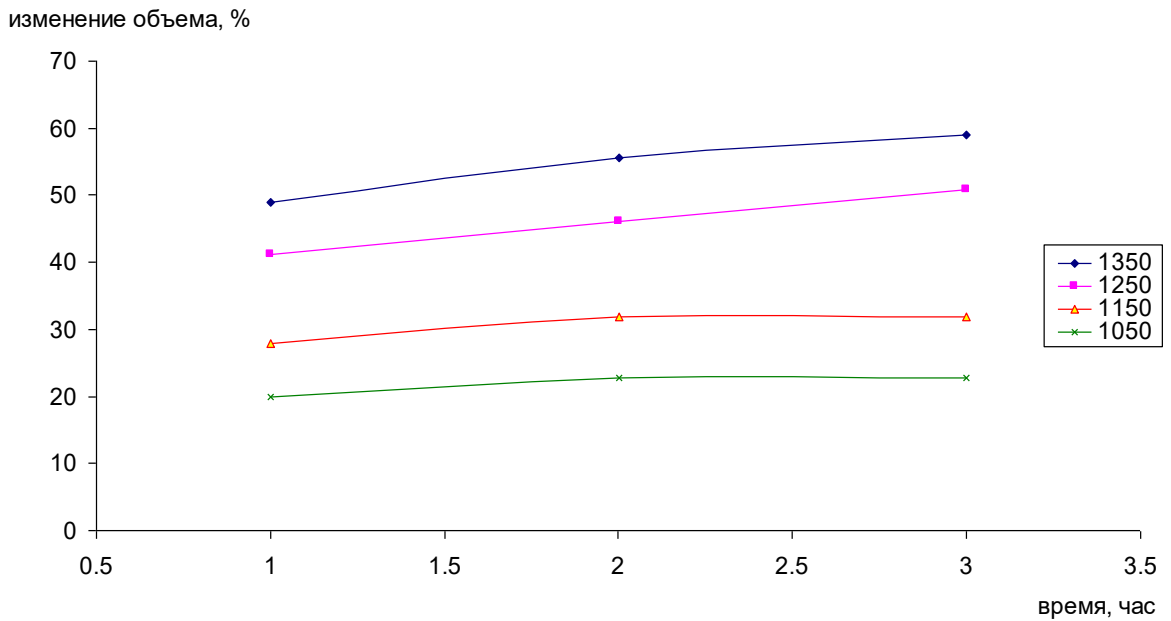


Рисунок 6.21 – График зависимости изменения относительного объема спекаемых образцов от времени для различных температур (справа указаны температуры в °С).

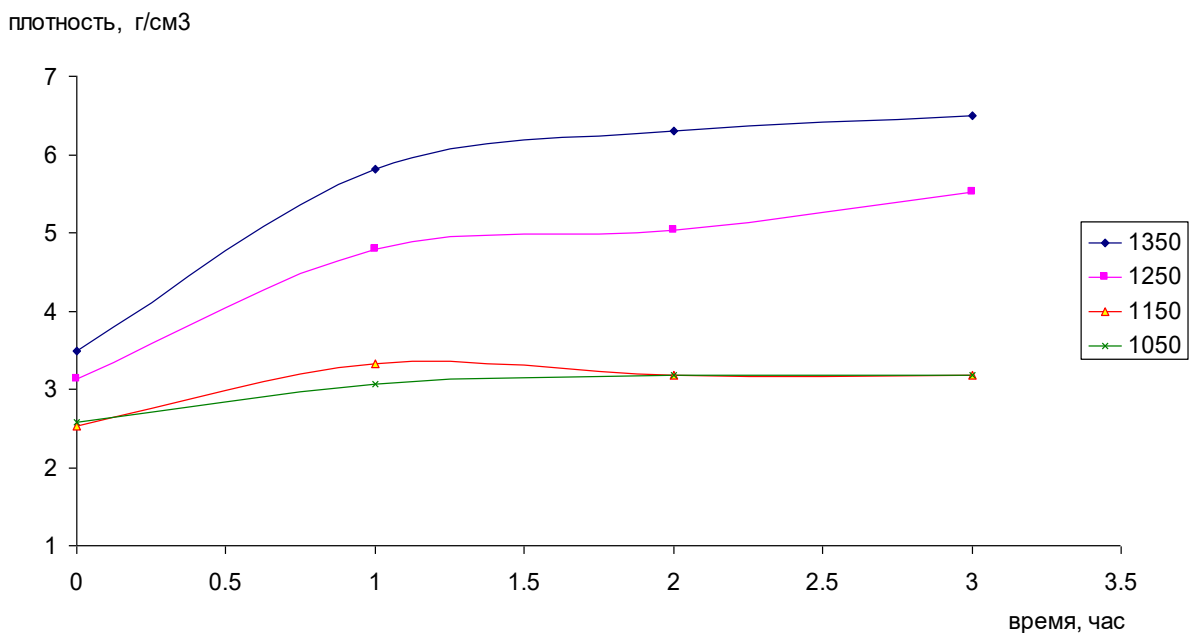


Рисунок 6.22 – График зависимости изменения плотности термообработанных образцов от времени для различных температур (справа указаны температуры в °С).

Таблица 6.12 – Изменение массы (Δm), линейной усадки (ΔY_L) и кажущейся пористости (Π) образцов для состава 10 мол. % In_2O_3 – 90 мол. % ZrO_2 , полученных при различных температурах обжига и времени 3 ч

Параметры	T = 1350°C	T = 1250°C	T = 1150°C	T = 1050°C
$\Delta m, \%$	23.31	13.64	8.52	4.55
$\Delta Y_\emptyset, \%$	25.76	21.85	12.52	7.38
$\Delta Y_L, \%$	25.75	19.23	9.58	10.08
$\Pi, \%$	-	0.54	4.17	4.54

Анализируя полученные данные, можно отметить следующие особенности процесса спекания образцов в данной системе: 1) температура активации спекания образцов ~ 1250 °C; 2) для состава 10 мол.% In_2O_3 –90 мол.% ZrO_2 при более низких температурах спекания (1050 и 1150 °C) наблюдаются достаточно высокие величины пористости, что свидетельствует о недостаточном спекании образцов, а при температуре 1350 °C происходит образование трещин на образцах; по-видимому, при этой температуре уже начинается разрушение образца.

Установлено [27], что оптимальная температура спекания образцов 1250 °C, время спекания 3 часа, при этих условиях величина линейной усадки составила примерно 18 – 19 %, пористость 0.54 %.

Для детального изучения микроструктуры полученных образцов проводили исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СТМ-4), на рисунках 6.23 и 6.24 представлены микрофотографии керамических композиций в системе 10 мол. % In_2O_3 – 90 мол. % ZrO_2 .

Полученные микрофотографии позволяют сделать вывод, что в исследованных образцах размер зерна меньше 1 мкм, т.е. они представляют собой ультрадисперсные композиции с субмикронным размером зерна.

В таблице 6.13 приведены прочностные характеристики исследуемых нанокерамических образцов. Полученные композиции обладают существенно

более высокими значениями микротвердости, трещиностойкости и прочности на сжатие по сравнению с чистым диоксидом циркония.

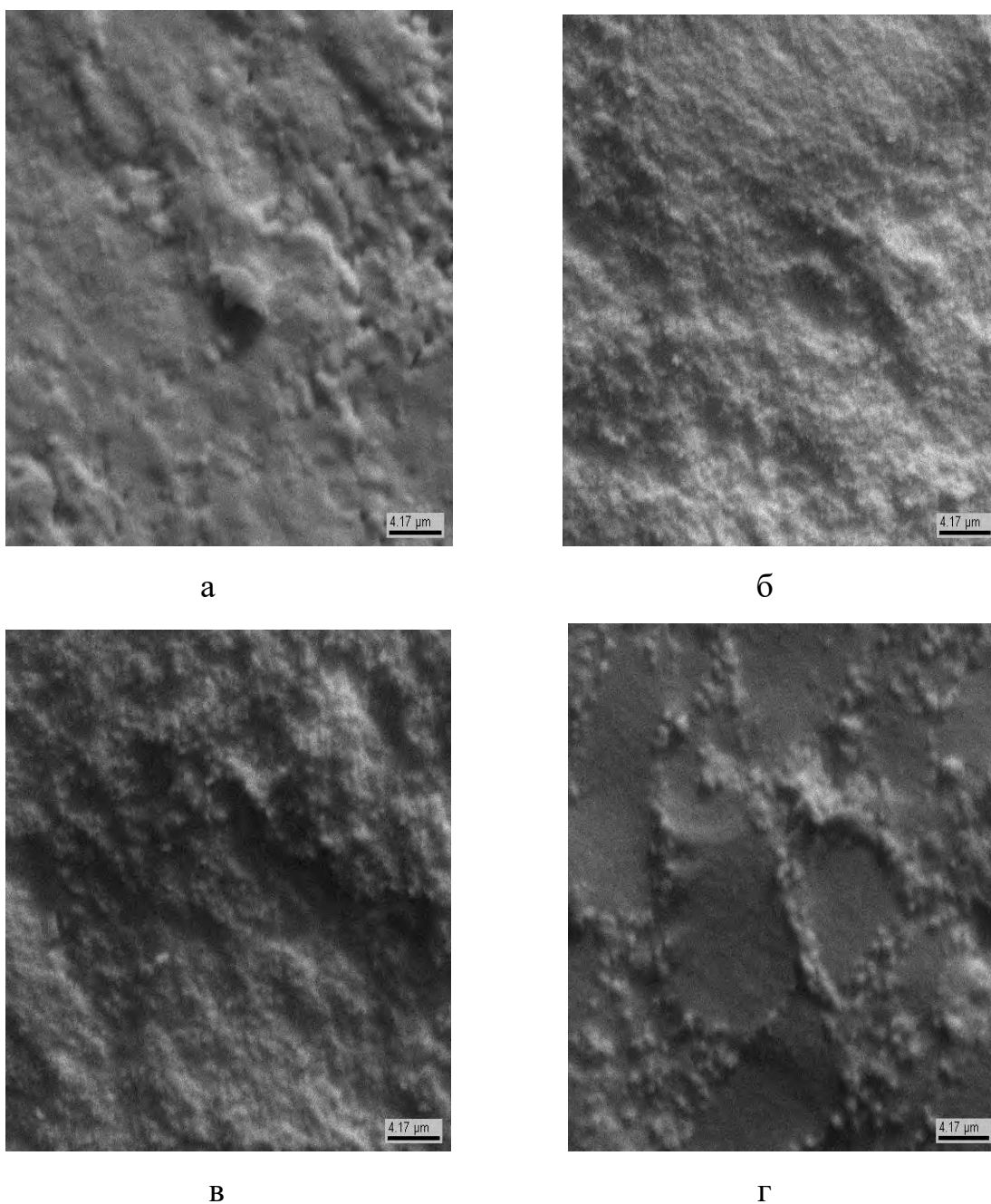


Рисунок 6.23 – Микрофотографии (по данным сканирующей электронной микроскопии) нанокерамических композиций в системе 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2 , полученных при различных температурах термообработки и времени выдержки 3 ч.: а – 1350°C, б – 1250°C, в – 1150°C, г – 1050°C. Размер метки 4.17мкм.

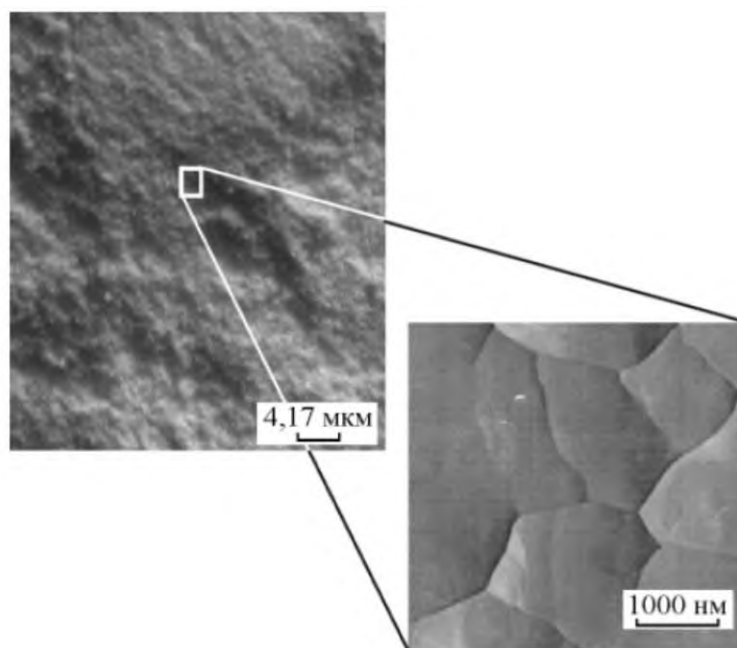


Рисунок 6.24 – Микрофотографии керамического образца [27], спеченного при температуре 1250 °С и продолжительности обжига 3 ч из нанопорошка ZrO_2 (10 % In_2O_3).

Таблица 6.13 – Прочностные характеристики нанокерамических материалов на основе оксидов циркония и индия, отвечающих различным режимам термообработки [27]

Режим получения			Пористость, %	Микротвердость, кПа	Трещиностойкость, МПа*м ^{1/2}	Прочность на сжатие, МПа
Состав композиций, по оксиду индия в мол. %	Температура, °С	Время термообработки, ч				
10	1050	3	4.54	31.77	-	-
10	1150	3	4.17	41.20	>25	700
10	1250	3	0.54	56.09	>25	900
10	1350	3	-	71.49	>25	900
15	1050	3	3.62	41.20	25	700
15	1150	1	3.90	71.00	-	-
15	1250	1	3.81	107.58	>25	700
15	1250	2	3.53	150.24	>25	700
15	1250	3	3.46	172.30	>25	700

Необходимо отметить, что значения K_{Ic} для обычной керамики в системах на основе диоксида циркония (например, легированных оксидом иттрия, размеры зерен 10 – 100 мкм), составляют 2 – 5 МПа · м^{1/2}, причем в этом диапазоне размеров зерен наблюдается некоторый рост значений K_{Ic} с увеличением размера частиц [362]. Величина прочности на сжатие исследованных композиций также высока (700 – 900 МПа) по сравнению с обычной керамикой на основе ZrO_2 (50 – 100 МПа).

Выводы по главе 6.

1. Рассмотрены особенности эволюционного маршрута обретения твердого состояния в гидротермально-синтезных и термально-синтезных системах твердения. Показано, что определяющим фактором при структурообразовании и модифицировании структуры этих систем является температурное воздействие, которое связано с реализацией нанотехнологического принципа «сверху – вниз».

2. Для факторного пространства экспериментальных исследований наномодифицирования систем гидротермально-синтезного твердения и структуры силикатного камня, в котором из арсенала «нано» приняты: во-первых, механо-активирование щелочно-кислотных компонентов исходных прекурсоров, во-вторых, введение микро- и наномодифицирующих кристаллических затравок, в-третьих, режимы автоклавирования. Показано взаимосвязанное и совместное закономерное проявление действия нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при структурообразовании силикатных автоклавных материалов.

3. Исследованы и количественно оценены кинетические характеристики гетерогенного процесса формирования системы гидротермально-синтезного твердения в зависимости от основных технологических факторов: состав сырьевой смеси, степень дисперсности и величина удельной поверхностной энергии соответственно частиц щелочного и кремнеземистого компонентов, величина водо-твердого отношения, дозировка нанокристаллической затравки, параметры используемого пара – его температура и давление, продолжительность

отдельных этапов и всего передела автоклавирования.

4. Установлено, что при рациональных сочетаниях и значениях факторов, относимых к принципу «сверху – вниз» и «снизу – вверх», ускорение синтеза цементирующих веществ гидротермально-синтезных систем твердения может быть двух- трехкратным, а энергосбережение может достигать значительной величины. При этом нанотехнологические приемы интенсификации процессов и повышения эффективности на этапе автоклавирования могут оказываться в противоречии по отношению друг к другу. Это касается факторов механохимической активации кремнеземистого компонента и физико-химической активности по поставке кремнекислородных анионов, соотношения C/S, температуры и продолжительности автоклавной обработки, введения нанодобавок в виде кристаллической затравки.

5. Впервые получены, в качестве термально-синтезных систем твердения, нанокерамические композиции на основе ZrO_2 . Экспериментально показано, что наноструктурирование в данных системах формируется в виде двух взаимосвязанных технологий: во-первых, нанотехнологии синтеза исходных прекурсоров (золь-гель технология синтеза гидроксидов, гидротермальный синтез нанокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония) с реализацией принципа «снизу – вверх» и, во-вторых, технологии наноструктурирования термально-синтезных систем с обретением твердого состояния при термическом воздействии, реализующегося по принципу «сверху – вниз».

6. Экспериментально установлено, что нанокерамические композиции на основе диоксида циркония, полученные с учетом этих двух технологий, обладают высокими прочностными характеристиками: значениями микротвердости (в диапазоне от 70 до 170 кПа), трещиностойкости (более 25 МПа · м^{1/2}) и прочности при сжатии (700 – 900 МПа), что связано с природой вводимой добавки (In_2O_3) и его оптимальным количеством (10 %) в составе керамической композиции.

ГЛАВА 7. Прикладные задачи и решения в нанотехнологиях строительных композитов

Осуществленные теоретические разработки и полученные экспериментальные закономерности имеют практическую значимость, которая состоит и выражается в возможности решения прикладных вопросов, связанных с оптимизацией условий технологии наномодифицирования неорганических систем твердения в структуре строительных композитов.

В качестве конкретных прикладных задач в диссертации рассматриваются:

1) задача обоснования технологии получения наномодифицированной структуры портландитового сrostка и камня в качестве матрицы для портландито-карбонаткальцевого, портландито-алюмосиликатного и портландито-силикатного композитов на основе управляемой гидратации извести;

2) задача повышения эффективности получения высокотехнологичных и высокопрочных бетонов с наномодифицированными гидратационными полиминеральными (цементными) системами твердения, для чего осуществлена разработка комплексной добавки на основе наноразмерных частиц SiO_2 в сочетании с суперпластификатором – добавка КНД;

3) задача получения наномодифицированной гидротермально-синтезной (гидросиликатной) системы твердения в заводском производстве газосиликатных блоков, для чего предложены рекомендации по корректировке в технологическом регламенте температурно-временных параметров автоклавной обработки материала;

4) задача получения наноструктурированной функциональной керамики с системами термально-синтезного твердения на основе диоксида циркония, легированного оксидом индия, для чего обоснованы рекомендации к технологическому регламенту.

Наряду с этим внесены предложения по реализации результатов исследований в дидактических разработках образовательных программ вузовской подготовки бакалавров, магистров, аспирантов, а также программ повышения квалификации специалистов предприятий промышленности строительных материалов и строительной индустрии.

Дается технико-экономическая оценка эффективности технологий наномодифицирования структур строительных композитов.

В данной главе также рассмотрены и обозначены перспективы развития исследований и разработок по проблеме инновационных технологий наномодифицирования неорганических систем твердения для формирования структур строительных композитов.

Научные результаты, полученные по проблеме концепций и оснований технологии наномодифицирования структур строительных композитов, определяют, как указано выше, возможности решения прикладных задач, связанных с оптимизацией условий их производства и применения. Эти возможности опираются на сформулированные нами начала управляемой технологии наномодифицирования неорганических систем твердения. Начала управляемой технологии являются практическим выражением полученных в работе базы теоретических и прикладных знаний (табл. 7.1).

7.1. Основные положения технологии эффективного наномодифицирования структуры композитов с портландитовыми матрицами гидратационно-синтезного типов твердения на основе извести

Рассматривая возможности использования портландитового камня в качестве матричной субстанции в компактированных контактно-конденсационных структурах композитов, мы обратились к портландито-карбонаткальциевым, портландито-алюмосиликатным и портландито-силикатным системам, в которых наполнителем могут выступать микро- и тонкодисперсные частицы широкого круга природных и (или) техногенных продуктов [224].

Таблица 7.1 – Начала управляемой технологий наномодифицирования неорганических систем твердения

Рассмотренные СТ	1. Гидратационно-синтезные	
	Мономинеральные (известковые)	Полиминеральные (цементные)
Квалификация системы твердения как наносистемы	Системы с частично наноструктурированным строением (наномодифицированные)	
Полученные решения по технологии наномодифицирования	Отделение стадии образования индивидуальных кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от стадии формирования из них кристаллического сростка. Обеспечение посредством компактирования и соответствующей консолидации индивидуальных кристаллов образование монолитного кристаллического сростка	Изменение эффективной энергии активации и ускорение процесса гидратации цемента при введении нанодобавок. Модифицирование минеральной и дисперсно-морфологической структуры цементного камня. Увеличение прочности цементного камня в ранние сроки твердения. Повышение абсолютной и удельной прочности цементной системы твердения
Достигнутые результаты	1) разработана золь-гель синтеза индивидуальных наноструктурированных кристаллов портландита с управляемой мерой термодинамической неравновесности; 2) получено мгновенное упрочнение искусственного портландитового камня при компактировании индивидуальных кристаллов портландита в кристаллический сросток величиной прочности на сжатие 30МПа	1) уменьшение эффективной энергии активации процесса твердения в 2,5 – 3 раза, и как следствие ускорение процесса гидратации в 10 – 30 раз; 2) модифицирование структуры цементного камня по дисперсности и морфологии новообразований сопровождается повышением величины прочности в 28 суточном возрасте на 45 – 65 % (90 – 100 МПа) в зависимости от вида добавки (при их дозировке 0,01 % от массы цемента)

Окончание таблицы 7.1 – Начала управляемой технологий
наномодифицирования неорганических систем твердения

Рассмотренные СТ	2. Гидротермально-синтезные полиминеральные (известково-кремнеземистые)
Квалификация системы твердения как наносистемы	Системы с частично наноструктурированным строением (наномодифицированные)
Полученные решения по технологии наномодифицирования	Изменение эффективной энергии активации процесса гидротермального синтеза. Ускорение процесса и снижение энергоемкости гидротермального синтеза новообразований системы твердения. Модифицирование минеральной и дисперсно-морфологической структуры гидротермально-синтезной системы твердения. Повышение абсолютной и удельной прочности структуры гидротермально-синтезной системы твердения.
Достигнутые результаты	1) наномодифицирование минеральной и дисперсно-морфологической структуры гидротермально-синтезной системы твердения сопровождается повышением прочности при сохранении средней плотности газосиликатного бетона; 2) оптимизированы параметры гидротермального синтеза (температура, давление, продолжительность выдержки); предложено снижение автоклавного давления с 1,2 до 1,05 МПа и длительности автоклавирования на 2 часа; 3) определены рациональные пределы измельчения кремнеземистого компонента – 2000 – 3000 см ² /г.
Рассмотренные СТ	3. Термально-синтезные двухкомпонентные (оксидные ZrO₂ – In₂O₃)
Квалификация системы твердения как наносистемы	система с полностью наноструктурированным строением (наноструктурные)
Полученные решения по технологии наномодифицирования	На первом этапе золь-гель технология синтеза прекурсоров гидроксидов индия и циркония, обеспечивая высокую гомогенность распределения вводимого оксида индия, позволяет получать ультрадисперсные порошки с низкой степенью агломерации. На втором этапе гидротермальным синтезом из прекурсоров гидроксидов индия и циркония получают наноразмерные кристаллы твердого раствора на основе ZrO ₂ , преимущественно кубической модификации. На третьем этапе оптимальные условия спекания (температура и продолжительность) обеспечивают получение нацело наноструктурированной керамики.
Достигнутые результаты	1) разработаны методики золь-гель и гидротермального синтеза прекурсоров, позволившие получить нанокристаллы твердых растворов на основе ZrO ₂ , модифицированных In ₂ O ₃ со средним размером частиц 10 нм; 2) получены нанокерамические композиции на основе диоксида циркония со средним размером зерна менее 100 нм; обладающие плотной структурой с кажущейся пористостью 0,54 – 4,54 % и высокими прочностными характеристиками: значениями микротвердости (в диапазоне от 70 до 170 кПа), трещиностойкости (более 25 МПа · м ^{1/2}) и прочности при сжатии (700 – 900 МПа).

Основанием для этого явились положения о возможных механизмах образования структурных связей в системах указанных разновидностей.

Прежде всего, важно подчеркнуть, что структурообразующая роль карбонаткальцевой, алюмосиликатной и силикатной составляющей в таких системах затрагивает не только «грубые» физические, но и «тонкие» физико-химические механизмы, рассмотрение и анализ которых, безусловно, являются актуальным в проблеме получения строительных композитов на основе компактирования индивидуальных кристаллов портландита в сочетании с микронаполняющими частицами природных или техногенных дисперсных материалов.

Несомненна роль тонкодисперсных частиц в качестве возможного микронаполнителя известковых, цементных и силикатных связующих, битумных и полимерных систем. Обладая определенными формой и размерами, прочностью частицы выступают в качестве микрозаполнителя и образуют пространственный зернистый каркас, создавая микробетонную структуру композита [204]. В этом реализуется «физическая» часть структурообразующей роли карбонаткальцевой, алюмосиликатной и силикатной составляющей.

Обращаясь к физико-химическим механизмам процесса структурообразования, сделаем акцент на кристаллохимических их особенностях.

Первый из них может заключаться в явлении омоноличивания первичных контактов компактируемых кристаллов портландита и частиц наполняющего компонента продуктами синтеза гидратных соединений из кислотного и щелочного оксидов, входящих в состав формовочных смесей [184, 351].

Второй механизм, согласно основным кристаллохимическим закономерностям [35, 39], может определяться активной ролью поверхности частиц наполнителя и выражаться в явлении эпитаксии кристаллов портландита с карбонатом кальция, а также и с кварцем, входящим в состав алюмосиликатной и силикатной субстанции в устойчивой и (или) активизированной его формах.

В отношении карбонаткальцевого наполнителя наиболее существенным в физико-химическом влиянии на структурообразование является его роль в

качестве «подложки» для ориентированной кристаллизации новообразований на поверхности карбонатных частиц с формированием контактов по механизму эпитаксии [126]. Возможность этого определяется кристаллохимическим сродством параметров элементарной ячейки портландита и кальцита [37]. У портландита параметр элементарной ячейки «с» = 4,909 Å близок параметру «а» гексагональной ячейки кальцита ($a = 4,969 \text{ \AA}$), поэтому формирование эпитаксиального контакта срастания возможно здесь при сопряжении плоскости (1120) портландита с плоскостью (100) кальцита. При определенных условиях между частицами дисперсной системы стабильной и метастабильной кристаллической структуры, соответственно CaCO_3 и Ca(OH)_2 , возможно формирование контактно-конденсационных связей физико-химического типа. В результате, например, механического сближения частицы CaCO_3 могут в принципе срастаться с кристаллами портландита и давать прочный искусственный камень.

Портландит, как известно [85], срастается с кварцем и его модификациями по плоскостям призмы при расположении направления [0001] портландита параллельно направлению [1120] кварца. При этом на подложке возможно формирование кристаллогидратных фаз в результате коалесценции аморфных частиц, возникающих на первом этапе коллоидации и конденсации. В портландито-алюмосиликатной компактированной смеси возникновение зародышей новообразований происходит у поверхностей частиц, поскольку достигаемое в процессе их механической активации термодинамически неустойчивое состояние, связанное с появлением свежих поверхностей и новых «ненасыщенных» активных центров, интенсифицирует их роль в формировании микроструктуры получаемого камня.

В портландито-алюмосиликатной системе можно говорить и о третьем механизме образования связей в композите, который следует соотносить со способностью Al_2O_3 относительно легко выходить из трехмерной решетки. С учетом этого кристаллическая решетка Ca(OH)_2 может выступать мотивирующим фактором для изоморфного замещения с участием алюминатных тетраэдров и приводить к образованию гидроалюминатов кальция. В итоге возникающие с

участием всех рассмотренных механизмов структурообразования композитные системы представлены пространственным зернистым каркасом из мелкодисперсных частиц карбонаткальциевых, алюмосиликатных, силикатных составляющих и портландитовым кристаллическим каркасом, находящимися в физическом и физико-химическом взаимодействии [247].

В целом научно-практическая сущность золь-гель технологии нано-, микродисперсных кристаллов портландита при получении контактно-конденсационных компактированных структур портландитового камня и композитов на его основе трактуется следующими образом: 1) постулируется возможность структурообразования строительных композитов на известковых (бесклинкерных) системах твердения, сочетаемых с природными и техногенными микродисперсными силикатными, алюмосиликатными, карбонаткальциевыми по составу частицами непосредственно в процессе формования, без тепловой обработки в результате реализации управляемых механизмов контактно-конденсационного структурообразования при компактировании смеси нано- и микроразмерных частиц гидратов щелочных оксидов с мелкодисперсными частицами кислотных и других по составу оксидов; 2) принимается, что исходные компоненты при этом наделены (наделяются) неравновесностью энергетического состояния, являющегося результатом специальных воздействий на исходные компоненты в технологии их подготовки и (или) следствием природных и техногенных метаморфических процессов в них [113, 132, 175, 200].

С учетом изложенного в систему определяющих факторов золь-гель технологии должны входить:

- характеристики энергетического состояния кристаллов портландита, определяемые принятым способом их получения;
- характеристики энергетического состояния поверхности частиц наполнителя, определяемые его видом и способом технологической подготовки;
- принимаемое массовое (и соответственно объемное) соотношение кристаллов портландита и наполняющего компонента в их смеси;

- способ получения смеси из кристаллов портландита и наполняющего компонента, предусматривающий либо вариант предварительного получения кристаллов портландита с последующим их смешением с наполняющим компонентом (раздельная технология), либо вариант получения кристаллов портландита в присутствии наполняющего компонента (совмещенная технология);

- величина водо-твердого отношения при получении формовочных смесей;

- параметры прессового давления при компактировании смесей;

Имея в виду «ноу-хау» разработанной золь-гель технологии [239], необходимо сказать, как уже отмечалось, о получении композитов по так называемым раздельной и по совмещенной технологиям подготовки формовочных смесей. В раздельной технологии к предварительно полученным кристаллам портландита примешиваются частицы наполняющего компонента. В совмещенной технологии образование монокристаллов портландита протекает при развитии гидратации извести-кипелки в присутствии наполняющего компонента. И это определяет существенное отличие состояния компонентов с точки зрения их реакционной активности в процессах компактирования. Главное в этих отличиях заключается в том, что компоненты в смесях могут быть наделены различным неравновесным энергетическим состоянием, что может быть следствием либо механического измельчения с целью механоактивации, либо термической обработки с целью термоактивации или какого-либо другого активирующего воздействия.

В разработанных технологиях следовало учитывать также, что при компактировании само прессование создает неравновесность в точках контактов кристаллов портландита и частиц наполнителя, вследствие чего возможно изменение внутренних сил их консолидации. По этой причине варьировались величины прессового давления при компактировании.

В связи с «многофакторностью» золь-гель технологии в исследованиях [238] целесообразным оказалось использование математического планирования активного эксперимента (таблица 7.2), обеспечивающего получение вероятно

- статистических моделей взаимосвязи свойств композиционного материала с системой указанных условий и факторов.

Ниже в качестве примера приведены полиномиальные модели, полученные для портландито-алюмосиликатного композита [231, 232], с учетом рассмотренных *условий и технологических факторов*.

Таблица 7.2 – Факторное пространство рецептурно-технологических условий получения композитов контактно-конденсационного твердения [224]

Наименование технологических факторов	Варьируемые факторы		
	Массовая доля наполнителя, %	Влажность сырьевой смеси, %	Прессовое давление, МПа
Кодированные обозначения	X_1	X_2	X_3
Основной уровень	50	12	80
Верхний уровень	80	16	120
Нижний уровень	20	8	40
Верхняя «звездная» точка	91	17,5	135
Нижняя «звездная» точка	9	6,5	25

$$Y_1 (I, Ц) = 5,09 - 1,59X_1 + 1,05X_2 + 2,92X_3 + 1,28X_3^2 - 0,88X_1 \cdot X_3 + 0,45X_2 \cdot X_3; \quad (7.1)$$

$$Y_1 (II, Ц) = 6,51 - 2,72X_1 + 0,33X_2 + 4,08X_3 - 1,52X_2^2 + 1,22X_3^2 + 0,45X_1 \cdot X_3; \quad (7.2)$$

$$Y_1 (I, K) = 3,68 - 1,83X_1 + 2,4X_3 - 0,52X_1^2 - 0,51X_2^2 + 0,37X_3^2 - 0,15X_1 \cdot X_2 - 1,69X_1 \cdot X_3; \quad (7.3)$$

$$Y_1 (II, K) = 4,53 - 1,13X_1 + 1,99X_3 - 0,92X_1^2 - 0,35X_2^2 + 1,55X_3^2 + 0,73X_1 \cdot X_2 - 1,2X_1 \cdot X_3 - 0,65X_2 \cdot X_3; \quad (7.4)$$

где $Y_1 (I, Ц)$ – предел прочности при сжатии композита, полученного при реализации варианта I синтеза кристаллов портландита и отдельной технологии приготовления формовочной смеси для компактирования; в качестве наполняющего компонента принят молотый до удельной поверхности 9000 см²/г цеолит (Ц);

$Y_1 (II, Ц)$ – предел прочности при сжатии композита, полученного при реализации варианта II синтеза кристаллов портландита и совмещенной технологии приготовления формовочной смеси для компактирования; в качестве наполняющего компонента принят молотый до удельной поверхности 9000 см²/г цеолит (Ц);

$Y_1 (I, K)$ – предел прочности при сжатии композита, полученного при реализации варианта I синтеза кристаллов портландита и отдельной технологии приготовления формовочной смеси для компактирования; в качестве наполняющего компонента принят молотый до удельной поверхности 6000 см²/г бой керамического кирпича (К);

$Y_1 (II, K)$ – предел прочности при сжатии композита, полученного при реализации варианта II синтеза кристаллов портландита и отдельной технологии приготовления формовочной смеси для компактирования; в качестве наполняющего компонента принят молотый до удельной поверхности 6000 см²/г бой керамического кирпича (К).

На основе полученных моделей стал возможным выбор оптимальных (рациональных) рецептурно-технологических решений получения композита (таблица 7.3).

С использованием оптимальных рецептурно-технологических решений показана инженерная возможность получения мелкоштучных строительных изделий методом компактирования формовочных смесей без какой-либо дополнительной тепловой обработки [232]. Так, кирпич непосредственно после формования имел марку по прочности «100»; через 28 суток естественного хранения кирпич наращивал прочность до марки «250».

Таким образом, выполненные исследования показывают, что известь в ряду мономинеральных вяжущих может получить «свое место» как эффективное вяжущее гидратационного твердения, если в вопросах управления продуктами структурообразования обратиться к потенциалу нанотехнологии, а конкретно, к золь-гель технологии получения нано, микродисперсных кристаллов портландита для контактно-конденсационного компактирования структур портландитового камня и композитов на его основе.

Развитие концепции и оснований, теории и практики нанотехнологии строительных материалов [234], в частности, золь-гель технологии открывают новые возможности и перспективы получения искусственного портландитового камня и композитов на его основе.

На ниже приведенной схеме (рис. 7.1) отражены предложения к технологическому регламенту наномодифицирования бесклинкерного композита с портландитовой матрицей, наполняемой конверсионным (техногенным) карбонатом кальция.

Таблица 7.3 – Оптимум факторов технологии получения композитов по критерию максимума их прочности непосредственно после прессования [224]

Композит	Вид наполняющего компонента	Вариант технологии	Факторы технологии			Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	
			Массовая доля наполняющего компонента, %	Влажность формовочной смеси, %	Прессовое давление, МПа		Непосредственно после формования	в возрасте 28 суток
Портландито-карбонаткальциевый	Молотый конверсионный мел производства нитроаммофоски	Раздельный	30	11 - 12	105 - 110	1570	9,8	11,1
Портландито-алюмосиликатный	Молотый цеолитовый туф	Раздельный	28-30	10-12	100-110	1800	12,5	19,0
		Совмещенный	28-30	10-12	100-110	1860	14,5	21,2
	Молотый бой керамического кирпича	Раздельный	30-32	10-12	110-120	1740	9,7	16,5
		Совмещенный	30-32	10-12	110-120	1790	11,5	18,3

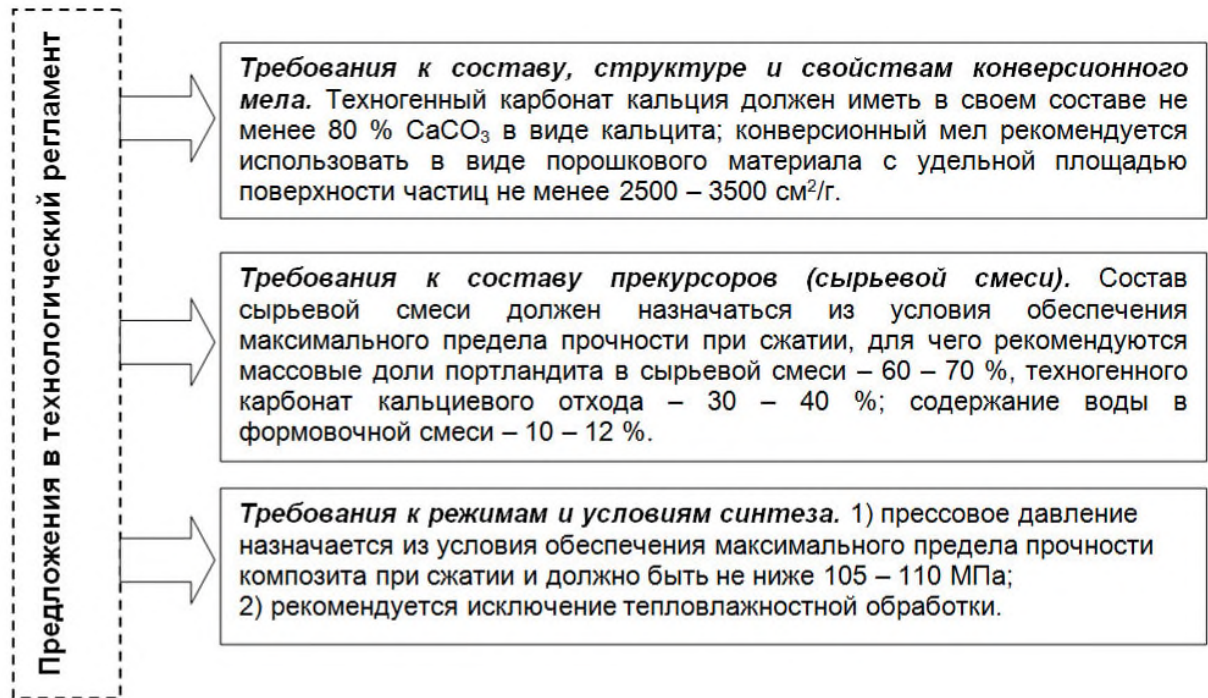


Рисунок 7.1 – Предложения к технологическому регламенту наномодифицирования бесклинкерного композита с портландитовой матрицей, наполняемой конверсионным (техногенным) карбонатом кальция.

Исследованные портландитовые, портландито-карбонаткальциевые, портландито-алюмосиликатные бесцементные системы твердения и композиты с полным основанием можно отнести к эффективным высокотехнологичным материалам нового поколения, обеспечивающим определенный прорыв по критериям ресурсосбережения.

7.2. Основные положения технологии эффективного нано-модифицирования структуры композитов с матрицами гидратационно-синтезного типов твердения на основе цемента

Наноконцепция в приложении к проблемам технологии цементных бетонов открывает новые возможности научно-прикладного прорыва, и отвечает «остроте момента» реализации фундаментальных достижений современного строительного материаловедения при решении прикладных задач технологии строительных композитов [233].

Еще раз отметим, что научно-обоснованные возможности решения прикладных задач производства опираются на арсенал «нано», построенный на интеграции принципов – «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

При решении прикладных задач *повышения эффективности процессов твердения цемента с использованием положений нанотехнологии бетонов* речь идет, прежде всего, о выборе средств из арсенала «нано» для организации кинетики процесса. При этом достижение прогнозируемых результатов опирается на повышение эффективности протекания гетерогенного процесса гидратации и твердения цемента по критериям: энергии активации E_a реакции гидратации, скорости накопления продуктов гидратации во времени $dC/d\tau$ и степени гидратации C_2 , наконец, времени τ достижения необходимой её величины. Это может обеспечиваться рецептурно-технологическими факторами как традиционными (РТФ_{трад}), так и из арсенала «нано» (РТФ_{нт}). Каждый из таких факторов может, как детально описано в главе 4, относиться к средствам по принципу «сверху – вниз» или по принципу «снизу – вверх».

Таким образом, управление гидратацией цемента как гетерогенным процессом отвечает целям решения задач повышения энергоэффективности твердения бетонов при получении железобетонных изделий.

Главное в проблеме обеспечения условий эффективного развития процесса гидратации цемента по критериям E и τ при наномодифицировании в определяющей мере состоит, как показали экспериментальные исследования систем твердения цемента в присутствии нанодобавок, в оптимальном сочетании кинетической и диффузионной составляющих структурообразования. Кинетическая составляющая «контролирует» эволюционный маршрут образования твердой фазы при гидратации цемента по возможности реализации всех явлений (стадий, переходов и т.п.) зарождения частиц новой фазы и их развития; диффузионная составляющая, действующая в противовес кинетической, «контролирует» динамику явлений эволюционного маршрута. При оптимальном сочетании этих видов «контроля» возможно обеспечить минимизацию энергоемкости формирования цементирующей связки и продолжительности

технологического процесса твердения. Именно применение наноразмерных добавок для управления структурообразованием систем твердения цемента оказывается эффективным средством для достижения указанного результата.

Полезность применения наноразмерных добавок оценена по предложенным нами критериям оценки меры повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов [233], которыми являются:

- коэффициент эффективности по снижению энергии активации процесса гидратации цемента, вычисляемый как отношение энергии активации эталонной немодифицированной системы $E_э$ к энергии активации системы с нанодобавками $E_n - E_э / E_n$;

- коэффициент эффективности по ускорению гидратации, вычисляемый как отношение сроков достижения в нормальных условиях твердения 75-и %-ой степени гидратации цемента эталонной немодифицированной системы $C_э(\tau)$ к аналогичному показателю в системе с нанодобавками $C_э(\tau)_n - C_э(\tau) / C_э(\tau)_n$;

- коэффициент эффективности по срокам достижения отпускной прочности цементного бетона, вычисляемый как отношение времени достижения в нормальных условиях твердения 70-ой %-ой прочности эталонной немодифицированной системы $\tau(R)$, к аналогичному показателю в системе с нанодобавками $\tau(R)_n - \tau(R) / \tau(R)_n$;

- коэффициент эффективности по показателю удельной прочности цементного бетона в расчете на единицу измерения степени гидратации цемента $R(\tau) / C_э(\tau)$;

- коэффициент эффективности по повышению прочности, вычисляемый как отношение фактической $R(\tau)$ или удельной прочности $R(\tau) / C_э(\tau)$ в системе с нанодобавками к аналогичному показателю эталонной немодифицированной системы;

На основе мониторинга выявлены наиболее эффективные наномодифицирующие добавки. К ним отнесены [233]:

- на основе SiO_2 – комплексная нанодобавка из наночастиц SiO_2 в сочетании с суперпластификатором (наиболее эффективным Sika[®] ViscoCrete[®] 20HE),

механизм действия которой связан, во-первых, с каталитической ролью наноразмерных частиц SiO_2 как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога процесса гидратации и ускорения его; а во-вторых, с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений;

- на основе нанотрубок – хризотиловых или углеродных, механизм действия которых связан с зонированием структуры твердения нанотрубками [221].

Следует подчеркнуть, что оптимальная величина дозировки предлагаемых наномодификаторов отвечает сотым долям процента от массы цемента [306, 345].

Рассмотренные научные основания и полученные опытные данные позволяют обозначить следующие конкретные инженерные задачи и подходы к повышению эффективности процессов твердения цементных бетонов в заводском производстве строительных конструкций [233]:

задача 1 – снижение величины максимальной температуры тепловлажностной обработки твердеющего бетона. Решение задачи базируется на учете влияния на степень гидратации цемента C_2 кинетического и диффузионного контроля процесса, отражаемого величиной температурного коэффициента скорости гидратации $\alpha(T)$. Решение задачи заключается в назначении оптимального температурного режима твердения, обеспечивающего максимально возможную (в рассматриваемых условиях) величину $\alpha(T)_{max}$;

задача 2 – сокращение продолжительности достижения необходимой степени гидратации цемента при твердении бетона. Решение задачи базируется на учете зависимости эффективной энергии активации E_a и скорости гидратации $dC/d\tau$ применяемого цемента от вида и дозировок нанодобавок в соответствующих температурных условиях T твердения бетона. Решение задачи заключается в выборе вида и назначении дозировок нанодобавок на основе постановки специальных экспериментальных исследований по определению $dC/d\tau$, E_a ;

задача 3 – сокращение сроков твердения цементных бетонов до достижения регламентированных значений их прочности. Решение задачи базируется на учете

зависимости динамики упрочнения бетона при твердении от влияния кинетических характеристик гидратации цемента – $dC/d\tau$, E_a , $\alpha(T)$. Решение задачи заключается в выборе достаточных по длительности τ сроков твердения при принятой температуре T и вводимой в бетонную смесь нанодобавки;

задача 4 – повышение прочности бетона на единицу измерения расхода цемента на m^3 и/или на единицу измерения степени его гидратации. Решение задачи базируется на учете зависимости прочности цементного камня от степени гидратации цемента, химико-минералогического состава, морфологии, дисперсности (размера) кристаллов новой фазы, от особенностей формирования из них кристаллических сростков и кластеризации структурных элементов новой фазы в условиях применения добавок наномодификаторов. Такая зависимость прочности от сформированной структуры объясняется в рамках положений физики и механики сопротивления композитов разрушению, раскрывающих термофлуктуационный процесс разрыва элементарных кристаллохимических связей, процесс диссипации, локализации, концентрации напряжений по масштабным уровням. Как результат обсуждаемой зависимости имеет место изменение напряженно-деформированного состояния полученного цементного бетона при механическом его нагружении. Технологическое решение задачи состоит в выборе вида и дозировки наномодифицирующей добавки, в назначении длительности процесса твердения с учетом принятой температуры твердения цементного бетона;

задача 5 – повышение энергоэффективности процесса твердения бетонов при получении железобетонных изделий. Решение задачи базируется на комплексном системном использовании эффектов, получаемых при рассмотрении задач 1 – 4, состоящих в возможности снижения величины максимальной температуры тепло-влажностной обработки твердеющего бетона, сокращения продолжительности достижения необходимой степени гидратации цемента при твердении бетона, сокращения сроков твердения цементных бетонов до достижения регламентированных значений их прочности, повышения прочности бетонов на

единицу измерения степени гидратации цемента или единицу расхода цемента на м^3 бетона.

Для решения указанных задач в реальном производстве сформулированы предложения к технологическому регламенту наномодифицирования цементных бетонов комплексными нанодобавками (приложение «Д») и технологическая схема приготовления бетонной смеси (рис. 7.2) с условием того, что комплексный наномодификатор (КНД) синтезируется по предложенному нами способу (приложение «Г») в специальной установке (рис. 7.3), размещаемой в БСУ.

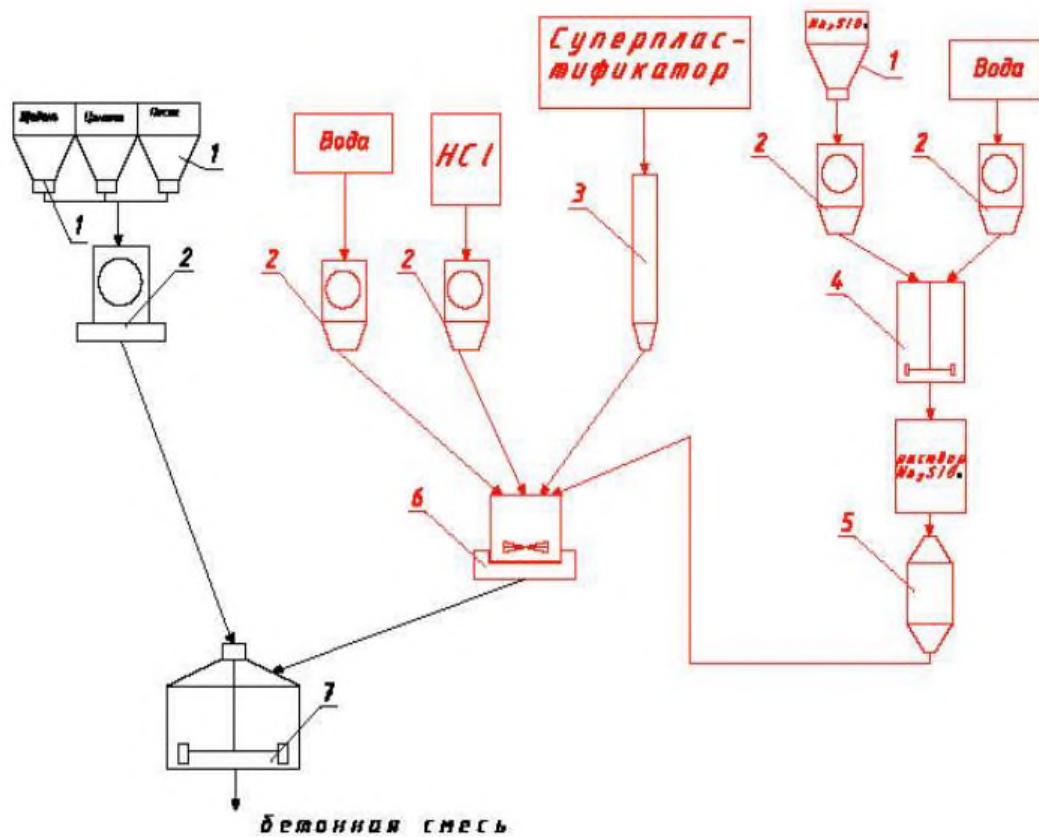
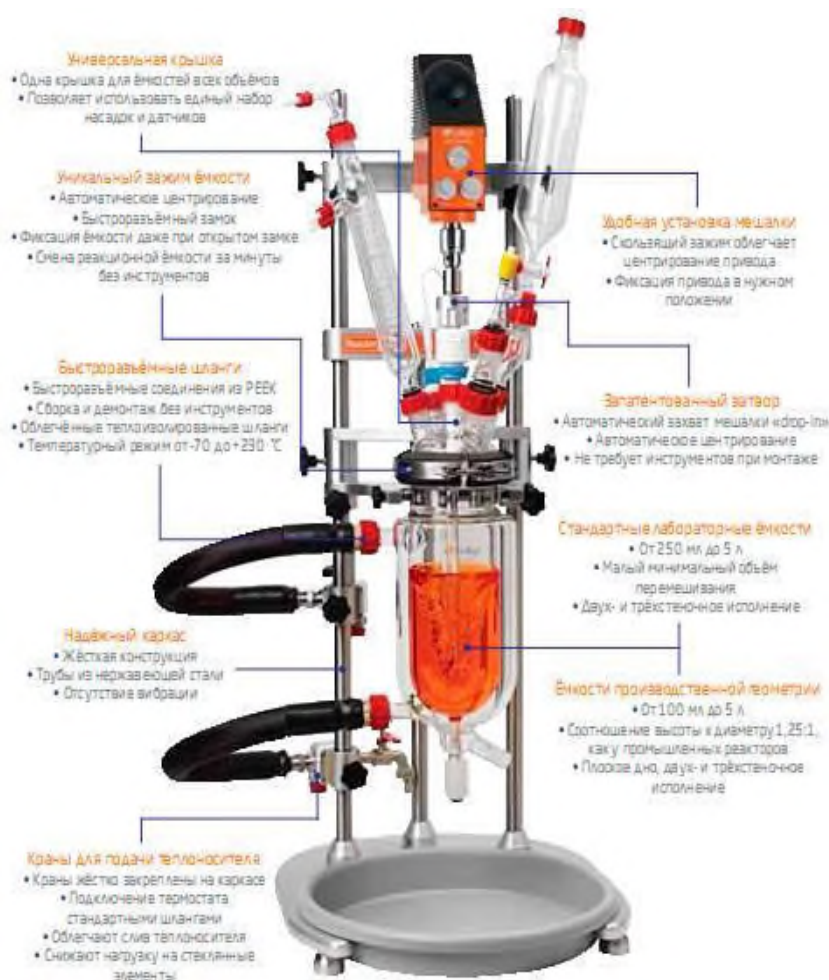


Рисунок 7.2 – Технологическая схема приготовления бетонной смеси, включающая схему способа синтеза комплексного наномодификатора КНД (способ синтеза выделен красным цветом). Обозначено: 1 – расходные бункера и емкость (щебня, песка, цемента, порошкового силикат натрия); 2 – весовые дозаторы указанных компонентов; 3 – дозатор для суперпластификатора; 4 – турбинная мешалка; 5 – дозатор капельный раствора силиката натрия; 6 – магнитная мешалка для получения комплексной нанодобавки КНД; 7 – бетоносмеситель.



Реактор Ready (Millab synthesis)

Комплектация

Штатив с тремя стойками
(1 – раствор силиката натрия;
2 – раствор соляной кислоты;
3 – раствор суперпластификатора),
зажимами и основанием.
Универсальная крышка для
всех реакционных ёмкостей.
Комбинированное
уплотнительное кольцо
крышки с покрытием FEP.
Центрирующее кольцо из
PTFE.
Затвор вала мешалки.
Гибкие шланги для подводки
теплоносителя.
Входной (нижний) вентиль со
сливным краном.
Выходной (верхний) вентиль с
воздушным клапаном.

Рисунок 7.3 – Реактор Ready (Millab synthesis) для аппаратного оформления процесса получения комплексной нанодобавки на основе SiO_2 .

Практическая реализация этих сформулированных предложений потребует большого объема экспериментальных исследований в реальном заводском производстве, которые в настоящее время разворачиваются на предприятии ООО «СовТехДом», входящем в состав АО «ДСК» г. Воронеж.

7.3. Основные положения технологии эффективного наномодифицирования структуры композитов с матрицами гидротермально-синтезного типа твердения.

С точки зрения эффективности наномодифицирования необходимо рассматривать следующие технологические факторы структурообразования силикатных систем [240]:

- фактор минералогического состава и состояния кремнезёмистого компонента $M_{\text{ПК}}$. Это – комплексный фактор, обусловленный видом сырьевого компонента, механическим воздействием на его частицы при измельчении сырьевой смеси истиранием, ударом и т.д., интенсивностью и продолжительностью измельчения, способом измельчения (при совместном или раздельном помоле компонентов), условиями измельчения (в присутствии жидкой фазы или без неё, в присутствии добавок или без них);

- фактор введения добавки – инициатора кристаллизации (кристаллической затравки). Эффективность затравки определяется её видом, удельной поверхностью добавки кристаллической затравки $S_{\text{КЗ}}$, массовой доли в сырьевой смеси $m_{\text{КЗ}}$ и в итоге количеством частиц в единице объёма системы твердения $n_{\text{КЗ}}$;

- фактор способа подготовки формовочной смеси, включающий параметры интенсивности перемешивания, определяющие равномерность размещения частиц вводимой добавки в объеме смеси;

- фактор влияния температуры и продолжительности автоклавной обработки на синтез цементирующих веществ. В данном случае важно подчеркнуть, что ускорение синтеза новообразований по мере повышения температуры может сопровождаться ростом удельных энергозатрат на единицу прочности получаемого материала и становиться всё более удорожающимся технологическим мероприятием.

Данные факторы относятся к «инструментам» арсенала «нано», с помощью которых можно изменять характеристики структуры на нанокomпозиционном уровне вследствие изменения минералогического состава гидросиликатов кальция в различные сроки развития системы роста. Совместное действие всех указанных факторов выражается в изменении кинетических характеристик синтезного твердения, количественных и качественных характеристик гидротермально-синтезной системы твердения.

Характеризуя сущность технологического процесса изготовления силикатного ячеистого бетона, необходимо иметь в виду следующие его элементы и отличительные признаки [219]:

- изготовление известково-песчаной смеси основывается на методе совместного помола исходных компонентов с сушкой песка тепловым, а при использовании высокоактивной извести физико-химическим методом;
- величина и кинетика тепловыделения известково-песчаной смеси регулируются частичной гидратацией извести в процессе физико-химической сушки песка;
- молотая известково-песчаная смесь подвергается гомогенизации;
- в сырьевой шихте принимается оптимальное по прочности соотношение щелочного и кислотного компонентов;
- гранулометрия кремнеземистого компонента назначается по условиям формирования квазиоднородной структуры материала межпорowych перегородок ячеистого бетона заданной средней плотности;
- в состав сырьевой шихты вводятся в минимально необходимом количестве минеральные добавки, позволяющие регулировать реологические свойства формовочной смеси и модифицировать цементирующее вещество;
- газообразователь при необходимости изменения размера макропор подвергается дополнительной диспергации для разрушения агрегатов частиц алюминиевой пудры и получения ячеистых пор минимального диаметра;
- приготовление раствора осуществляется в смесителях, обеспечивающих интенсивный турбулентный режим течения и передачу работы перемешивания, необходимой для достижения высокой однородности раствора за время, отведенное для его приготовления;
- путем варьирования В/Т-отношения и расхода газообразующей добавки ведется регулирование распределения микропор по размерам и объемного соотношения микро- и ячеистых пор в общем объеме перового пространства бетона;
- при формировании ячеистой пористости обеспечивается предельная (соответственно объему газовыделения) полнота вспучивания; внутренние напряжения от давления газа снимаются посредством виброожижения формуемой смеси при механических воздействиях на нее;

- температурные условия гидротермальной обработки назначаются максимуму эффективной энергии активации процесса синтеза цементирующего вещества, что отвечает условию минимизации энергозатрат на автоклавирование;
- продолжительность стадии изотермической выдержки для принятой температуры принимается по требованиям формирования цементирующего вещества в виде низкоосновных гидросиликатов кальция с соотношением $C - S - H$ (1) и тоберморита 11,3 А, морфологическим составом и степенью дисперсности, отвечающих условию обеспечения заданного уровня качества по совокупности свойств как на момент изготовления, так и с учетом стабильности показателей качества во времени.

Обеспечение требуемых параметров структуры цементирующего вещества для условий применения оптимальных составов сырьевой шихты (по дисперсности кремнеземистого компонента, соотношению щелочной и кислотной составляющих, содержанию добавок минеральных веществ) будет определяться выбором режимов гидротермального синтеза – температуры, скорости подвода тепла, продолжительности стадий автоклавной обработки. Такой выбор одновременно должен учитывать не только требования по качеству цементирующего вещества, но и требования по допустимой степени дефектности изделий. Выбор режимов должен соотноситься и с критериями продолжительности операции автоклавирования и ее энергоемкости.

Научные данные и накопленный опыт по проблемам автоклавной обработки газосиликатных изделий [48, 80, 116, 117, 130 – 132, 177 – 179, 181, 200, 208, 217 – 219, 225, 227, 251, 255, 260, 267, 269] позволяют обоснованно назначать рациональные режимы автоклавной обработки. В этой связи целесообразным представляется обсуждение ряда принципиальных моментов, важных для решения задачи выбора и назначении режимов автоклавирования газосиликата.

В реальных силикатных смесях достигаемое за счет повышения температуры (в диапазоне 151 – 203 °С при давлении 0,4-1,6 МПа) ускорение процесса синтеза становится по мере роста температуры изотермической выдержки все более энергоемким. Объясняется это тем, что с повышением

температуры скорость диффузии оказывается лимитирующим фактором, поскольку скорость собственно химического взаимодействия возрастет с повышением температуры быстрее, чем скорость диффузии; в итоге реакции переходят в область все более сильного диффузионного контроля.

Эффективность реализации энергии, затрачиваемой на создание дополнительной поверхности кремнеземистого компонента с целью ускорения процесса синтеза цементирующего вещества, с повышением температуры проведения процесса понижается. Причина этого состоит в усилении блокирования поверхности зерен кремнеземистого компонента новообразованиями по мере повышения его удельной поверхности и температуры автоклавной обработки, ускоряющих синтез первых порций новообразований, кристаллизующихся на зернах кремнеземистого компонента. Фактор блокирования ведет к росту лимитирующего влияния диффузионной составляющей гетерогенного процесса синтеза, и это может давать снижение величины температурного коэффициента скорости синтеза в 3 – 5 раз по отношению к предельно достижимым его значениям при оптимальных условиях. В результате тормозится накопление цементирующего вещества и его фазовые минералогические превращения.

Энергетические характеристики процесса зависят от скорости нагрева автоклавируемой смеси компонентов, что объясняется влиянием этого технологического фактора на качество синтезируемого цементирующего вещества и материала. Интенсификация нагрева в общем случае ускоряя синтез новообразований, сопровождается снижением их качества. Удельные энергозатраты на обеспечение единицы измерения качества (прочности) получаемого материала растут с повышением интенсивности нагрева. Управление скоростью повышения температуры на стадии нагрева обеспечивает возможности снижения удельных энергозатрат на 20 – 30 %.

Выбор скорости нагрева должен соотноситься с управлением процессами тепло- и массопереноса в массиве материала с условием получения изделий с минимальной дефектностью [219].

Сильно действующим на параметры кинетики синтеза цементирующего вещества технологическим фактором является, как уже указывалось, физико-химическая активация щелочного и кислотного компонентов при их совместном измельчении. На этапе накопления новообразований различие в скорости синтеза для способа отдельного и совместного помола компонентов может быть двух- и трехкратным, что оказывает влияние и на развитие этапа кристаллизации и фазовые превращения. В итоге необходимая продолжительность изотермической выдержки может отличаться на 2 – 3 часа.

При управлении процессом синтеза необходимо учитывать противоречивость и неоднозначность влияния технологических факторов на ускорение процесса, его энергетику, на качество получаемого материала как самостоятельных критериев эффективности этапа автоклавной обработки. Существует противоречие между ускорением процессов, сокращением его длительности, с одной стороны, и обеспечением качества материала, с другой.

Ускорение процесса синтеза может сопровождаться снижением качества цементирующего вещества и это является основой указанного противоречия. Критерий продолжительности процесса и критерий минимума удельной (в расчёте на единицу измерения качества материала) энергоёмкости процесса могут быть конкурирующими показателями эффективности технологии.

При выборе режимов автоклавной обработки необходимо опираться на "правило соответствия", суть которого состоит в том, что принимаемая температура изотермической выдержки, скорость подвода теплоты, длительность изотермической выдержки должны находиться в соответствии с качеством исходного сырья, составом смеси, дисперсностью кремнеземистого компонента, величиной В/Т, характеристиками запариваемого сырца и др. Технологическими структурообразующими факторами. Изменение реальных условий автоклавной обработки по отношению к регламентированным для "стандартных" значений технологических параметров должно учитываться введением так называемых "эквивалентных" значений продолжительности стадий. Для определения "эквивалентных" значений используется система коэффициентов перехода,

связанных с конкретными технологическими факторами. В разработанном технологическом регламенте во всех необходимых случаях предусмотрена "коррекция" режимов автоклавной обработки на основе правила соответствия (по разработкам В.А. Попова [217]).

В выполненной нами работе проводили исследование рентгенофазового анализа и физико-механических характеристик газосиликатных блоков полученных при стандартном режиме автоклавной обработке и измененном (скорректированном) режиме автоклавной обработке, с учетом нанотехнологических принципов (график проведения стандартного и измененного режима автоклавной обработки гидротермально-синтезных систем твердения приведены в главе 4 на рисунках 4.3 и 4.4).

Результаты рентгенофазового анализа полученных при данных видах автоклавной обработки образцов приведены на рисунках 7.4 и 7.5.

Количественная обработка полученных рентгенограмм с использованием компьютерной программы PDWin 4.0 представлена в таблице 7.4.

Таблица 7.4 – Результаты рентгенофазового анализа образцов газосиликатных блоков, полученных при стандартном и измененном режиме автоклавной обработки

Название и химический состав фазы	Содержание фазы в образце, %	
	Стандартный режим (p = 11,5 атм)	Измененный режим (p = 10,5 атм)
Quartz (SiO ₂)	40,51	42,35
Tobermorite (4CaO · 5SiO ₂ · 5H ₂ O)	41,52	38,22
Anhydrite (CaSO ₄)	4,11	7,31
Bassanite (CaSO ₄ · 0.5H ₂ O)	3,71	3,17
Katoite (Ca ₃ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₈)	6,53	5,84
Calcite (CaCO ₃)	3,70	3,11

Результаты рентгенофазового анализа, показывают, что уменьшение содержания тоберморитовой фазы в образцах с измененным режимом автоклавной обработки составляет не более 3 %. Расхождения по фазовому составу (с эталонным образцом, полученным при стандартной автоклавной обработке)

незначительны, поэтому на прочностные и другие технические характеристики это не может оказать существенного влияния.

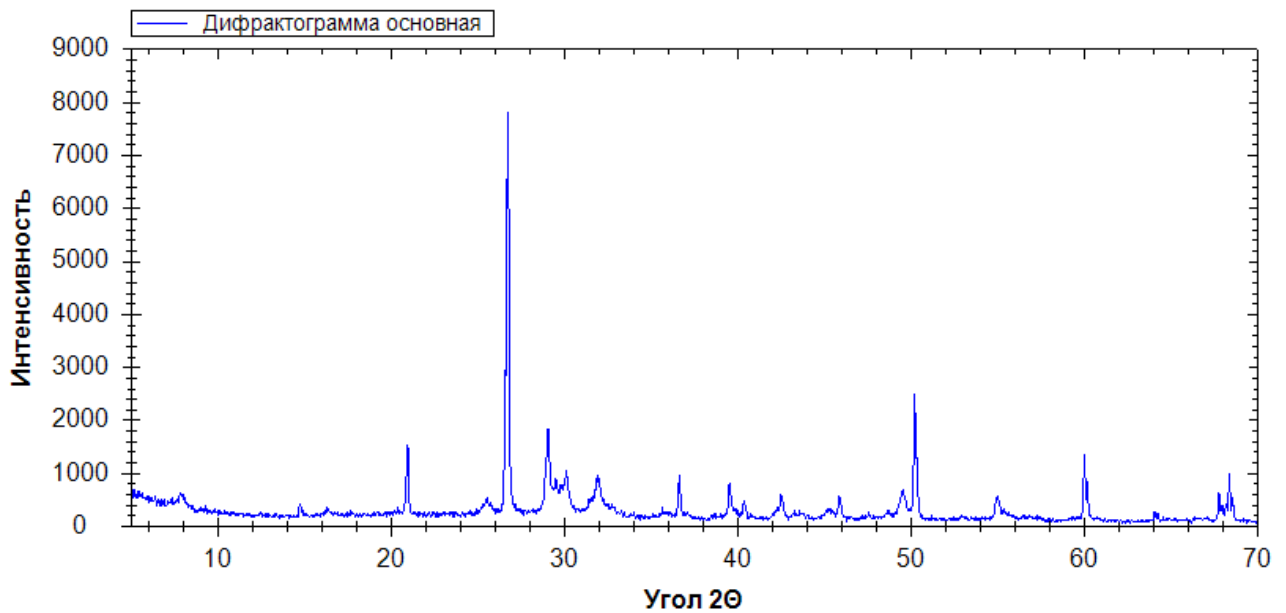


Рисунок 7.4 – Рентгенограмма образца газосиликатного блока, полученного по стандартному режиму автоклавной обработки (11,5 атм).

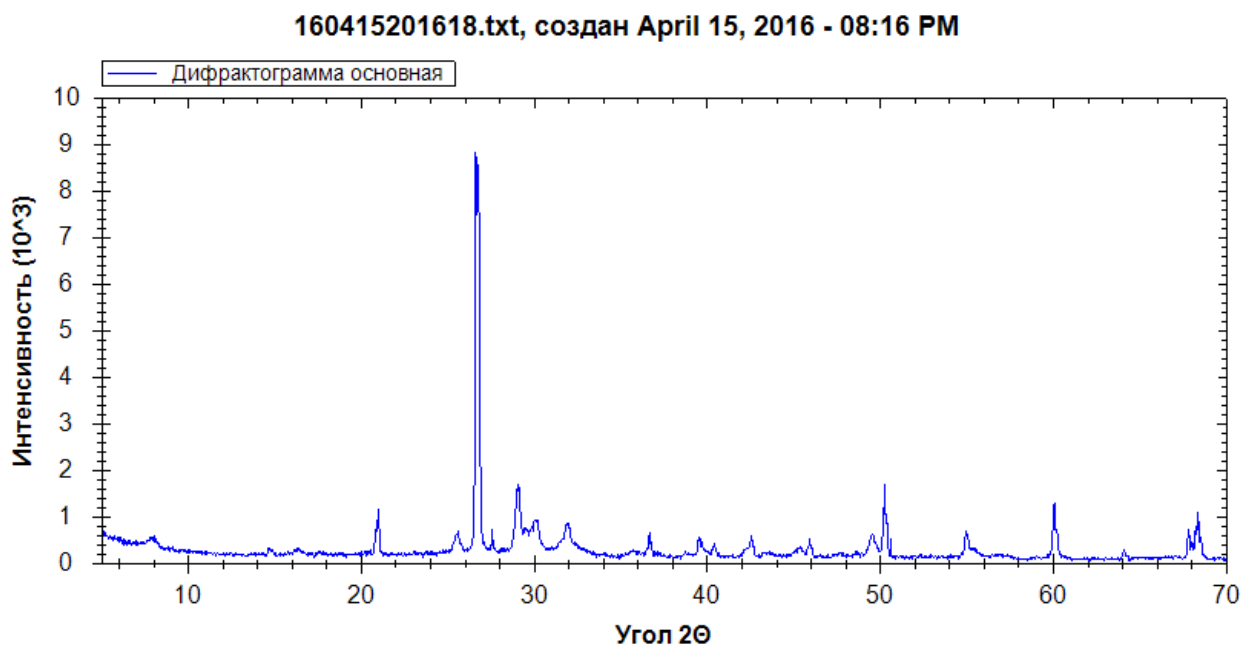


Рисунок 7.5 – Рентгенограмма образца газосиликатного блока, полученного по измененному режиму автоклавной обработки (10,5 атм).

Акт испытаний готовой продукции (газосиликатных блоков) при стандартном и измененном режиме автоклавной обработки представлены на рисунках 7.6 и 7.7.

**Акт
испытаний готовой продукции.**

Дата испытаний	19.03.16
Прочность на сжатие, ρ МПа	4,38
Плотность, $\rho_{см3}$	493
Размер	300
№ партии	209714
Марка по плотности	D 500

№ образца	В	С	Н
Длина, мм	99,8	99,8	99,9
Ширина, мм	99,3	99,6	99,6
Высота, мм	100,6	99,7	99,7
Объем, см ³	997	997	992
Масса сухого образца, г	518,5	487	463
Плотность, $\rho_{см3}$	520	491	467
Прочность на сжатие, ρ МПа	5,48	4,60	3,76

Соответствует

классу прочности В-2,5

Подпись лаборанта



**Акт
испытаний готовой продукции.**

*Городицкий Игорь,
инженер-технолог*

Дата испытаний	19.03.16
Прочность на сжатие, ρ МПа	4,34
Плотность, $\rho_{см3}$	504
Размер	300
№ партии	209714
Марка по плотности	D 500

№ образца	В	С	Н
Длина, мм	99,4	100,2	100,2
Ширина, мм	99,6	99,6	99,2
Высота, мм	99,6	100,1	100,1
Объем, см ³	986	999	995
Масса сухого образца, г	477	506,2	525,1
Плотность, $\rho_{см3}$	477,7	506,7	527,7
Прочность на сжатие, ρ МПа	3,54	4,66	5,50

Соответствует

классу прочности В-2,5

Подпись лаборанта



Рисунок 7.6 – акт испытаний готовой продукции (газосиликатных блоков) при стандартном режиме автоклавной обработки

АКТ
испытаний готовой продукции.

Дата испытаний	19.03.16
Прочность на сжатие, σ МПа	4,02
Плотность, ρ г/см ³	492
Размер	300
№ партии	209715
Марка по плотности	D 500

№ образца	B	C	H
Длина, мм	99,7	99,7	99,7
Ширина, мм	99,5	99,5	99,7
Высота, мм	99,9	99,7	99,6
Объем, см ³	991	989	990
Масса сухого образца, г	535,3	487,9	489,4
Плотность, ρ г/см ³	540	493	444
Прочность на сжатие, σ МПа	5,41	4,02	3,27

Соответствует

классу прочности В-2, 5

Подпись лаборанта

АКТ
испытаний готовой продукции.

Иванов
Иванов Иван Иванович,
инженер по качеству

Дата испытаний	19.03.16
Прочность на сжатие, σ МПа	4,64
Плотность, ρ г/см ³	494
Размер	300
№ партии	209715
Марка по плотности	D 500

№ образца	B	C	H
Длина, мм	99,7	99,8	99,7
Ширина, мм	99,3	99,3	99,3
Высота, мм	100,1	99,8	99,7
Объем, см ³	991	989	987
Масса сухого образца, г	521,6	484,5	467,7
Плотность, ρ г/см ³	526,3	489,7	467,2
Прочность на сжатие, σ МПа	5,65	4,83	4,19

Соответствует

классу прочности В-3,0

Подпись лаборанта

Рисунок 7.7 – акт испытаний готовой продукции (газосиликатных блоков) при измененном режиме автоклавной обработки

По результатам выполнения экспериментальных исследований в заводских условиях предприятия ООО «Лискинский газосиликат» АО «ДСК» г. Воронеж сделан вывод о том, что применяемый в технологии режим автоклавной обработки требует корректировки, а конкретно, снижения давления автоклавной обработки и уменьшения продолжительности автоклавирования. В соответствии с этим в приложениях «Е» и «Ж» представлены разработанные нами предложения к технологическому регламенту наномодифицирования структуры газосиликатных блоков и акты опытно-промышленных испытаний по технологии наномодифицирования структуры газосиликата.

7.4. Основные положения технологии получения наноструктурированных термально-синтезных систем твердения для функциональной керамики специального назначения

Отметим три основных направления достижения эффективности нанотехнологических приемов при получении термально-синтезных наноструктурных систем твердения для керамики:

1) создание мелкокристаллической структуры в спеченной керамике (размер зерен доли мкм, вплоть до наноуровня). В результате достигается резкое увеличение прочности и стойкости к зарождению трещины при механических и термических нагрузках [159]. Это направление связано как с созданием и применением новых нанотехнологий получения ультрадисперсных порошков (золь-гель процессы, криохимия, плазмохимия и др.), так и с управлением процессами спекания при сохранении исходной морфологии зерен;

2) использование принципа мартенситного упрочнения для керамики, основанного на управлении полиморфных превращений при спекании;

3) использование принципов формирования композиционных систем, в частности, создание слоистых структур, введение в структуру керамики армирующих элементов (волокон, дисперсных упрочнителей), блокирующих развитие трещин.

Подчеркнем, что процесс получения наноразмерной фазы может быть: 1) специальной стадией структурообразования нанокерамических материалов; 2) стадией совмещенной со спеканием. В первом случае, получение нанокерамических материалов заключается в сохранении состояния наноразмерных кристаллов в керамике, при использовании исходных прекурсоров (нанопорошков). При этом перспективны следующие нанотехнологические приемы: горячее прессование, горячее изостатическое прессование, сверхбыстрое спекание и их комбинация, эффективным является и использование высокочастотного (микроволнового) нагрева [20]. Во втором случае, получение нанокристаллов в керамическом материале происходит при термообработке неустойчивых твердофазных систем (например, твердых растворов, химических соединений), которые распадаются с выделением наноразмерной фазы новообразований. Температурный режим обжига должен регулироваться так, чтобы обеспечить выделение неустойчивой фазы и не допустить увеличения её структурных элементов за пределы наноразмеров. Важным является то, что ускорение процессов спекания наблюдается при повышенной дефектности кристаллической решетки исходных порошков (прекурсоров). Такое состояние повышенной дефектности может достигаться путем модифицирования исходной системы, т.е. введением небольшого количества добавок, образующих с основным прекурсором твердый раствор.

В нашей работе, связанной с проблемой нанокерамики на основе ZrO_2 , использовалось гибридное решение, состоящее в сочетании золь-гель метода и метода гидротермального синтеза с целью получения нанокристаллов прекурсоров (с образованием твердых растворов в системе $ZrO_2 - In_2O_3$). При последующем термальном синтезе из прекурсоров формировали структуру нанокерамики. Схематично основные этапы наноструктурирования в системах термально-синтезного твердения при получении керамики (на примере системы $ZrO_2 - In_2O_3$) представлены на рисунке 7.8.

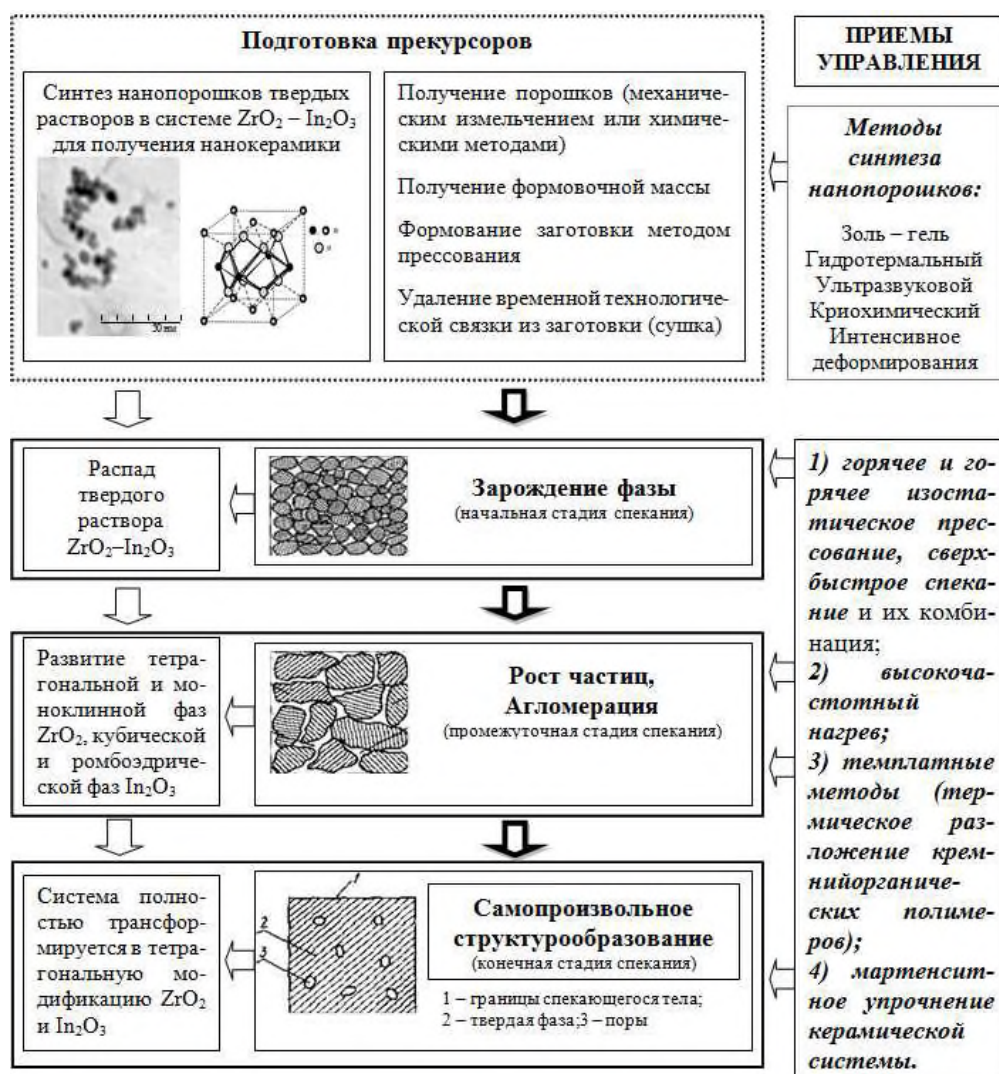


Рисунок 7.8 – Схема основных этапов наноструктурирования в системах термально-синтезного твердения при получении керамики (на примере системы $ZrO_2 - In_2O_3$) [20]

На первом этапе получали однородный, ультрадисперсный прекурсор гидроксидов циркония и индия золь-гель методом (с содержанием 10 мол.% $In_2O_3 - 90$ мол.% ZrO_2). Показано, что этот метод обеспечивает высокую гомогенность распределения оксида индия в системе и позволяет получать порошки с пониженной степенью агломерации. На втором этапе в гидротермальных условиях ($T = 400$ °С, $p = 70$ МПа, $\tau = 1$ ч) из прекурсоров гидроксидов индия и циркония получены наноразмерные кристаллы (~ 10 нм) твердых растворов на основе диоксида циркония преимущественно кубической модификации. Установлено, что In_2O_3 выступает в качестве стабилизатора высокотемпературной

кубической модификации диоксида циркония. *На третьем этапе* спеканием нанокристаллических порошков состава 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2 получены нанокерамические композиции с размером зерна 800 ± 50 нм. Определен оптимальный режим спекания ($T=1250^\circ\text{C}$, $\tau=3$ ч), при котором образцы имеют оптимальную величину линейной усадки $\sim 18 - 19$ % и наименьшую пористость в пределах каждого из составов (3.46 % и 0.54 %, соответственно).

Таким образом, наноструктурирование в системах термально-синтезного твердения можно представить в виде двух взаимосвязанных технологических этапов: *нанотехнологии синтеза прекурсоров* в которых реализуется принцип «снизу – вверх» и *технологии наноструктурирования термально-синтезных систем* с обретением твердого состояния при термическом воздействии, в которых реализуется принцип «сверху – вниз». Рассмотренные нанокерамические композиции на основе диоксида циркония, полученные с учетом этих двух технологий, обладают высокими прочностными характеристиками: значениями микротвердости (в диапазоне от 70 до 170 кПа), трещиностойкости (более $25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и прочности при сжатии (700 – 900 МПа), что связано с природой вводимого компонента (In_2O_3) и его оптимальным количеством в составе керамической композиции [27]. Эволюционная модель обретения твердого состояния, предложенная в этой работе для термально-синтезных систем твердения может являться инструментом для моделирования аналогичных процессов наноструктурирования в современной строительной керамике.

В приложении «3» сформулированы предложения к технологическому регламенту синтеза функциональной нанокерамики на основе ZrO_2 .

7.5. Технико-экономическая оценка эффективности технологий наномодифицирования структур строительных композитов

Для оценки технико-экономической эффективности производства наномодифицированных строительных композитов требуется обозначить методические подходы к оценке возможных эффектов в результате применения нанодобавок. Изначально необходимо отметить, что применение нанодобавок

будет оказывать влияние на себестоимость строительных изделий и конструкций, и, прежде всего, изменения произойдут в величине материальных затрат.

К ожидаемым технико-экономическим эффектам следует отнести:

- 1) изменение состава бетона в направлении сокращения расхода цемента;
- 2) снижение коэффициента изменчивости бетона, обуславливающее уменьшение расхода цемента;
- 3) сокращение сроков твердения способствующее снижению затрат на теплоноситель.

Расчет технико-экономического эффекта по всем трем позициям, отражающим изменения в материальных затратах, следует осуществлять по общей схеме:

$$\Delta S_M = \sum_{i=1}^n \Delta V_i \cdot C_i, \quad (7.5)$$

где n – количество видов материальных ресурсов, по расходам которых произошли изменения в результате применения нанодобавок;

ΔV_i – изменение расхода ресурса i -того вида, нат. ед.;

C_i – цена ресурса i -того вида, р./нат. ед.

В случае, если применение нанодобавок потребует дополнительных капиталовложений, то изменения произойдут и в размере амортизационных отчислений в сторону их увеличения:

$$\Delta S_a = \frac{\overline{\Delta O\Phi} \cdot H_a}{100 \cdot Q} \quad (7.6)$$

где $\overline{\Delta O\Phi}$ – стоимость дополнительных основных фондов (например, дозаторов нанодобавок, складских помещений), р.;

H_a – норма амортизации, %;

Q – годовой объем производства наномодифицированных строительных изделий и конструкций, нат. ед.

Таким образом, годовая экономия предприятия в результате применения нанодобавок составит

$$\mathcal{E}_{\text{год}} = (\Delta S_M - \Delta S_a) \cdot Q \quad (7.7)$$

В настоящее время возрастает актуальность задачи эффективной оценки конкурентоспособности различных химических добавок. Решение этой задачи рассмотрено в работе [3], в которой предложена и доказана эффективность методики оценки конкурентоспособности строительных материалов, изделий и конструкций разных производителей. Эта методика основана на сопоставлении потребительских свойств продуктов-конкурентов и их относительной цены.

В диссертационной работе данная методика использована для оценки эффективности различных химических добавок при их применении в заводских условиях и в монолитном строительстве. Проведена оценка конкурентоспособности добавок разных производителей, действующих на отечественном рынке: Basf (Германия) – MasterGlenium 115, Master Glenium 116 Master X-Seed 100; Sika (Швейцария) – Sika[®]ViscoCrete[®]-5 New, Sika[®]Visco Crete[®]-1030, Sika Retarder; «Предприятие Мастер Бетон» (Россия) – МБ-01; наномодификаторы на основе SiO₂ и на основе УНТ (используемые в данной работе в кинетических исследованиях).

Согласно методике, представленной в работах И.И. Акуловой [3], оценку конкурентоспособности химических добавок осуществляли в три этапа.

Этап 1. Выделение перечня эффектов влияния добавок на свойства бетона, оценка их значимости для потребителя. При этом для добавок, применяемых в заводских условиях и в монолитном строительстве, оценивался разный перечень свойств, а также учитывалось количество эффектов влияния на бетон.

Для добавок, применяемых в заводских условиях выбор потребительских свойств для экспертной оценки обусловлен интересами предприятий. В результате экспертной оценки выбраны следующие показатели потребительских свойств добавок: повышение прочности в проектном возрасте, повышение отпускной прочности, сокращение времени тепловой обработки, снижение температуры тепловой обработки, повышение морозостойкости, повышение водонепроницаемости, однородность, удобоукладываемость, расход добавки, многофункциональность действия для ЖБИ заводского производства.

Для монолитного строительства экспертными оценками были выбраны следующие показатели потребительских свойств: повышение прочности в проектном возрасте, повышение распалубочной прочности, сокращение времени набора проектной прочности, сокращение времени набора распалубкой прочности, повышение морозостойкости, повышение водонепроницаемости, увеличение времени сохраняемости свойств, повышение удобоукладываемости, расход добавки, многофункциональность действия.

Относительно экономических свойств особенно необходимо подчеркнуть, что для одного и того же вида добавок, выпускаемых разными производителями, обоснованным, по нашему мнению, является использование только показателя отпускной цены, умноженной на расход добавки на 1 м³ бетона (C_i^{PO}). Иными словами, оценку значимости следует производить только по группе показателей потребительских свойств. В этой процедуре использовался метод экспертных оценок, реализуемый на основе анкетирования.

Расчет коэффициентов весомости свойств проводился исходя из условия.

$$\sum_{i=1}^n M_{ni} = 1, \quad (7.8)$$

где n – количество потребительских свойств; M_{ni} – значение коэффициента весомости i -го потребительского свойства. Соблюдение равенства (7.8) обеспечивает сопоставимость проводимых расчетов вне зависимости от количества рассматриваемых свойств.

Этап 2. Расчет единичного показателя конкурентоспособности по каждому свойству и продукту. Изначально осуществлен переход от свойств к соответствующим показателям и выбрана база сравнения. В качестве базы сравнения принята абстрактная добавка с наилучшими значениями показателей из всех продуктов разных производителей, который в последующих расчетах выступает в качестве продукта-эталона.

Для каждого продукта j -го производителя по всем показателям рассчитывается единичный показатель конкурентоспособности k_{ij} по соотношениям:

$$k_{ij} = \frac{P_{ij}}{P_i^{\text{эТ}}}, \quad (7.9)$$

$$k_{ij} = \frac{P_i^{\text{эТ}}}{P_{ij}}, \quad (7.10)$$

где – значение i -го показателя продукта-эталона, а – значение i -го показателя продукта j -того производителя. Соотношение (7.9) применяется для случая, когда увеличение значения показателя отражается на повышении качества продукта; соотношение (7.10) – для случая, когда качество продукта улучшается при уменьшении значения показателя.

Этап 3. Расчет индексов и относительных показателей конкурентоспособности продуктов-конкурентов.

Для определения индекса конкурентоспособности Q_{oj} , характеризующего качество продукта, используется схема:

$$Q_{nj} = \sum_{i=1}^n k_{ij}^n \cdot M_{ni}, \quad (7.11)$$

где – индекс конкурентоспособности по потребительским свойствам; – единичный показатель конкурентоспособности i -го потребительского свойства продукта j -го производителя.

В заключение для каждого продукта разных производителей рассчитывается относительный показатель конкурентоспособности (Π_{kj}):

$$\Pi_{kj} = \frac{Q_{oj}}{\Pi_i^{PO}} \quad (7.12)$$

где Π_i^{PO} – относительный показатель отпускной цены продукта на 1 м^3 бетона j -того производителя.

Очевидно, что чем ближе значение к единице, тем более конкурентоспособным является продукт конкретного производителя на рынке.

Результаты расчетов представлены в таблицах 7.5 и 7.6, а также сравнение добавок с эталоном представлено в виде лепестковых диаграмм (рисунки 7.9 – 7.12).

Таблица 7.5 - Результаты оценки конкурентоспособности химических добавок в заводском производстве

Эффект влияния добавки / Единичный показатель качества (kij) по свойствам	Значение показателей продуктов							
	Химические добавки				Органо- минеральная добавка	Наномодификаторы		Эталон
	Суперпластификаторы (органические добавки)			МБ 01		на основе SiO ₂	на основе УНТ	
	MasterGlenium 115	Sika [®] Visco Crete [®] 5 New	Master X-Seed 100					
Повышение прочности в проектном возрасте	0,35	0.35	0.35	1	1	1	1	
Повышение отпускной прочности	0.35	0.35	0.35	1	1	1	1	
Сокращение времени тепловой обработки	0.75	0	0.75	0	1	0	1	
Снижение температуры тепловой обработки	0	0	1	0	0	0	1	
Повышение морозостойкости	0	0	0	0.11	0	0.18	1	
Повышение водонепроницаемости	0	0	0	0.8	0	0	1	
Однородность	1	0	0	0	0	0	1	
Удобоукладываемость	1	1	0	1	1	1	1	
Расход добавки	0,005	0,016	0,003	0,043	1	1	1	
Многофункциональность действия	0,66	0,44	0,55	0,66	0,55	0,55	1	
Относительная цена C_i^{PO}	2,9	1	4,3	3,4	5,7	8,3	1	
Индекс конкурентоспособности Q_m	0,87	0,39	0,41	0,77	0,89	0,83	1	
Относительный показатель конкурентоспособности (Π_{kj})	0,30	0,39	0,10	0,23	0,16	0,10	1	

Таблица 7.6 – Результаты оценки конкурентоспособности химических добавок в монолитном строительстве

Эффект влияния добавки / Единичный показатель качества (k_{ij}) по свойствам	Значение показателей продуктов-конкурентов							
	Химические добавки				Органо- минеральная добавка	Наномодификаторы		Эталон
	Суперпластификаторы (органические добавки)			МБ 01		на основе SiO ₂	на основе УНТ	
	Master Glenium 116	Sika [®] Visco Crete [®] -1030	Sika Retarder					
Повышение прочности в проектном возрасте	0.30	0.50	0	1	1	1	1	
Повышение распалубочной прочности	0.65	0.75	0.55	1	0.82	0.72	1	
Сокращение времени набора проектной прочности	0.18	0.21	0	0	1	0	1	
Сокращение времени набора распалубочной прочности	0	0	0	0	1	0.40	1	
Повышение морозостойкости	0	0	0	0.10	0	0.17	1	
Повышение водонепроницаемости	0	0	0	1	1	0	1	
Увеличение времени сохраняемости свойств	1	1	1	0	0	0	1	
Повышение удобоукладываемости	1	1	0	1	0	0	1	
Расход добавки	0,005	0,008	0.005	0.0008	0,04	1	1	
Многофункциональность действия	0.83	1	0.33	0.83	0.83	0.66	1	
Относительная цена C_i^{PO}	1	1,41	1,33	1,45	2,44	2,98	1	
Индекс конкурентоспособности Q_m	0,94	0,93	0,45	0,93	0,93	0,58	1	
Относительный показатель конкурентоспособности (Π_{kj})	0,94	0,66	0,34	0,64	0,38	0,19	1	

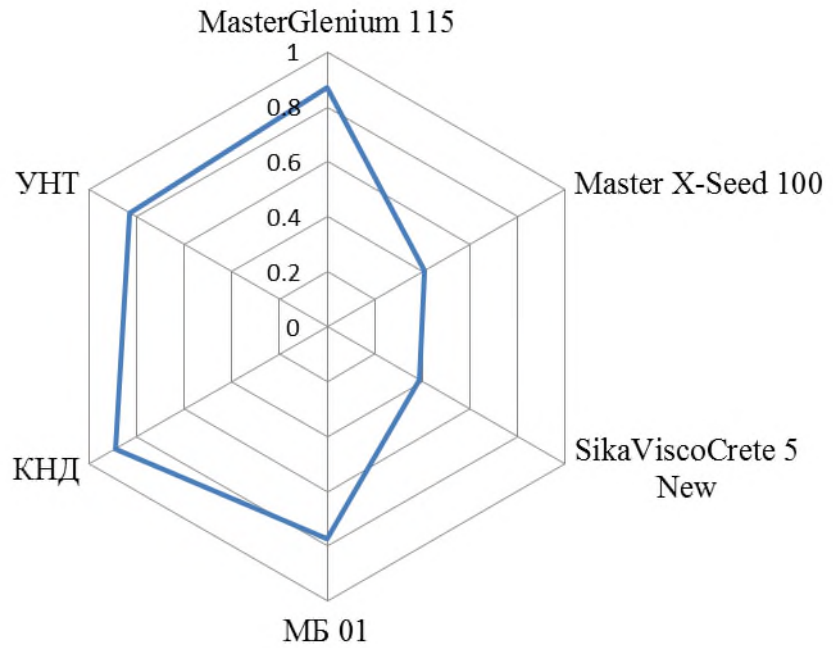


Рисунок 7.9 – Диаграмма сравнения индекса конкурентоспособности Q_m химических добавок и наномодификаторов для заводского производства

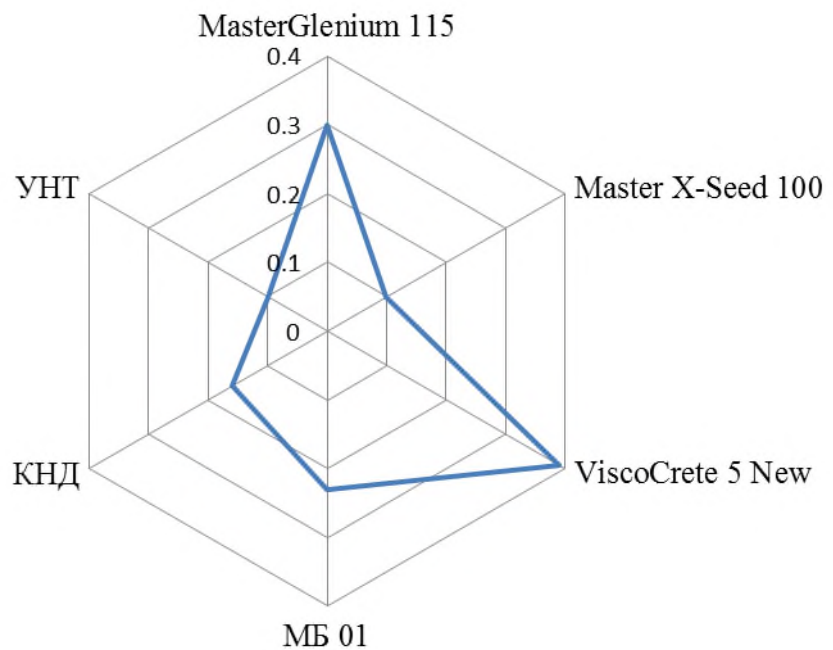


Рисунок 7.10 – Диаграмма сравнения относительного показателя конкурентоспособности P_{kj} химических добавок и наномодификаторов для заводского производства

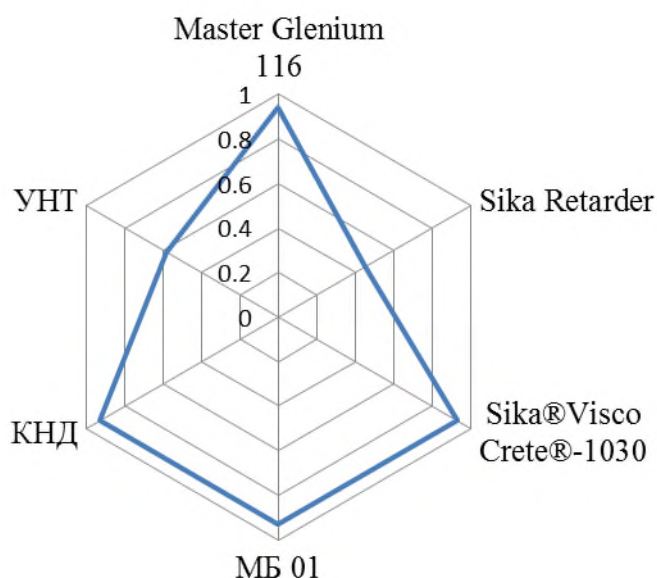


Рисунок 7.11 – Диаграмма сравнения индекса конкурентоспособности Q_m химических добавок и наномодификаторов для монолитного строительства

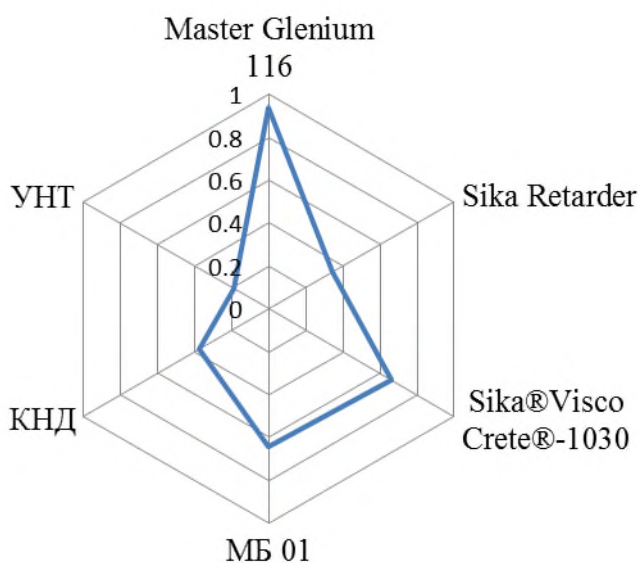


Рисунок 7.12 – Диаграмма сравнения относительного показателя конкурентоспособности P_{kj} химических добавок и наномодификаторов для монолитного строительства

В результате сравнения добавок выявлено, что по индексу конкурентоспособности все рассмотренные модификаторы нового поколения (модификатор «Предприятие Мастер Бетон» МБ-01, наномодификаторы на основе

SiO₂ и на основе УНТ) обладают преимуществом по сравнению с традиционными химическими добавками. Это обусловлено тем, что эффект их влияния затрагивает большее количество потребительских свойств. При этом самым высоким индексом конкурентоспособности для заводского производства обладают наномодификаторы на основе SiO₂ и УНТ, для монолитного строительства – наномодификатор на основе SiO₂, добавка МБ-01.

Однако, в настоящее время высокий потенциал конкурентоспособности модификаторов нового поколения не может быть реализован из-за их высокой цены по сравнению с традиционными химическими добавками.

Для оценки технико-экономической эффективности производства блоков из наномодифицированного газосиликата, следует рассчитать экономию затрат при автоклавировании, которая будет получена на предприятии при корректировке технологического регламента получения газосиликатных материалов на основе нанотехнологического подхода.

В соответствии с технологическим регламентом реализуется автоклавная обработка по режиму: давление пара составляет 11,5 атм, удельный расход пара на автоклавирование материала составляет 150 кг/м³. При изменении режимов автоклавирования принимается давление пара равное 10,5 атм, удельный расход пара при этом составит 137,5 кг/м³. В соответствии с данными [153] плотность пара при 11,5 атм. составляет 5,756 кг/м³, а при 10,5 атм – 5,277 кг/м³.

Таким образом, если на данном предприятии себестоимость пара составляет 855 руб за тонну, то для новых режимов автоклавирования новая себестоимость пара составит 781 руб за тонну. При этом цена пара в расчете на 1 м³ газосиликата при старом режиме составит 128,25 руб, а при скорректированном режиме 107,39 руб. Таким образом, экономия средств составит 20,86 руб за 1 м³ пара.

При годовом объеме производства предприятия 216000 м³ газосиликатных блоков можно рассчитать экономию средств затрачиваемых на пар при корректировке режимов автоклавирования она составит 4,5 млн руб в год.

7.6. Реализация результатов диссертационных исследований в дидактических разработках образовательных программ подготовки и повышения квалификации инженерных кадров

Результаты диссертационных исследований соискателя внедрены в учебный процесс Воронежского государственного технического университета (приложение «И»):

- **для бакалавров направления 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»** при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплинам «Структурная химия», «Химия твердого тела», «Физикохимия дисперсных систем и наноматериалов», «Современные методы синтеза твердофазных материалов», «Химия обжиговых и тугоплавких материалов», «Химия и физика систем твердения материалов»; при подготовке выпускных квалификационных работ;
- **для бакалавров направления 18.03.01 «Химическая технология»** при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплине «Основы нанотехнологий»;
- **для магистрантов направления 08.04.01 «Строительство», программы «Ресурсосбережение и экология строительных материалов, изделий и конструкций»** при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплине «Управление структурой и свойствами строительных материалов»;
- **для магистрантов направления 08.04.01 «Строительство», программы «Технология строительных изделий и конструкций»** при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплинам «Научные основы создания высококачественных материалов», «Нанотехнологии в строительном материаловедении»;
- **для аспирантов направления подготовки 08.06.01 «Техника и технологии строительства», направленности 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»** при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплинам «Структурная химия», «Химия твердого тела».

Основные теоретические и экспериментальные результаты исследований по проблеме концепций и оснований технологии наномодифицирования структур строительных композитов, а также сформированная в данной работе база знаний использована для разработки и реализации образовательной программы повышения квалификации в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии.

Впервые разработана и реализована образовательная программа повышения квалификации специалистов предприятий строительной индустрии в актуальной области нанотехнологий строительных композитов. Инициатором необходимости создания данной программы явилось ОАО «ДСК» г. Воронеж (договор о сотрудничестве приведен в приложении К. 1), а её заказчиком выступил Фонд инфраструктурных и образовательных программ (ФИОП) РОСНАНО. Контрактом на выполнение являлся договор № 1/2015-ФИОП. Сроки разработки и реализации программы: 03 апреля 2015 г. – 01 марта 2016 г. Исполнение заказа принял на себя образовательный творческий академический центр «Архстройнаука» Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Данная образовательная программа была подготовлена и реализована следующим коллективом авторов: д.т.н., академик РААСН Е.М. Чернышов, к.х.н. О.В. Артамонова, д.т.н. Д.Н. Коротких, к.т.н. А.И. Макеев, д.т.н. Г.С. Славчева, к.т.н. Н.Д. Потамошнева, к.т.н. В.А. Попов, д.э.н. И.И. Акулова, к.т.н. А.А. Бедарев.

Образовательная программа разработана на основе проведенного анализа квалификационных дефицитов специалистов предприятий строительной индустрии ОАО «ДСК» и принятых целей формирования у них новых профессиональных компетенций (таблица 7.7), обеспечивающих решение инновационных задач повышения эффективности производства.

Участниками анкетирования выступали руководители высшего звена: генеральный директор, зам. генерального директора по промышленному

производству; ключевые специалисты каждого из направлений деятельности: начальники цехов, начальник центральной лаборатории, главные технологи производств, технологи производственных линий и участков.

Таблица 7.7 – Актуализированные профессиональные компетенции

Обозначение	Содержание компетенции
ПК 1	Разрабатывать предложения по модернизации технологического процесса изготовления строительных изделий путем наномодифицирования их структуры
ПК 2	Осуществлять диагностику структуры и свойств наномодифицированных строительных материалов.
ПК 3	Осуществлять контроль и корректировать параметры технологического процесса изготовления строительных конструкций на основе наномодифицированных конструкционных бетонов
ПК 4	Осуществлять контроль и корректировать параметры технологических операций изготовления строительных изделий из наномодифицированного конструкционно-теплоизоляционного автоклавного бетона

На основании результатов анкетирования сотрудников были установлены квалификационные дефициты знаний и умений (таблица 7.8) и сформулированы образовательные результаты программы (таблица 7.9), а также сформированы две целевые группы (ЦГ) слушателей из специалистов ОАО «ДСК».

Разработанная образовательная программа повышения квалификации в объеме 120 ч теоретических занятий и 180 ч практических работ (таблица 7.10) ориентирована на целевые группы слушателей 6-7-ого уровней квалификации (отчеты о разработке программы приведены в приложении «К 2 – 5»).

Две группы слушателей (приказ о зачислении слушателей представлен в приложении «К 3»):

ЦГ-1 – Инженеры-технологи конструкционных строительных материалов: производство сборных и монолитных конструкций для жилищного строительства на основе наномодифицированных цементных композитов плотной структуры.

Таблица 7.8 – Квалификационные дефициты знаний и умений

Умения	Знания
Выполнять расчет параметров структуры наномодифицированных строительных материалов исходя из их назначения в конструкции	Основные определения и понятия о наносистемах и наноматериалах
	Закономерные связи свойств наномодифицированных строительных материалов с параметрами их макро- и микроструктуры
Разрабатывать технологические схемы производства наномодифицированных строительных материалов	Физико-химические концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных материалов
Назначать, измерять и контролировать параметры технологического процесса изготовления наномодифицированных конструкционных цементных бетонов	Специфика процессов структурообразования цементных бетонов в присутствии наномодификаторов
	Методы оценки реологических характеристик высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонных смесей
Рассчитывать составы цементных конструкционных бетонов наномодифицированной структуры	Особенности расчета состава бетонной смеси с наномодификатором
Назначать, измерять и контролировать параметры технологического процесса изготовления наномодифицированных автоклавных ячеистых бетонов	Сущность процессов гидротермального синтеза структур автоклавных ячеистых бетонов в присутствии наномодификаторов
Рассчитывать составы сырьевой смеси автоклавных ячеистых бетонов наномодифицированной структуры	Особенности расчета состава сырьевой смеси с наномодификатором
Рассчитывать и оптимизировать ресурсопотребление в технологии ячеистых бетонов наномодифицированной структуры	Концепция ресурсосбережения в технологии автоклавных ячеистых бетонов
Применять методы качественного и количественного анализа наномодифицированных строительных материалов	Физико-химические и физико-механические методы качественного и количественного анализа наномодифицированных строительных материалов
	Предназначение и принцип действия современных видов оборудования для проведения анализа и измерений наноразмерных элементов структуры

Таблица 7.9 – Образовательные результаты программы
повышения квалификации

Опыт практической деятельности	Умения	Знания
<p>ОПД-1. Экспериментальные работы по освоению новых технологических процессов, новых видов оборудования и технологической оснастки</p>	<p>У-1. Организовывать экспериментальные работы по освоению технологических процессов наномодифицирования структуры строительных изделий</p>	<p>3-1. Цели и задачи наномодифицирования структур строительных материалов</p>
		<p>3-2. Отечественный и международный опыт исследований по наномодифицированию структур строительных материалов</p>
		<p>3-3. Методы и средства планирования, организации, проведения и внедрения научных исследований и разработок в области строительного материаловедения</p>
		<p>3-4. Концепции и основания наномодифицирования минеральных систем твердения</p>
		<p>3-5. Методы и способы наномодифицирования минеральных систем твердения</p>
	<p>У-2. Анализировать и обобщать результаты экспериментов по наномодифицированию структур строительных материалов</p>	<p>3-4. Концепции и основания наномодифицирования минеральных систем твердения</p>
	<p>3-6. Закономерные взаимосвязи состава, структуры, состояния и свойств строительных материалов (формула «4С») на основе минеральных вяжущих веществ</p>	
<p>У-3. Оформлять результаты научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по наномодифицированию структур строительных материалов</p>	<p>3-7. Состав, содержание и требования к оформлению отчета по научно-исследовательским и опытно-конструкторским работам</p>	

Таблица 7.10 – Учебный план образовательной программы
повышения квалификации

Индекс	Элементы учебного процесса, в т.ч. учебные дисциплины, профессиональные модули, междисциплинарные курсы	Всего часов
ПМ 1	<i>Концепции и основания технологии наномодифицирования структур строительных композитов</i>	44
УД 1	Концепции и основания наномодифицирования структур строительных композитов	40
ПП 1	Практика в модельной ситуации	4
ПМ 2	<i>Диагностика наномодифицированных строительных материалов</i>	58
УД 2	Диагностика наномодифицированных строительных материалов	44
ПП 2	Стажировка в Центре коллективного пользования Воронежского ГАСУ	14
ПМ 3	<i>Технология наномодифицирования структур конструкционных бетонов гидратационного твердения</i>	72
УД 3	Технология наномодифицирования структур конструкционных бетонов гидратационного твердения	50
ПП 3	Практика на рабочем месте в реальных условиях	22
ПМ 4	<i>Технология наномодифицирования структур конструкционно-теплоизоляционных бетонов гидротермально-синтезного твердения</i>	72
УД 4	Технология наномодифицирования структур конструкционно-теплоизоляционных бетонов гидротермально-синтезного твердения	50
ПП 4	Практика на рабочем месте в реальных условиях	22
<i>Всего по учебным дисциплинам и профессиональным модулям</i>		<i>246</i>
Консультации (промежуточная аттестация по модулям)		6
Подготовка и защита выпускной квалификационной \ аттестационной работы		48
Итого		300

ЦГ-2 – Инженеры-технологи конструкционно-теплоизоляционных строительных материалов: производство стеновых изделий на основе наномодифицированных силикатных композитов ячеистой структуры.

Структура образовательной программы представлена 4-я модулями (структурно-логическая схема приводится на рисунке 7.13).

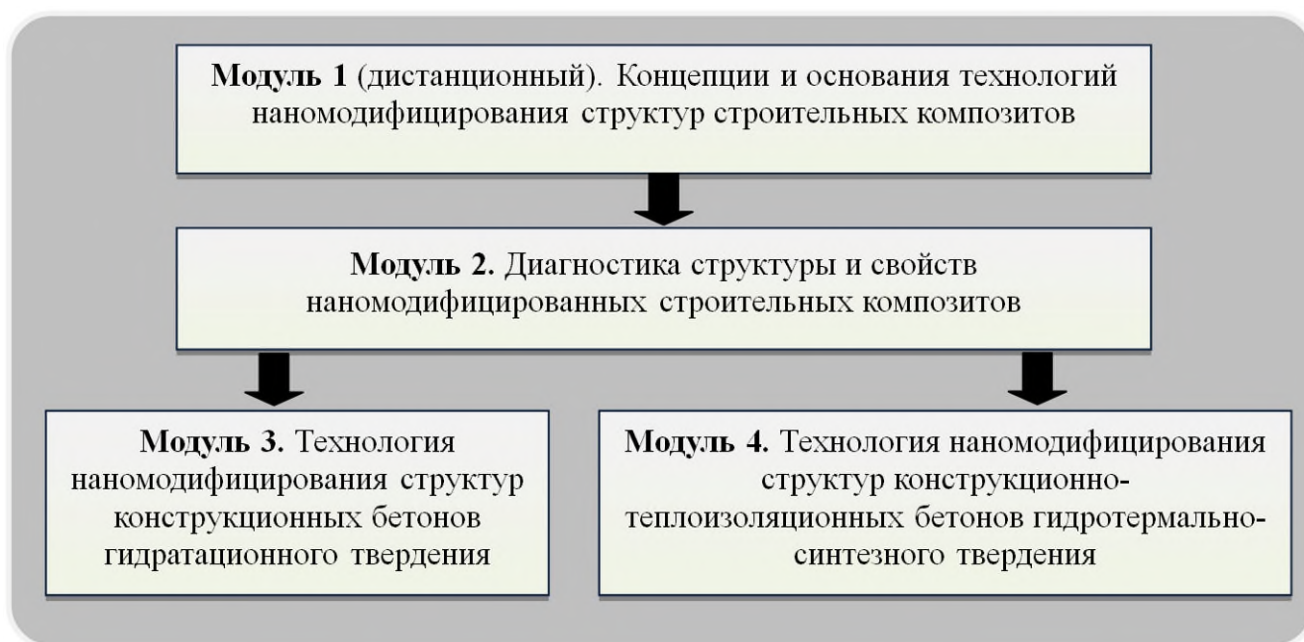


Рисунок 7.13 – Структурно-логическая схема образовательной программы повышения квалификации

Модуль 1. «Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов» формирует 1-ую ПК – Разрабатывать предложения по модернизации технологического процесса изготовления строительных изделий путем наномодифицирования их структуры. Реализуется в дистанционном формате.

В модуле 1 последовательно рассмотрены следующие темы: вводная лекция; современная технологическая платформа производства строительных материалов, изделий и конструкций и нанотехнологическая платформа в ее составе; цели и задачи наномодифицирования структур строительных материалов; концепции и основания наномодифицирования минеральных систем твердения; методы и способы наномодифицирования минеральных систем твердения.; арсенал «нано» в технологиях наномодифицирования структур строительных композитов; закономерности влияния рецептурно-технологических факторов производства строительных изделий на основе минеральных вяжущих на параметры их структуры; добавки как физико-химические наномодификаторы структурообразования минеральных систем твердения и структур строительных композитов; золь-гель технологии получения наноструктурированных систем

твердения и структур строительных композитов; эффективное наномодифицирование гидратационных систем твердения и структуры цементного камня; эффективное наномодифицирование гидротермально-синтезных систем твердения и структуры силикатного камня; отечественный и международный опыт исследований по наномодифицированию структур строительных материалов.

Для возможных потребителей Образовательной программы повышения квалификации специалистов предприятий строительной индустрии «Проектирование, изготовление и диагностика наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов» предлагается общетеоретический Дистанционный модуль 1 – Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов, являющийся базовым для последующих модулей программы.

Данный модуль является электронным учебным курсом (ЭУК), то есть тематически завершенным, структурированным учебным материалом, полностью покрывающим предметную область и обладающим высокой степенью интерактивности. Электронный учебный курс может быть загружен в любую систему дистанционного обучения (iSpring Online, eLearning 4G и др.), поддерживающую стандарты SCORM 1.2, SCORM 2004 и AICC; созданный с iSpring, ЭУК может размещаться в интернете, отправляться по e-mail, записываться на CD/DVD-диски. Материалы лекций и практических заданий выполнены в хорошо зарекомендовавшем себя программном пакете iSpring Suite 7 в виде универсальных SCORM-пакетов. Они представляют собой структурированный набор файлов html-формата с интегрированными элементами управления и flash-анимацией. Электронный учебный курс (ЭУК) был размещен в системе дистанционного образования Spring Online по адресу: <http://nano.ispringonline.ru> (рисунок 7.14 и 7.15), а также на сайте Воронежского государственного архитектурно-строительного университета по адресу: <http://elearn.vgasu.vrn.ru/> в системе дистанционного образования eLearning Server 4G (рисунок 7.16 и 7.17).

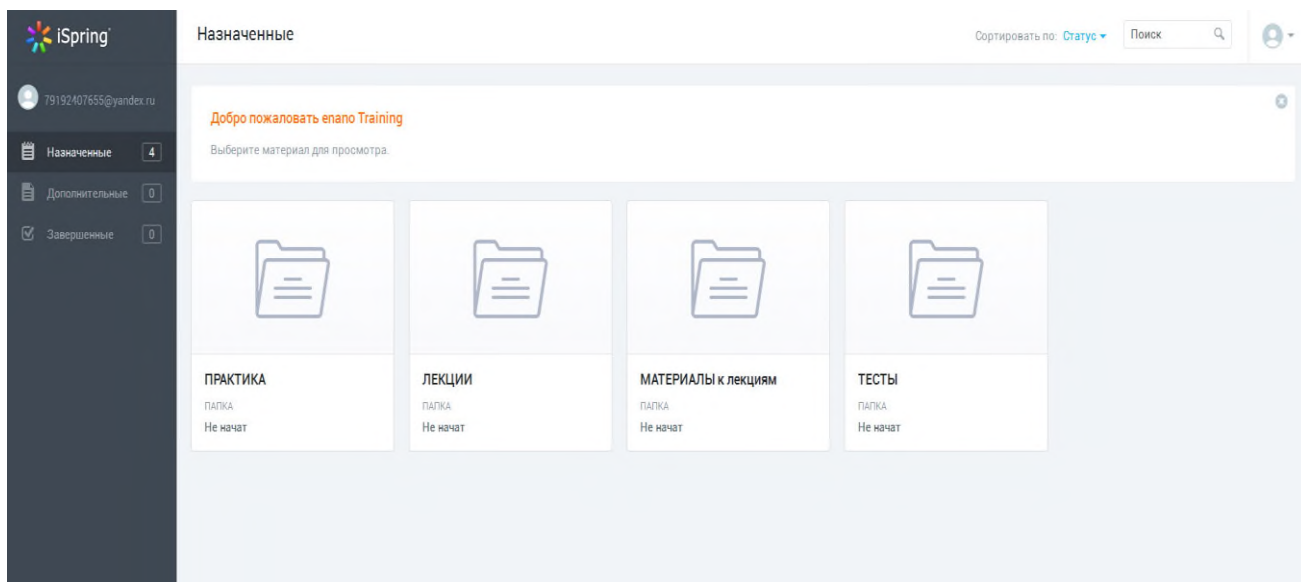


Рисунок 7.14 – Скриншот страницы Spring Online по адресу: <http://nano.ispringonline.ru>, месторасположения электронного учебного курса (ЭУК) В СДО (iSpring Online)

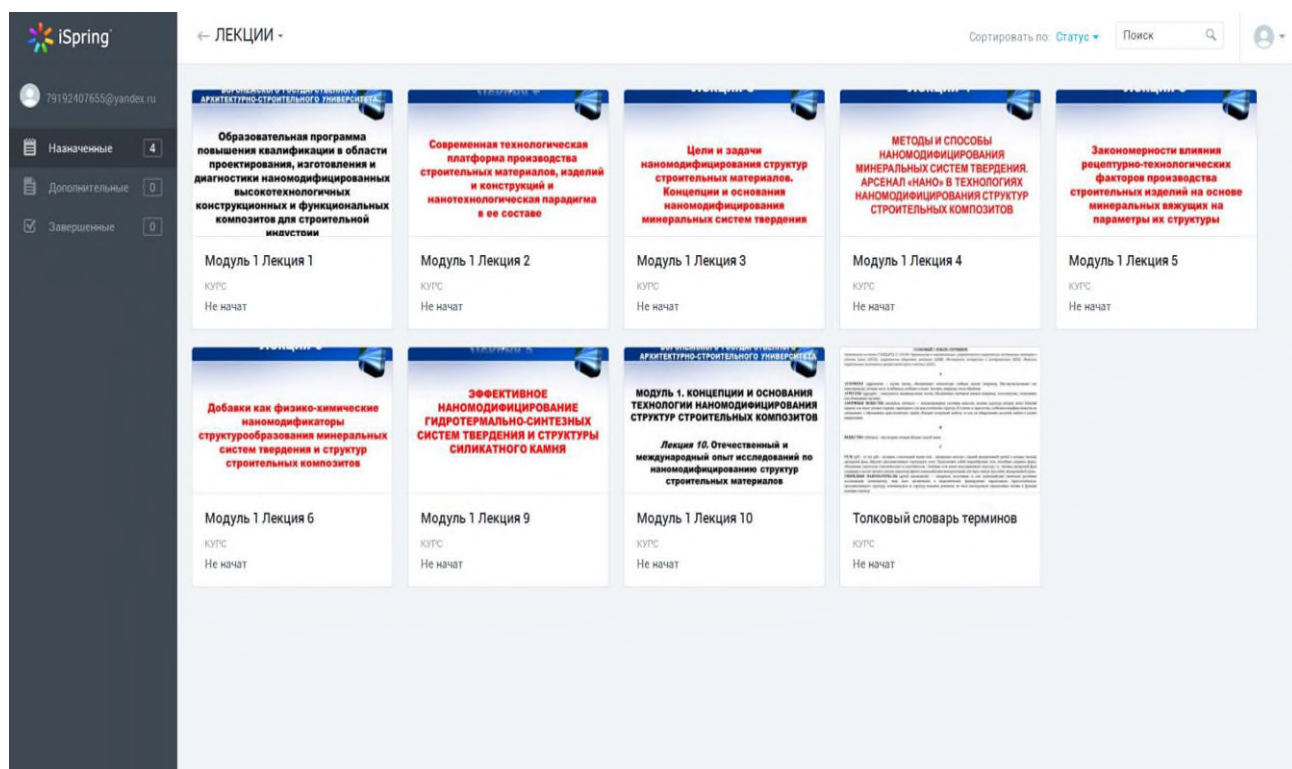


Рисунок 7.15 – Скриншот страницы Spring Online, вид лекционных материалов на портале в SCORM-пакетах

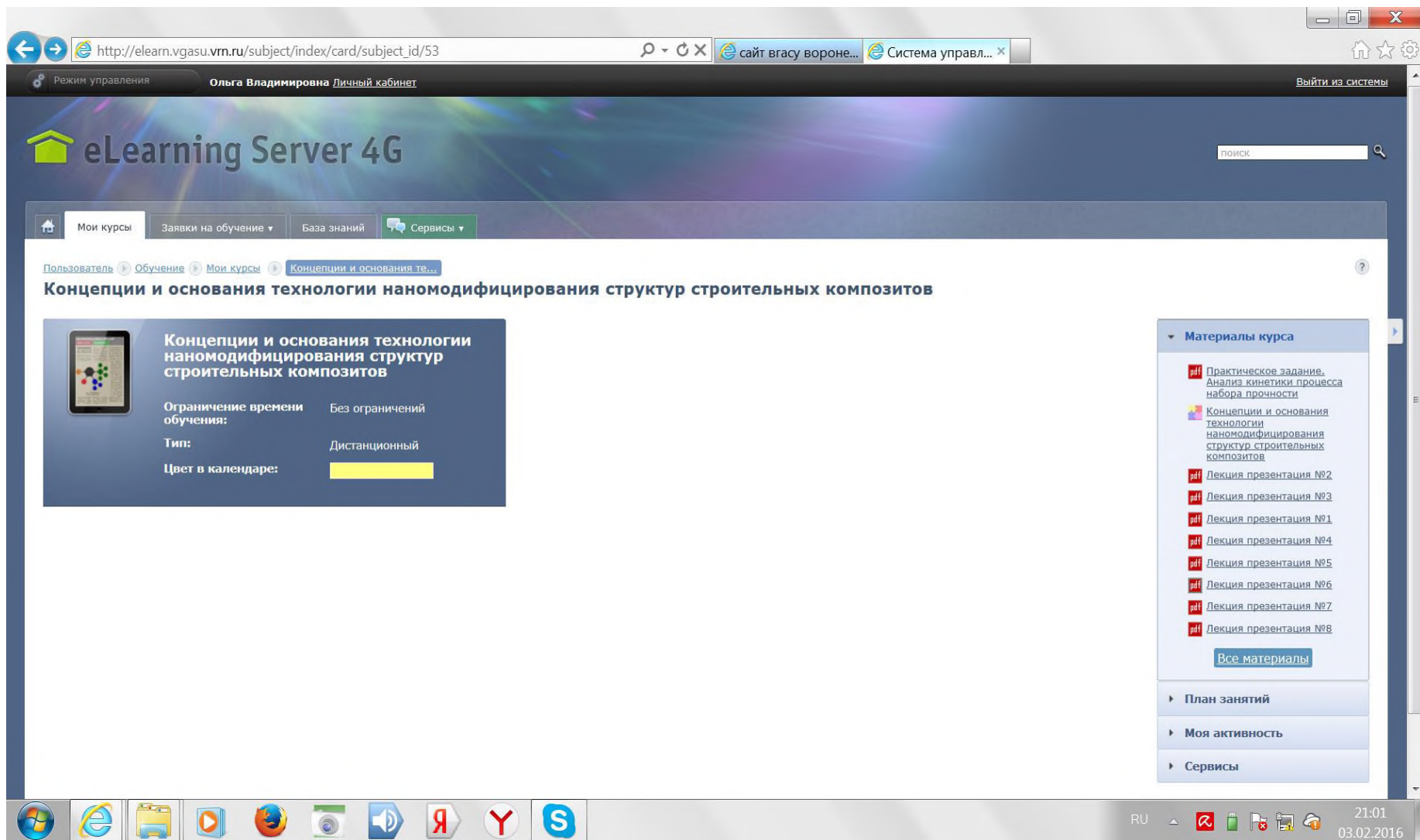


Рисунок 7.16 – Скриншот страницы месторасположения электронного учебного курса (ЭУК) В СДО (eLearning Server 4G) Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

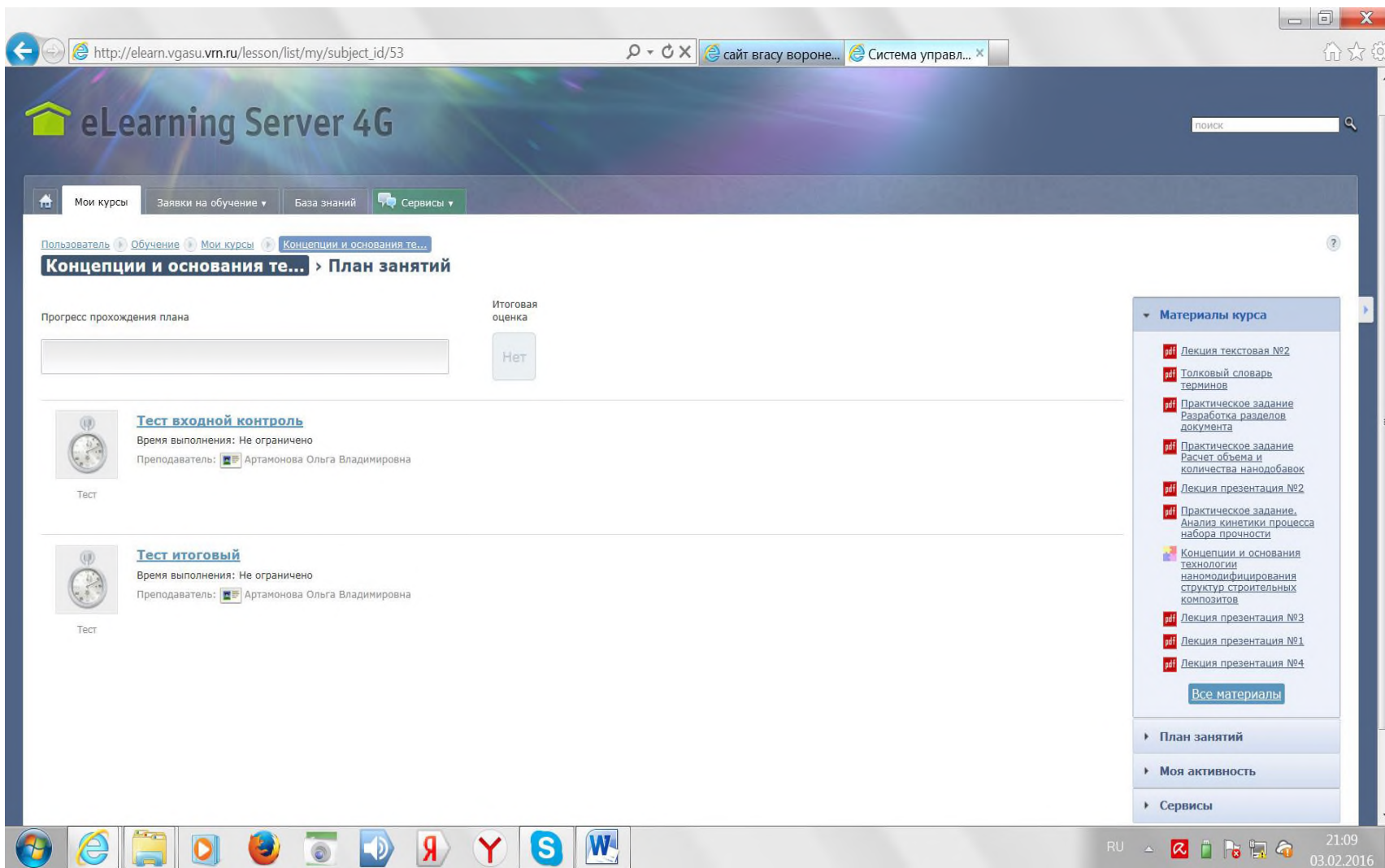


Рисунок 7.17 – Скриншот страницы на портале ВГАСУ вид тестовых заданий (входной контроль и итоговое тестирование)

Модуль 2. «Диагностика наномодифицированных строительных материалов» формирует 2 ПК – Осуществлять диагностику структуры и свойств наномодифицированных строительных материалов. В модуле 2 последовательно рассмотрены следующие темы: алгоритм диагностики и тестирования состава, структуры и свойств наномодифицированных строительных материалов; концепция и процедура обоснования методов оценки состава, структуры и свойств наномодифицированных строительных материалов; современные методы испытаний конструкционных и функциональных свойств строительных материалов и их возможности в проблеме наномодифицированных структур; инструментарий идентификации состава и структуры строительных композитов в системе масштабных уровней их строения с учетом проблем наномодифицирования; методы идентификации состава и структуры твердой фазы наномодифицированных строительных композитов на масштабных уровнях их строения, включая наноуровень; методы идентификации структуры порового пространства наномодифицированных строительных композитов; идентификация наноструктуры наномодифицированных строительных композитов методами современной микроскопии. Практические занятия слушатели проходили в Центре коллективного пользования Воронежского ГАСУ

Модуль 3. «Технология наномодифицирования структур конструкционных бетонов гидратационного твердения» для ЦГ – 1 формирует 3 ПК – Осуществлять контроль и корректировать параметры технологического процесса изготовления строительных конструкций на основе наномодифицированных конструкционных бетонов. В модуле 3 последовательно рассмотрены следующие темы: принципиальные положения и механизм структурообразования гидратационных систем твердения при наномодифицировании; закономерности и специфика проявления конструкционных свойств цементных бетонов с наномодифицированной структурой; рецептурно-технологические факторы наномодифицирования цементного бетона. Практические занятия слушатели осуществляли на рабочем месте в реальных условиях на предприятиях «КПД 2», «СовТехДом».

Модуль 4. «Технология наномодифицирования структур конструкционно-теплоизоляционных бетонов гидротермально-синтезного твердения» для ЦГ – 2 формирует 4 ПК – Осуществлять контроль и корректировать параметры технологических операций изготовления строительных изделий из наномодифицированного конструкционно-теплоизоляционного автоклавного бетона. В модуле 4 последовательно рассмотрены следующие темы: влияние наномодифицирующих добавок на минерало-морфологический состав и свойства силикатного микробетона; структура и свойства наномодифицированного ячеистого силикатного бетона; рецептурно-технологические факторы наномодифицирования ячеистого силикатного бетона. Практические занятия слушатели осуществляли на рабочем месте в реальных условиях на предприятии «Лискигазосиликат».

Пилотная реализация образовательной программы осуществлена на входящих в АО «Домостроительный комбинат» (г. Воронеж) предприятиях ООО «СовТехДом», ООО КПД – 2, ООО «Лискинский газосиликат». Выпускные аттестационные работы слушателей курсов повышения квалификации представлены в приложении «К 6».

На основе повышения квалификации специалистов указанных предприятий разработана «Перспективная программа инноваций в домостроении» и соответствующего повышения эффективности заводского производства строительных изделий и конструкций, построечных технологий возведения монолитных зданий и сооружений из железобетона. Производственными партнерами в разработке перспективной программы выступили ОАО «Домостроительный комбинат», ЗАО «ВКСМ», ОАО "Завод ЖБИ-2", ОАО ПКФ "Воронежский керамический завод", ООО «Выбор», ОАО «Стройдеталь», ОАО «Завод ЖБК», ЗАО "Коттедж - Индустрия" (г. Россошь), ОАО «ЛИСКИГАЗОСИЛИКАТ» (г. Лиски) и др. Полная информация о программе повышения квалификации размещена на портале ФИОП по электронному адресу: http://wt.edunano.ru/doc_type/6353658031385031755&res_id=6364337559142670896?search

На программу получены внешние отзывы ведущих ученых в области

строительного материаловедения и нанотехнологий, а также производителей: *Пухаренко Ю.В.*, д-р техн. наук, проф., член-корреспондент РААСН, зав. кафедрой технологии строительных материалов и метрологии Санкт-Петербургского гос. архитектурно-строительного университета; *Франк Рёсснер*, д-р хим. наук, проф., профессор, зав. кафедрой технической химии Ольденбургского университета им. Карла фон Осетского, Германия; *Шинкевич Е.С.*, д-р техн. наук, проф., профессор кафедры процессов и аппаратов в технологии строительных материалов Одесской государственной академии строительства и архитектуры, Украина; *Самойлов А.М.*, д-р хим. наук, проф., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем ВГУ; *Пугачева Е.Н.*, начальник Центральной строительной лаборатории ОАО «ДСК», Воронеж.

Образовательная программа апробирована на Московском международном салоне образования 2016 (13-16 апреля 2016 г, г. Москва, ЦВК «Экспоцентр») [229]; VIII выставке образовательных технологий и услуг (30 мая - 1 июня 2016 г., г. Москва), где удостоена диплома лауреата данной выставки (приложение «К 7»).

Образовательная программа подготовлена с учетом перспектив её реализации не только в задачах повышения квалификации действующих специалистов предприятий стройиндустрии (приложение «К 8»), но также в задачах вузовской подготовки бакалавров, магистров и аспирантов по направлениям высшего образования.

В настоящее время теоретические положения и экспериментальные результаты диссертационных исследований использовались при разработке основной профессиональной образовательной программы по направлению 04.03.02 (020300) Химия, физика и механика материалов – Бакалавриат, руководителем которой является автор диссертационной работы.

Личный вклад соискателя внесен во все разделы работы дидактических разработок образовательных программ подготовки и повышения квалификации инженерных кадров. Наиболее существенным является вклад в подготовку и реализацию общетеоретического дистанционного модуля 1.

7.7. Перспективы развития результатов исследований и разработок

На основе проведенных экспериментальных исследований в данной работе установлено, что при наномодифицировании гидратационно-синтезных систем твердения комплексными нанодобавками достигаемое ускорение твердения позволяет отказаться в технологическом регламенте от тепловлажностной обработки цементных бетонов; возможно применение КНД для наномодифицирования цементных бетонов при их применении в экстремальных условиях – при отрицательных температурах.

Гидротермальный синтез гидротермально-синтезных систем твердения возможно осуществлять при существенно более низких давлениях и температурах автоклавной обработки силикатных бетонов.

Перспективным видится развитие работ по системам твердения с регулируемыми реологическими характеристиками для 3D-аддитивных строительных технологий [169].

Результаты комплексного исследования нанокерамических композиций в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ показывают, что полученная керамика имеет перспективы применения в специальных областях техники, где важное значение имеют высокие конструкционные характеристики материалов.

Выводы по главе 7.

1. Показана возможность получения портландитовых, портландито-карбонаткальциевых и портландито-алюмосиликатных бесцементных контактно-конденсационных систем твердения, обладающих способностью к упрочнению непосредственно при принудительном компактировании нано- и микродисперсных частиц исходных щелочных и кислотных оксидов и их гидратов, наделенных или целенаправленно наделяемых неравновесным энергетическим состоянием.

2. Обозначены конкретные инженерные задачи и подходы к повышению эффективности процессов твердения цементных бетонов в заводском производстве строительных конструкций. Предложены рекомендации к

технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки для модифицирования цементных систем твердения и технологическому регламенту наномодифицирования цементных систем твердения комплексными добавками.

3. Обозначены конкретные инженерные задачи и подходы к повышению эффективности процессов твердения газосиликатных бетонов в заводском производстве. Показано, что при выборе режимов автоклавной обработки необходимо опираться на "правило соответствия", суть которого состоит в том, что принимаемая температура изотермической выдержки, скорость подвода теплоты, длительность изотермической выдержки должны находиться в соответствии с качеством исходного сырья, составом смеси, дисперсностью кремнеземистого компонента, величиной V/T , характеристиками запариваемого сырца и др. технологическими структурообразующими факторами. Предлагаются рекомендации к корректировке технологического регламента в части параметров автоклавной обработки газосиликата.

4. Установлены основные этапы наноструктурирования в системах термально-синтезного твердения при получении керамики, которые неразрывно взаимосвязаны с нанотехнологией синтеза прекурсоров (реализация принцип «снизу – вверх») и технологии наноструктурирования с обретением твердого состояния при термическом воздействии (реализация принцип «сверху – вниз»). Предложены рекомендации к технологическому регламенту синтеза функциональной нанокерамики на основе ZrO_2 .

5. Впервые разработана и реализована образовательная программа повышения квалификации специалистов в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии. Образовательная программа подготовлена с учетом перспектив её реализации не только в задачах повышения квалификации действующих специалистов предприятий стройиндустрии, но также в задачах вузовской подготовки бакалавров, магистров и аспирантов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Формирование начал управляемой технологии наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов опирается на интегрирование нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» в предположении включенности наноявлений и нанопроцессов фазообразования в любую из технологий их получения. Такая включенность раскрывается в эволюционном маршруте фазообразования в гидратационно-синтезных, гидротермально-синтезных и термально-синтезных системах твердения известковых, цементных, силикатных конструкционных строительных материалов и функциональной керамики.

2. В строении конгломератных строительных материалов по признаку их происхождения выделяются два типа структур. Первый тип, относящийся к макро-, мезо- и микромасштабным уровням строения, является результатом точечного и поверхностного контактирования готовых зернистых частиц и образования так называемой «системы сложения». Эта система рассматривается в рамках механики и механохимии зернистых сред, физикохимии дисперсных систем. Второй тип, относящийся к микро-, субмикро- и наномасштабным уровням строения, является результатом синтеза частиц в эволюционном маршруте их формирования и, как следствие, образования так называемой «системы роста». Эта система рассматривается в рамках химии твердого тела, кристаллохимии, химической кинетики гетерогенных процессов, нанохимии. Оба типа структур и их генезис интегрированы в технологиях строительных композитов, определяя взаимосвязь, взаимозависимость и взаимовлияние нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» в процессах возможного наномодифицирования структуры.

3. С учетом концептуальных моделей, отражающих возможности и закономерности влияния факторов управления движущими силами механизмов наномодифицирования в эволюционном маршруте образования твердого состояния, выделены средства наномодифицирования, совокупность которых образует так называемый арсенал «нано».

В арсенале «нано», который суммарно включает основные принципы, методы управления и условия наномодифицирования систем твердения в структуре строительных композитов, показана особая значимость фактора применения нанодобавок. В связи с этим дана их классификация, рассмотрена сопоставительная роль нанодобавок в процессах структурообразования с учетом механизмов их влияния на структурообразование систем твердения. Рассмотрена проблема выбора наиболее эффективных наноразмерных добавок, родственных по кристаллохимическому строению новообразованиям систем твердения.

4. В представленной в работе систематизации, классификации и квалификации систем твердения и строительных композитов выделены два класса материалов: 1) с частично наноструктурированным строением – наномодифицированные; 2) с полностью наноструктурированным строением – наноструктурные. Первому классу соответствуют композиты с гидратационно-синтезными (известковые, цементные) и гидротермально-синтезными (силикатные) системами твердения, второму классу – с термально-синтезными системами твердения (нанокерамические).

5. С учетом концептуальных моделей механики проявления конструктивных свойств строительных композитов как функции получаемой их структуры рассмотрены условия обеспечения эффективности управления процессами наномодифицирования в эволюционном маршруте образования твердого состояния и выделены критерии оценки эффективности. В качестве основных критериев приняты затраты времени τ , энергии E на осуществление процессов образования наномодифицированной твердой фазы, показатели конструктивных и функциональных свойств R в абсолютных и относительных значениях.

6. Для гидратационно-синтезных (мономинеральных известковых) систем твердения в рамках нанохимического подхода даны новые трактовки результатов исследований и разработок, осуществленных ранее по вопросам использования мономинерального вяжущего «известки-кипелки» для гидратационного структурообразования индивидуальных кристаллов портландита и получения из

них методом компактирования искусственного портландитового камня мгновенного твердения с прочностью до 25 – 30 МПа и коэффициентом размягчения не ниже 0,8. В связи с этим предложена золь-гель технология выращивания индивидуальных нано-, микроразмерных кристаллов портландита с управляемой мерой неравновесности.

7. Для гидратационно-синтезных (полиминеральных цементных) систем твердения в рамках кинетического подхода, обеспечивающего получение данных о скорости, температурном коэффициенте скорости, эффективной энергии активации процесса гидратации цемента, экспериментально изучено влияние фактора введения нанодобавок, модифицирующих структуру цементного камня.

Для управления структурообразованием гидратационно-синтезных цементных систем твердения разработана методика золь-гель синтеза для получения комплексной наноразмерной добавки на основе SiO_2 . Установлено, что введение в цементно-водную систему нанодобавок в зависимости от их вида и дозировки изменяет кинетические параметры развития эволюционного маршрута. Это обусловлено возможным двух-, трехкратным снижением эффективной энергии активации процесса. Показано, что применение разработанной комплексной добавки на основе наночастиц SiO_2 , родственных по кристаллохимическому строению минералам новообразований цементного камня, при дозировке 0,01 % от массы цемента обеспечивает завершение процесса твердения практически в первые сутки.

На основе кинетических исследований выявлено противоречие в отношении одновременного совместного использования фактора повышения температуры и фактора введения нанодобавок. Показана целесообразность и эффективность использования наномодифицирующих добавок при температурах не выше $+30^\circ\text{C}$, поскольку повышение температуры для всех систем с добавками приводит к понижению температурного коэффициента $\alpha(T)$ до значений 1,0 – 1,1 и, как результат этого, к переходу процесса гидратации в область жесткого диффузионного контроля, тормозящего процесс.

Установлено, что имеющее место модифицирование структуры цементного

камня по дисперсности и морфологии новообразований в сторону формирования «структуры с мелким зерном», сопровождается повышением величины прочности в 28-суточном возрасте на 45 – 65 %. Коэффициент эффективности предложенной комплексной нанодобавки на основе наночастиц SiO_2 по критерию удельной прочности цементного камня в первые сутки твердения в 2,5 раза выше по сравнению с добавкой углеродных нанотрубок.

8. Для гидротермально-синтезных (силикатных) систем твердения в рамках кинетического подхода при формировании нано-, микроструктуры силикатного камня дана сопоставительная оценка влияния принципов и средств, факторов управления: механо-активирования щелочно-кислотных исходных прекурсоров; введения микро- и наномодифицирующих кристаллических затравок; изменения температурных режимов автоклавирования. Установлено, что с повышением степени измельчения координата экстремума температурного коэффициента скорости реакции сдвигается в область пониженных значений температуры. При удельной поверхности кремнеземистого компонента 100 – 200 $\text{м}^2/\text{кг}$ экстремум приходился на эквивалентную температуру 170 – 180 °С, а при 400 – 500 $\text{м}^2/\text{кг}$ – на 155 - 160° С. При повышении степени измельчения кислотного (кремнеземистого) компонента имеет место тенденция перехода реакции синтеза новообразований под все более усиливающийся диффузионный контроль. Так, при наиболее благоприятных условиях температурный коэффициент реакции синтеза для смеси с удельной поверхностью ее кремнеземистой составляющей 100 $\text{м}^2/\text{кг}$ был равен 2,5 и отвечал кинетической области развития процесса; при удельной поверхности 200 $\text{м}^2/\text{кг}$ коэффициент понижался до 2,0, а при 400 – 500 $\text{м}^2/\text{кг}$ – до 1,6 и соответствовал уже диффузионно-смешанному характеру протекания процесса. В связи с тем, что взаимодействие факторов механо-химической активации (измельчения) кремнеземистого компонента и температурного ускорения скорости реакции в кислотно-щелочной смеси предопределяет противоречивость эффектов, в работе определены и предложены режимы автоклавирования, обеспечивающие минимизацию отрицательного влияния диффузионного контроля и улучшения условий проявления действия

кинетической составляющей в гидротермальном синтезе новообразований в эволюционном маршруте.

9. В качестве термально-синтезных (керамических) систем твердения впервые получены наноструктурные композиции на основе диоксида циркония ZrO_2 , стабилизированные оксидом индия In_2O_3 . Показано, что наноструктурирование в данных системах складывается как результат двух взаимосвязанных нанотехнологий. Первая из них – это последовательное сочетание золь-гель синтеза прекурсоров гидроксидов циркония и индия и гидротермального синтеза из них нанокристаллов твердых растворов диоксида циркония, стабилизированного оксидом индия, реализует принцип «снизу – вверх». Вторая технология, обеспечивающая спекание прекурсоров с образованием монолитной наноструктурированной термально-синтезной системы твердения керамики, реализует принцип «сверху – вниз».

Экспериментально установлено, что нанокерамические композиции на основе диоксида циркония, полученные с учетом этих двух интегрируемых технологий, обладают повышенными прочностными характеристиками: значениями микротвердости в диапазоне от 70 до 170 кПа, трещиностойкости более $25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и прочности при сжатии 700 – 900 МПа, что предопределяется наномодифицирующим влиянием вводимой в состав керамической композиции в оптимальном количестве добавки In_2O_3 , обеспечивающей образование на стадии синтеза прекурсоров нанокристаллов твердого раствора на основе ZrO_2 преимущественно высокотемпературной кубической модификации.

10. Практическая значимость результатов исследований подтверждается решением прикладных вопросов повышения эффективности технологии цементных, силикатных, керамических композитов.

Для технологии получения цементных бетонов разработаны предложения к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки для модифицирования цементных систем твердения и технологическому регламенту наномодифицирования цементных систем твердения комплексными добавками. С использованием нанодобавок решены вопросы повышения эффективности

процессов твердения цементных бетонов в заводском производстве строительных конструкций: за счет обоснованного снижения величины максимальной температуры тепловлажностной обработки твердеющего бетона; сокращения продолжительности достижения необходимой степени гидратации цемента при твердении бетона; сокращения сроков твердения цементных бетонов до обеспечения регламентированных значений их прочности; повышения прочности бетона на единицу измерения расхода цемента на м³.

Для технологии получения силикатных бетонов обоснованы и предложены для практического использования в газосиликатном производстве рациональные сочетания и значения технологических факторов, обеспечивающих ускорение синтеза цементирующих веществ гидротермально-синтезных систем твердения. Предложены рекомендации к технологическому регламенту наномодифицирования структуры твердой фазы газосиликата.

В технологии получения керамики на основе установленных закономерностей наноструктурирования в системах термально-синтезного твердения предложены рекомендации к регламенту получения функциональной нанокерамики на основе ZrO_2 , стабилизированного оксидом индия In_2O_3 с уникальным уровнем свойств, обеспечивающим новые её технические возможности.

Для совершенствования образовательной деятельности впервые разработана и реализована образовательная программа повышения квалификации специалистов в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии. Образовательная программа подготовлена с учетом перспектив её реализации при повышении профессионального уровня вузовской подготовки бакалавров, магистров и аспирантов.

11. Рассмотрены перспективные направления развития исследований и разработок, обеспечивающие решение задач по повышению эффективности технологий строительных композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумов, Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов – М.: Наука, 1991. – 263 с.
2. Айлер, Р.К. Химия кремнезёма / Р.К. Айлер Т. 1, 2. [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1982. – 712 с.
3. Акулова, И.И. Оценка конкурентоспособности строительных материалов и изделий: обоснование и апробация методики на примере цементов / И.И. Акулова, Г.С. Славчева // Жилищное строительство. – 2017. № 7. С. 9 – 12.
4. Александров, Г.Н. Микроскопическое исследование дисперсий многослойных углеродных нанотрубок / Г.Н. Александров, Г.Д. Федорова // Строительные материалы. - 2014. № 1–2. - С. 25 – 29.
5. Алимов, Л.А. Влияние температурно-влажностных условий на формирование структуры бетонов с наномодификаторами / Л.А. Алимов, К.С. Стенечкина, В.В. Воронин, О.А. Ларсен // Научное обозрение. - 2015. - № 10 – 1. - С. 122 – 125.
6. Альбакасов, А.И. Управление структурой и свойствами наномодифицированных строительных материалов / А.И. Альбакасов, И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев // Региональная архитектура и строительство. - 2011. - № 2. - С. 9 – 17.
7. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. - М.: Издательский центр "Академия", 2005. - 192 с.
8. Армстронг, Р.В. Прочностные свойства металлов со сверхмелким зерном / Сверхмелкое зерно в металлах. Сб. статей пер. с англ. В.В. Романеева, А.А. Григорьяна. - М.: Металлургия, 1973. - С. 11 – 40.
9. Артамонова, О.В. Золь-гель синтез наноразмерных частиц SiO₂ для модифицирования структуры цементного камня / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, Д.Н. Коротких, Е.М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет – журнал. - № 1. - 2010. - С. 97 – 105.
10. Артамонова, О.В. Изучение влияния размерного фактора и воды на стабилизацию высокотемпературных модификаций диоксида циркония в системе

ZrO₂ – In₂O₃ / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, О.В. Суворова // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. -2006. - № 1. - С. 12 – 17.

11. Артамонова, О.В. Изучение процессов раннего структурообразования модифицированного цементного камня / О.В. Артамонова, Н.А. Верлина, В.Н. Крестинина // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. - 2016. - № 1 (13). - С. 3 – 8.

12. Артамонова, О.В. Исследование процесса образования гидратированных оксидов на наномасштабном уровне / О.В. Артамонова // Науч. Вестник ВГАСУ. Сер.: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. Воронеж. - 2013. - Выпуск № 2 (7). - С. 3 – 10.

13. Артамонова, О.В. Исследование микроструктуры цементного камня модифицированного комплексными нанодобавками / О.В. Артамонова, Г.С. Славчева, М.А. Шведова // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. - 2015. - № 1 (10). - С. 80 – 86.

14. Артамонова, О.В. Исследование процессов структурообразования в цементных системах модифицированных нанотрубками хризотила / О.В. Артамонова / Вестник Центрального территориального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. Выпуск 14: сб. науч. ст. – Липецк: Изд-во Липецкого государственного технического университета. - 2015. - С. 154 – 162.

15. Артамонова, О.В. Исследование структуры и прочностных характеристик цементного камня модифицированного нанотрубками хризотила / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина // Третья международная конференция: Деформация и разрушение материалов. Москва. - 12 – 15 октября, 2009. - С. 132 – 133.

16. Артамонова, О.В. Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного комплексной нанодобавкой / О.В. Артамонова, О.Б. Кукина,

М.А. Солохин // Деформация и разрушение материалов. - 2014. - № 11. - С. 18 – 22.

17. Артамонова, О.В. Кинетика образования нанокристаллов в системе $ZrO_2 - In_2O_3 - H_2O$ в гидротермальных условиях / О.В. Артамонова, О.В. Альмяшева, И.Я. Миттова, С.С. Лаврушина, В.В. Гусаров // Физика и химия стекла. Т. 31. - 2005. - № 2. - С. 318 – 322.

18. Артамонова, О.В. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть. 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок / О.В. Артамонова, Е.М. Чернышов // Строительные материалы. - 2013. - № 9. - С. 82 – 95.

19. Артамонова, О.В. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 6. Получение наномодифицированных термально-синтезных систем твердения для конструкционной и функциональной керамики специального назначения / О.В. Артамонова // Строительные материалы. - 2017. - № 5. - С. 98 – 104.

20. Артамонова, О.В. Модельный расчет объема и количества наночастиц для модифицирования цементной системы / О.В. Артамонова, М.А. Шведова // Химия, физика и механика материалов. – 2018. - № 3 (18). - С. 3-13.

21. Артамонова, О.В. Нанокристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ / О.В. Артамонова, О.В. Альмяшева, И.Я. Миттова, В.В. Гусаров // Неорганические материалы. Т. 42. - 2006. - № 10. - С. 1178 – 1181.

22. Артамонова, О.В. Наномодифицирование функциональной керамики в эволюционном маршруте её структурообразования / О.В. Артамонова // Юбилейная международная научно-практическая конференция «Научоемкие технологии и инновации» (XXI научные чтения). Белгород. - 9 – 10 октября, 2014. - С. 12 – 16.

23. Артамонова, О.В. Нанотехнологии в задачах синтеза структур композиционных керамических материалов / Артамонова О.В. // Вестник БГТУ

им. В.Г. Шухова. Материалы международной научно-практической конференции «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии». - 2005. - № 9. - С. 11–14.

24. Артамонова, О.В. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO_2 для цементных композитов / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, И.В. Останкова, М.А. Шведова // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2014. - Т. 16, № 1. - С. 152 – 162.

25. Артамонова, О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография / О.В. Артамонова. - Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. - 100 с.

26. Артамонова, О.В. Современные научные достижения в области нанокерамических материалов для технических и строительных целей / О.В. Артамонова // Технологии бетонов. - 2009. - № 11-12. - С. 72 – 74.

27. Артамонова, О.В. Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ / О.В. Артамонова, О.В. Альмяшева, И.Я. Миттова, В.В. Гусаров // Перспективные материалы. - 2009. - № 1. - С. 91 – 94.

28. Артамонов, А.В. Оптимизация физико-технических свойств цементов, полученных в центробежно ударной мельнице / А.В. Артамонов // Строительные материалы. - 2008. - № 11. - С. 70–71.

29. Баев, В.С. Теоретические аспекты селективного модифицирования межфазовых границ композиционных строительных материалов / В.С. Баев, А.П. Пичугин // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. - 2011. - № 1. - С. 139 – 144.

30. Баженов, Ю.М. Нанотехнологии в строительстве и производстве строительных материалов / Ю.М. Баженов // "Наносистемы в строительстве и производстве строительных материалов": сб. докладов участников круглого стола. МГСУ. Москва. - 2007. - С. 12 – 18.

31. Баженов, Ю.М. Нанотехнология и наномодифицирование в строительном материаловедении. Зарубежный и отечественный опыт / Ю.М.

Баженов, Е.В. Королев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. - 2007. - № 2. - С. 17–22.

32. Баженов, Ю.М. Оценка технико-экономической эффективности нанотехнологий в строительном материаловедении / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Строительные материалы. - 2009. - № 6. - С. 66–67.

33. Баженов, Ю.М. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические плат формы / Ю.М. Баженов, Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы. - 2014. - № 3. - С. 6–14.

34. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. - М.: Технопроект, 1998. - 768 с.

35. Бедарев, А.А. Программа для конвертирования выходных данных рентгеновского дифрактометра Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer (dat File Converter) / А.А. Бедарев, О.В. Артамонова // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018616842 от 07.06.2018.

36. Бедарев, А.А. Программа для моделирования и многопараметрической оптимизации структуры ячеистого силикатного бетона на всех его масштабных уровнях (Cellular MOD Concrete) / А.А. Бедарев, О.В. Артамонова // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018617121 от 19.06.2018.

37. Бедарев, А.А. Программа для добавления масштабной линейки в графические файлы, получаемые видеомодулем микроскопа Meiji Techno RZ (Lineika) / А.А. Бедарев, О.В. Артамонова // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018617122 от 19.06.2018.

38. Белов, Н.В. Очерки по структурной минералогии / Н.В. Белов. М.: Недра, 1976. - 344 с.

39. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. - М.: Наука, 1971. - 400 с.

40. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. / Д. Брандон, У. Каплан. - М.: Техносфера, 2004. - 384 с.

41. Валюхов, С.Г. Влияние условий магнетронного напыления на структуру жаростойких наноструктурированных покрытий из диоксида циркония ZrO_2 /

С.Г. Валухов, О.В. Стогней, М.С. Филатов // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. - 2015. - № 11 (668). - С. 97 – 105.

42. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения в 2-х ч. ч. 1, 2: Пер. с англ. / А. Вест. - М.: Мир, 1988. - 336 с.

43. Вигдорович, В.Н. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ / В.Н. Вигдорович, А.Е. Вольпян, Г.Н. Курдюмов. - М.: Химия, 1976. - 200 с.

44. Википедия — свободная энциклопедия. <https://ru.wikipedia.org/>

45. Вознесенский, В.А. Численные методы решения строительнотехнологических задач на ЭВМ / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков. - Киев: «Высшая школа», 1989. - 326 с.

46. Войтович, В.А. Нанобетон в строительстве / В.А. Войтович, И.Н. Хряпченкова // Строительные материалы. - 2016. - № 9. - С. 73 – 75.

47. Войтович, В.А. Нанотехнологии в производстве силикатного кирпича / В.А. Войтович, И.Н. Хряпченкова, А.А. Яворский // Строительные материалы. - 2010. - № 2. - С. 60–61.

48. Володченко, А.Н. Силикатные автоклавные материалы с использованием нанодисперсного сырья / А.Н. Володченко, В.С. Лесовик // Строительные материалы. - 2008. - № 11. - С. 42–43.

49. Габидуллин, М.Г. Влияние добавки наномодификатора на основе углеродных нанотрубок на прочность цементного камня / М.Г. Габидуллин, А.Ф. Хузин, Н.М. Сулейманов, П.Н. Тогулев // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. - 2011. - № 2 (16). - С. 185 – 189.

50. Габидуллин, М.Г. Ультразвуковая обработка – эффективный метод диспергирования углеродных нанотрубок в объеме строительного композита / М.Г. Габидуллин, А.Ф. Хузин, Р.З. Рахимов, А.Г. Ткачев, З.А. Михалева, Ю.Н. Толчков // Строительные материалы. - 2013. - № 3. - С. 57 – 59.

51. Гаитова, А.Р. Наноструктурные аспекты гидратации и твердения гипсовых и гипсошлаковых композиций на основе двуводного гипса / А.Р.

Гаитова, И.И. Ахмадулина, Т.В. Печенкина, А.Н. Пудовкин, И.В. Недосеко // Строительные материалы. - 2014. - № 1–2. - С. 46 – 51.

52. Гаркави, М.С. Кинетика формирования контактов в наномодифицированных гипсовых материалах / М.С. Гаркави, С.А. Некрасова, Е.А. Трошкина // Строительные материалы. - 2013. - № 2. - С. 38 – 40.

53. Глезер, А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // Российский химический журнал. - 2002. - Т. XLVI, № 5. - С. 57 – 63.

54. Глухова, О.Е. Основы наноиндустрии / О.Е. Глухова, А.В. Гороховский, Н.Д. Жуков, Б.Н. Климов, С.Н. Штыков, С.Ю. Щеголев. - Саратов: Из-во СГУ, 2010. - 160 с.

55. Гордина, А.Ф. Водостойкие гипсовые материалы, модифицированные цементом, микрокремнеземом и наноструктурами / А.Ф. Гордина, И.С. Полянских, Ю.В. Токарев, А.Ф. Бурьянов // Строительные материалы. - 2014. - № 6. - С. 35 – 37.

56. Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скоков, Л.Н. Расторгуев. - М.: МИСиС, 1994. - 328 с.

57. Гороховский, А.В. Информационное обеспечение работ в области наноиндустрии / А.В. Гороховский, С.С. Гельбух, В.Н. Лясников, А.А. Сытник // Нанотехника. - 2009. - №3 (19). - С. 3 – 5.

58. Гриднев, С.А. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 352 с.

59. Гришина, А.Н. Эффективность модифицирования цементных композитов наноразмерными гидросиликатами бария / А.Н. Гришина, Е.В. Королёв // Строительные материалы. - 2015. - № 2. - С. 72 – 76.

60. Гудилин, Е.А. Процессы кристаллизации в химическом материаловедении / Е.А. Гудилин, А.А. Елисеев. - М.: МГУ, 2006. - 90 с.

61. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. - 416 с.

62. Гусев, Б.В. Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок и модифицирование цементных систем / Б.В. Гусев, С.Ю. Петрунин // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2014. - Т. 6, № 6. - С. 50 – 57.

63. Гусев, Б.В. Отраслевое технологическое исследование «развитие российского рынка нанотехнологических продуктов в строительной отрасли до 2020 года». Часть 1. Постановка задачи и подход к реализации проекта / Б.В. Гусев, В.Р. Фаликман, Ш. Лайстнер, Б. Йошпа, А.В. Петушков // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2013. - № 1. - С. 6 – 17.

64. Гусев, Б.В. Отраслевое технологическое исследование «развитие российского рынка нанотехнологических продуктов в строительной отрасли до 2020 года». Часть 2. Анализ мирового рынка / Б.В. Гусев, В.Р. Фаликман, Ш. Лайстнер, Б. Йошпа, А.В. Петушков // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2013. - № 2 (24). - С. 6 – 20.

65. Гусев, Б.В. Отраслевое технологическое исследование «развитие российского рынка нанотехнологических продуктов в строительной отрасли до 2020 года». Часть 3. Анализ российского рынка / Б.В. Гусев, В.Р. Фаликман, Ш. Лайстнер, Б. Йошпа, А.В. Петушков // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2013. - № 3. - С. 6 – 20.

66. Гусев Б.В. I Международная научно-практическая online-конференция «применение нанотехнологий в строительстве» (8-9 декабря 2009 года) / Б.В. Гусев, В.И. Теличенко // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2009. - № 4. - С. 10 – 39.

67. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. - М.: Изд-во Мир, 1972. - 554 с.

68. Демьяненко, О.В. Влияние наноразмерного диоксида кремния на свойства цементного камня / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов // В книге: избранные доклады и международной научной конференции студентов и молодых ученых «молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы (МНТ-2015)». - 2016. - С. 193 – 196.

69. Деревянко, В.Н. Влияние наночастиц на процессы гидратации полуводного гипса / В.Н. Деревянко, А.Г. Чумак, В.Е. Ваганов // Строительные материалы. - 2014. - № 7. - С. 22 – 24.

70. Дугуев, С.В. Тонкое и сверхтонкое измельчение твердых материалов – путь к нанотехнологиям / С.В. Дугуев, В.Б. Иванова // Строительные материалы. - 2007. - № 11. - С. 29–31.

71. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. - 293 с.

72. Евельсон, Л.И. Некоторые практические аспекты фрактального моделирования структуры нанокпозиционного материала / Л.И. Евельсон, Н.П. Лукутцова, А.Н. Николаенко, Е.Н. Хомякова, Я.А. Ривоненко // Строительные материалы. - 2015. - № 11. - С. 24 – 27.

73. Езерский, В.А. Перспективы применения наномодифицированного бетона / В.А. Езерский, П.В. Монастырев, Н.В. Кузнецова, И.И. Стерхов // Строительные материалы. - 2011. - № 9. - С. 70–71.

74. Ерофеев, В.Т. Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения / В.Т. Ерофеев, Е.А. Митина, А.А. Матвиевский, А.К. Осипов, Д.В. Емельянов, П.В. Юдин // Строительные материалы. - 2007. - № 11. - С. 56–57.

75. Есаулов, Г.В. Фундаментальные исследования РААСН в стратегии развития и инновационных технологиях / Г.В. Есаулов // Градостроительство. - 2011. - № 4 (14). - С. 10 – 22.

76. Женжурист, И.А. Перспективные направления наномодифицирования в строительной керамике / И.А. Женжурист И.А. // Строительные материалы. - 2014. - № 4. - С. 36–39

77. Жерновский, И.В. Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья / И.В. Жерновский, М.С. Осадчая, А.В. Череватова, В.В. Строкова // Строительные материалы. - 2014. - № 1–2. - С. 38 – 41.

78. Жерновский, И.В. Некоторые вопросы понятийного аппарата наносистемного строительного материаловедения / И.В. Жерновский, В.В. Строкова // Строительные материалы. - 2012. - № 3. - С. 8–10.

79. Жерновский, И.В. Новые данные о наноразмерном фазообразовании в вяжущей системе «гипс — известь» / И.В. Жерновский, Н.И. Кожухова, А.В. Череватова, И.Ш. Рахимбаев, И.В. Жерновская // Строительные материалы. - 2016. - № 7. - С. 9 – 12.

80. Жерновский, И.В. Особенности фазообразования в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии наноструктурированного модификатора / И.В. Жерновский, В.В. Нелюбова, А.В. Череватова, В.В. Строкова // Строительные материалы. - 2009. - № 11. - С. 100–102.

81. Закуражнов, М.С. Эффективное модифицирование систем твердения цементного камня с использованием активированного микрокремнезема / М.С. Закуражнов, О.В. Артамонова, Е.И. Шмитько // Вестник гражданских инженеров. - 2015. - № 5 (52). - С. 126 – 132.

82. Иванов, Л.А. Нанотехнологии в строительстве: новые возможности для рынка / Л.А. Иванов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2009. - № 1. - С. 80 – 86.

83. Иноземцев, А.С. Прочность наномодифицированных высокопрочных легких бетонов / А.С. Иноземцев, Е.В. Королев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2013. - № 1. - С. 24 – 38.

84. Иноземцев, А.С. Структурообразование и свойства конструкционных высокопрочных легких бетонов с применением наномодификатора BisNanoActivus / А.С. Иноземцев, Е.В. Королев // Строительные материалы. - 2014. - № 1–2. - С. 33–37.

85. Илюхин, В.В. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / В.В. Илюхин. - М.: Наука, 1979. - 44 с.

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

87. Калашников, В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения / В.И. Калашников // Строительные материалы. - 2011. - № 3. - С. 103–106.

88. Карпов, А.И. Обзор результатов диссертационных исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 1 / А.И. Карпов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2015. - Т. 7, № 1. - С. 107 – 126.

89. Карпов, А.И. Развитие нанотехнологий в строительстве - актуальнейшая задача ученых и инженеров / А.И. Карпов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2013. - № 3. - С. 79 – 91.

90. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. - 1999. - № 6. - С. 6 – 10.

91. Каприелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения в сооружениях ММДЦ «Москва-Сити» / С.С. Каприелов, В.И. Травуш, А.В. Шейнфельд, Н.И. Карпенко и др. // Строительные материалы. - 2006. - № 10 - С. 8 – 12.

92. Кафаров, В.В. Математическое моделирование основных процессов химических производств / В.В. Кафаров, М.Б. Глебов. - М.: Высшая школа, 1991. - 400 с.

93. Кафаров, В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В.В. Кафаров. - М.: Химия, 1985. - 448 с.

94. Келсалл, Р. Научные основы нанотехнологий и новые приборы. Учебник-монография. Пер. с англ. / Р. Келсалл, А. Хамли, М. Геогеган. - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. - 528 с.

95. Кингери, У.Д. Введение в керамику / перевод с англ. А.И. Рабухина, В.К. Яновского / У.Д. Кингери. - М.: Изд-во литературы по строительству, 1967. - 499 с.

96. Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005. - 134 с.

97. Козлов, Г.В. Слоевая структура межфазных областей в полимерных композитах и нанокompозитах / Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, Х.Ш. Яхьяева, Г.М. Магомедов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2012. - № 4. - С. 28 – 35.

98. Комохов, П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита / П.Г. Комохов // Строительные материалы. - 2006. - № 9 / Наука. № 8. - С. 14–15.

99. Королев, Е.В. Динамическое моделирование наноразмерных систем / Е.В. Королев, В.А. Смирнов, А.С. Иноземцев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2012. - № 3. - С. 26 – 34.

100. Королев, Е.В. Модифицирование строительных материалов нанокремнекислотными трубками и фуллеренами / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Береговой // Строительные материалы. - 2006. - № 9. Наука. № 8. - С. 2–4.

101. Королев, Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития / Е.В. Королев // Строительные материалы. - 2014. - № 11. - С. 47 – 79.

102. Королев, Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов / Е.В. Королев // Строительные материалы. - 2014. - № 6. - С. 31–34.

103. Королев, Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении / Е.В. Королев // Строительные материалы. - 2013. - № 6. - С. 60–64.

104. Королев, Е.В. Химический состав наномодифицированного композиционного вяжущего с применением нано- и микроразмерных гидросиликатов бария / Е.В. Королев, А.Н. Гришина, А.Б. Сатюков // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2014. - Т. 6, № 4. - С. 90 – 103.

105. Королев, Е.В. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами / Е.В. Королев, М.И. Кувшинова // Строительные материалы. - 2010. - №10. - С. 85 – 88.

106. Коротких, Д.Н. Дисперсное армирование структуры бетона при многоуровневом трещинообразовании / Д.Н. Коротких // Строительные материалы. - 2011. - № 3. - С. 96–99.

107. Коротких, Д.Н. Наноармирование структуры цементного камня кристаллами этtringита в задачах повышения трещиностойкости бетонов / Д.Н. Коротких, Е.М. Чернышов // Строительство и архитектура: Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Выпуск №1 (9). Воронеж. - 2008. - С. 67 – 74.

108. Коротких, Д.Н. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д.Н. Коротких, О.В. Артамонова, Е.М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет – журнал. - 2009. - № 2. - С. 42 – 49.

109. Кособудский, И.Д. Введение в химию и физику наноразмерных объектов / И.Д. Кособудский, Ю.Г. Юрков, Н.М. Ушаков. - Саратов: Вертикаль, 2007. - 182 с.

110. Кособудский, И.Д. Физическая химия наноразмерных объектов: композиционные материалы / И.Д. Кособудский, В.В. Симаков, Ю.Г. Юрков, Н.М. Ушаков. - Саратов: Рата, 2009. - 230 с.

111. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин и др. - М.: Техносфера, 2009. - 208 с.

112. Кузьмина, В.П. Механоактивация материалов для строительства. Цемент / В.П. Кузьмина // Строительные материалы. - 2007. - № 6. - С. 74–75.

113. Кузьмина, В.П. Механоактивация материалов для строительства. Известь / В.П. Кузьмина // Строительные материалы. - 2007. - № 10. - С. 38–39.

114. Кузьмина, В.П. Создание строительных композитов многоуровневого строения при введении нанодобавок типа «снизу-вверх» / В.П. Кузьмина // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2012. - № 5. - С. 88 – 96.

115. Кузьмина, В.П. Создание строительных композитов многоуровневого строения при введении нанодобавок типа «сверху-вниз» / В.П. Кузьмина // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2012. - № 6. - С. 69 – 77.
116. Леонтьев, С.В. Влияние многослойных углеродных нанотрубок на структуру и свойства автоклавного газобетона пониженной плотности / С.В. Леонтьев, В.А. Голубев, В.А. Шаманов, А.Д. Курзанов // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. - 2016. Т. 1. - С. 444 – 451.
117. Леонтьев, С.В. Многокритериальная оптимизация состава теплоизоляционного автоклавного газобетона, модифицированного дисперсией углеродных нанотрубок / С.В. Леонтьев, В.А. Шаманов, А.Д. Курзанов, Г.И. Яковлев // Строительные материалы. - 2017. - № 1-2. - С. 31 – 40.
118. Лесовик, В.С. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» / В.С. Лесовик, В.В. Строкова // Строительные материалы. - 2006. - № 9. / Наука. № 8. - С. 18–20.
119. Лесовик, В.С. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов / В.С. Лесовик, В.В. Потапов, Н.И. Алфимова, О.В. Ивашова // Строительные материалы. - 2011. - № 12. - С. 60–61.
120. Логгинов, Г.И. Исследование гидратационного твердения негашеной извести / Г.И. Логгинов, П.А. Ребиндер, В.П. Сухова // ДАН СССР. - 1954. - Т. 99, № 4. - С. 569 – 572.
121. Лукутцова, Н.П. Наномодифицирующие добавки в бетон / Н.П. Лукутцова // Строительные материалы. - 2010. - № 9. - С. 101–104.
122. Лукутцова, Н.П. Особенности структурообразования цементного камня с углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавкой / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, Е.Г. Карпиков // Строительные материалы. - 2011. - № 9. - С. 66–67.
123. Лукутцова, Н.П. Фотокаталитическое покрытие на основе добавки нанодисперсного диоксида титана / Н.П. Лукутцова, О.А. Постникова, Г.Н. Соболева, Д.В. Ротарь, Е.В. Оглоблина // Строительные материалы. - 2015. - № 11. - С. 5 – 8.

124. Мелихов, И.В. Тенденции развития нанохимии / И.В. Мелихов // Российский химический журнал. - 2002. - Т. XLVI, № 5. - С. 7 – 14.

125. Мелихов, И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И.В. Мелихов. - М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2010. - 310 с.

126. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. - М.: Изд-во литературы по строительству, 1971. - 224 с.

127. Накамото, К. Инфракрасные и спектры комбинационного рассеяния неорганических и координационных соединений. Пер с англ. / К. Накамото. - М.: Мир, 1991. - 536 с.

128. Нанотехнология. - М.: Изд. Большая российская энциклопедия, 1998. - 781 с.

129. Нанотехнологии. Термины и определения / Проект ГОСТ Р. – М.: Стандартиформ, 2009. – 34 с.

130. Нелюбова, В.В. Автоклавный газобетон с наноструктурированным модификатором алюмосиликатного состава / В.В. Нелюбова, И.И. Подгорный, В.В. Строкова, Ю.В. Пальшина // Строительные материалы. - 2016. - № 4. - С. 72 – 75.

131. Нелюбова, В.В. Силикатные материалы автоклавного твердения с наноструктурированным модификатором в условиях высокотемпературных воздействий / В.В. Нелюбова, И.В. Жерновский, В.В. Строкова, М.В. Безродных // Строительные материалы. - 2012. - № 9. - С. 8–9.

132. Нелюбова, В.В. Строительные композиты с применением наноструктурированного вяжущего на основе сырья различных генетических типов / В.В. Нелюбова, В.В. Строкова, Н.В. Павленко, И.В. Жерновский // Строительные материалы. - 2013. - № 2. - С. 11–15.

133. Низина, Т.А. Результаты экспериментальных исследований цементных композитов, модифицированных водорастворимыми аддуктами нанокластеров углерода / Т.А. Низина, А.Н. Пономарев, С.Н. Кочетков, А.А. Козеев // Вестник

Волжского регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. - 2011. - № 14. - С. 117 – 120.

134. Новичков, Н.Н. Англо-русский словарь по нанотехнологиям / English-Russian Dictionary of Nanotechnologies / Н.Н. Новичков. Издательство: Информационное агентство АРМС-ТАСС, 2010. - 1100 с.

135. Нуртдинов, М.Р. Мелкозернистые бетоны, модифицированные нановолокнами $AlOOH$ и Al_2O_3 / М.Р. Нуртдинов, В.Г. Соловьев, А.Ф. Бурьянов // Строительные материалы. - 2015. - № 2. - С. 68 – 71.

136. Овчаренко, Г.И. Контактно-конденсационные свойства гидратных фаз цементного камня / Г.И. Овчаренко, А.О. Садрашева, О.Е. Аладикова, Г.В. Фролова // Ползуновский альманах. - 2017. - № 2. - С. 207 - 210.

137. Олейников, Н.Н. Эффект топохимической памяти: природа и роль в синтезе твердофазных веществ и материалов / Н.Н. Олейников // Российский химический журнал. - 1995. - Т. 39, № 2. - С. 85 – 94.

138. Оуэнс, Ф. Нанотехнологии / Ф. Оуэнс, Ч. Пул. - М.: Техносфера, 2004. - 327 с.

139. Панина, А.А. Активированные дисперсные минеральные наполнители для портландцемента / А.А. Панина, А.В. Корнилов, Т.З. Лыгина // Строительные материалы. - 2013. - № 12. - С. 74–75.

140. Панина, Т.И. Эффективность применения комплексной наномодифицирующей добавки на основе цеолитов в строительных материалах / Т.И. Панина, Ю.Н. Толчков, А.Г. Ткачев, З.А. Михалева, Е.В. Галунин, Н.Р. Меметов, А.И. Попов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2016. - Т. 8, № 5. - С. 116 – 132.

141. Панфилова, М.И. Влияние нанодобавок на структурные и механические свойства композитных материалов / М.И. Панфилова, М.В. Фомина, Г.Г. Мохов, Р.Р. Сарбаев // Научное обозрение. - 2015. - № 23. - С. 40 – 43.

142. Панфилова, М.И. Физико-химические свойства строительных материалов на основе углеродных нанотрубок / М.И. Панфилова, М.В. Фомина, С.Д. Епихин // Научное обозрение. - 2015. - № 23. - С. 44 – 49.

143. Пономарев, А.Н. Нанобетон: концепция и проблемы / А.Н. Пономарев // Строительные материалы. - 2007. - № 6. - С. 69– 70.

144. Помазков, В.В. Вопросы кинетики гидратации минеральных вяжущих веществ. Исследования по цементным и силикатным бетонам / В.В. Помазков. Тр. пробл. лаб., вып. 7. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1964. - С. 5 – 21.

145. Попов, А.И. Перспективы инновационного развития отрасли строительных материалов на основе использования наномодифицирующих добавок / А.И. Попов, Ю.Н. Толчков, З.А. Михалева // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2013. - № 1 (8). - С. 107 – 111.

146. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Пер с англ. / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. - М.: Мир, БИНОМ лаборатория знаний, 2006. - 440 с.

147. Пухаренко, Ю.В.. Влияние углеродных наноматериалов на структуру и свойства цементных бетонов / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.Д. Староверов // В сборнике: Бетон и железобетон - взгляд в будущее научные труды III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону: в 7 т. - 2014. - С. 205 – 212.

148. Пухаренко, Ю.В. Модифицирование цементных композитов смешанным наноуглеродным материалом фуллероидного типа / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.А. Никитин, Д.Г. Летенко, В.Д. Староверов // Технологии бетонов. - 2013. - № 12 (89). - С. 13 – 15.

149. Пухаренко, Ю.В. Наномодифицированный бетон на основе отходов камнедробления / Ю.В. Пухаренко, С.Н. Панарин, С.И. Веселова, И.У. Аубакирова, С.А. Черевко, В.Д. Староверов // Вестник гражданских инженеров. - 2011. - № 3. - С. 72 – 76.

150. Пухаренко, Ю.В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонной смеси / Ю.В. Пухаренко, В.А. Никитин, Д.Г. Летенко // Строительные материалы. - 2006. - № 9 / Наука. № 8. - С. 11–13.

151. Пухаренко, Ю.В. Фуллероидные углеродные наночастицы для модификации бетонов / Ю.В. Пухаренко, В.Д. Староверов, Д.И. Рыжов // Технологии бетонов. - 2015. - № 3-4 (104-105). - С. 40 – 43.

152. Пыкин, А.А. Регулирование свойств бетонов добавками на основе нанодисперсного шунгита / А.А. Пыкин, Н.П. Лукутцова, Г.В. Костюченко // Технологии бетонов. - 2013. - № 12 (89). - С. 34 – 35.

153. Радущкевич, Л.В. Попытки статистического описания пористых сред / Л.В. Радущкевич // Основные проблемы теории физической адсорбции: Сборник докладов Первой Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. - М.: Наука, 1970. - С. 270 – 286.

154. Рамбиди, Н.Г. Структура и свойства наноразмерных образований. Реалии сегодняшней нанотехнологии / Н.Г. Рамбиди. - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. - 376 с.

155. Рамбиди, Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий / Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 456 с.

156. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. - М.: Стройиздат, 1989. - 188 с.

157. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. - М.: Стройиздат, 1985. - 220 с.

158. Рахимов, Р.З. Влияние многослойных углеродных нанотрубок в составе комплексной добавки на макро и мезоструктуру цементного камня / Р.З. Рахимов, М.Г. Габидуллин, О.В. Стоянов, А.Ф. Хузин, А.Н. Габидуллина // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17, № 2. - С. 65 – 68.

159. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / П.А. Ребиндер. - М.: Наука, 1978. - 368 с.

160. Рогинский, С.З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории / С.З. Рогинский. - М.: Наука, 1979. - 416 с.

161. Родионов, Б.Н. Нанотехнологии и оборудование для производства перспективных материалов / Б.Н. Родионов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2008. - № 11. - С. 50 – 52.

162. Русанов, А.И. Удивительный мир наноструктур / А.И. Русанов // Журнал общей химии. - 2002. - Т. 72, вып. 4. - С. 532 – 549.

163. Рыжов, Д.И. Применение наномодифицированных добавок для железобетонных изделий / Д.И. Рыжов // Вестник гражданских инженеров. - 2015. - № 6 (53). - С. 146 – 150.

164. Салахов, А.М. Нанотехнология – гарантия заданных свойств керамических материалов / А.М. Салахов, А.Н. Ливада, Р.А. Салахова // Строительные материалы. - 2008. - № 4. - С. 27–29.

165. Санчез, Ф. Нанотехнологии в производстве бетонов. Обзор / Ф. Санчез, К. Соболев // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. - 2013. - № 3. - С. 262 – 289.

166. Сарайкина, К.А. Наноструктурирование цементного камня при дисперсном армировании базальтовым волокном / К.А. Сарайкина, В.А. Голубев, Г.И. Яковлев, С.А. Сеньков, А.И. Политаева // Строительные материалы. - 2015. - № 2. - С. 34 – 38.

167. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. - М.: Изд-во МГУ, 2003. - 288 с.

168. Скрипникова, Н.К. Прочность цементного камня на основе наноструктурированного вяжущего вещества / Н.К. Скрипникова, Н.А. Сазонова // Строительные материалы. - 2014. - № 6. - С. 38–40.

169. Славчева, Г.С. Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3D-печати: проблема управления и возможности арсенала "нано" / Г.С. Славчева, О.В. Артамонова // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2018. - Т. 10, № 3. - С. 107 – 122.

170. Смирнов, В.А. Моделирование и инструментальные средства численного анализа в нанотехнологии материаловедения: обзор / В.А. Смирнов,

Е.В. Королев, А.В. Евстигнеев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2014. - Т. 6, № 5. - С. 34 – 58.

171. Смирнов, В.А. Стохастическое моделирование наноразмерных систем / В.А. Смирнов, Е.В. Королев, С.С. Иноземцев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2012. - № 1. - С. 6 – 14.

172. Смирнов, В.А. Фрактальный анализ микроструктуры наномодифицированного композита / В.А. Смирнов, Е.В. Королев, А.М. Данилов, А.Н. Круглова // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2011. - № 5. - С. 78 – 86.

173. Смоликов, А.А. Нанотрубчатый наполнитель на основе хризотила для теплостойких композиционных материалов / А.А. Смоликов, Л.Ю. Огрель, А.И. Везенцев // Строительные материалы. - 2009. - № 8. - С. 81–83.

174. Современный энциклопедический словарь. - М.: Большая российская энциклопедия, 1997. OCR Палек, 1998. - 510 с.

175. Степанова, М.П. Наноструктурные портландито-алюмосиликатные контактно-конденсационные системы твердения и композиты на их основе / М.П. Степанова, Н.Д. Потамоснева, Е.М. Чернышов, Ю.М. Баженов // Вестник МГСУ – Москва. - 2013. - № 2. - С. 114 – 122.

176. Строкова, В.В. Комплексная система мониторинга и управления процессом получения наноструктурированного вяжущего / В.В. Строкова, Н.В. Павленко, Е.В. Мирошников // Строительные материалы. - 2011. - № 5. - С. 54–56.

177. Строкова, В.В. Особенности механизма твердения наноструктурированного вяжущего / В.В. Строкова, М.Н. Сивальнева, И.В. Жерновский, В.А. Кобзев, В.В. Нелюбова // Строительные материалы. - 2016. - № 1-2. - С. 62 – 69.

178. Строкова, В.В. Свойства композиционного вяжущего на основе наноструктурированной суспензии / В.В. Строкова, Д.Д. Нецвет, В.В. Нелюбова, И.В. Серенков // Строительные материалы. - 2017. - № 1-2. - С. 50 – 54.

179. Строкова, В.В. Фазообразование в системе цемент–известь–кремнезем в гидротермальных условиях с использованием наноструктурированного

модификатора / В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, Н.И. Алтынник, И.В. Жерновский, Е.Г. Осадчий // Строительные материалы. - 2013. - № 9. - С. 30–32.

180. Суздаев, И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. - М.: КомКнига, 2006. - 592 с.

181. Сумин, А.В. Пеногазобетон с наноструктурированным модификатором / А.В. Сумин, В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, С.А. Еременко // Строительные материалы. - 2016. - № 1-2. - С. 70 – 75.

182. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. - М.: Москва, 2012. - 55 с.

183. Тейлор, Дж. Введение в теорию ошибок / Дж. Тейлор. - М.: Изд. Мир, 1985. - 272 с.

184. Тейлор, Х. Химия цемента / Х.Тейлор. - М.: Мир, 1996. - 560 с.

185. Тимашев, В.В. Структура самоармированного цементного камня / Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов / В.В. Тимашев. - М.: Наука, 1986. - С. 390 – 400.

186. Ткачёв, А.Г. Исследование влияния модифицирующих добавок на основе гелеобразных дисперсий углеродных наноматериалов на свойства строительных композитов / А.Г. Ткачёв, З.А. Михалёва, А.И. Попов, Ю.Н. Толчков, Т.И. Панина // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2012. - № 4. - С. 15 – 23.

187. Токарев, Ю.В. Эффективность модификации гипсового вяжущего углеродными нанотрубками и добавками различной дисперсности / Ю.В. Токарев, Е.О. Гинчицкий, Г.И. Яковлев, А.Ф. Бурьянов // Строительные материалы. - 2015. - № 6. - С. 84 – 87.

188. Толковый словарь иностранных слов / Под ред. Л.П. Крысина. - М.: Русский язык, 1998. - 847 с.

189. Толмачев, С.Н. Исследование механизма структурообразования прессованных цементно-песчаных бетонов с углеродными наночастицами / С.Н. Толмачев, Е.А. Беличенко, Т.М. Мисько // Строительные материалы. - 2011. - № 9. - С. 61–63.

190. Толчков, Ю.Н. Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками: актуальные направления разработки промышленных технологий / Ю.Н. Толчков, З.А. Михалёва, А.Г. Ткачёв, А.И. Попов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2012. - № 6 (22). - С. 57 – 67.

191. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазовых материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев - М.: Изд-во МГУ. Наука. - 2006. - 400 с.

192. Третьяков, Ю.Д. Самоорганизация в физико-химических системах на пути создания новых материалов / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, Е.А. Гудилин, А.А. Вертегел, А.Н. Баранов // Неорганические материалы. - 1994. - Т. 30, № 3. - С. 277 – 290/

193. Третьяков, Ю.Д. Химия и технология твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, Х. Лепис. - М.: МГУ, 1985. - 364 с.

194. Уваров, Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. - 2001. - Т. 70, № 4. - С. 307 – 329.

195. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. - М.: Высшая школа, 1997. - 527 с.

196. Урханова, Л.А. Бетоны на композиционных вяжущих с нанодисперсной фуллеренсодержащей добавкой / Л.А. Урханова, С.Л. Буянтуев, С.А. Лхасаранов, А.С. Кондратенко // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2012. - № 1. - С. 33 – 45.

197. Урханова, Л.А. Исследование возможности применения наномодификаторов в технологии эффективных строительных материалов / Л.А. Урханова, И.А. Алексеева, С.А. Лхасаранов // Технологии бетонов. - 2014. - № 2 (91). - С. 52 – 55.

198. Урханова, Л.А. Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами, полученными из угольного пека / Л.А. Урханова, С.Л. Буянтуев, С.А. Лхасаранов, А.Б. Хмелев, А.А. Урханова // Строительные материалы. - 2017. - № 1-2. - С. 19 – 25.

199. Урханова, Л.А. Модифицированный бетон с нанодисперсными добавками / Л.А. Урханова, С.А. Лхасаранов, С.П. Бардаханов // Строительные материалы. - 2014. - № 8. - С. 52 – 55.

200. Урханова, Л.А. Силикатные бетоны на основе активированного вяжущего из некондиционной извести и эффузивных пород / Л.А. Урханова, Д.М. Пермяков, А.Ж. Чимитов // Строительные материалы. - 2004. - № 8. - С. 40 – 41.

201. Фаликман, В.Р. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве строительных материалов / Фаликман В.Р. // Строительные материалы. - 2013. - № 9. - С. 77–81.

202. Фаликман, В.Р. «Простор за пределом», или как нанотехнологии могут изменить мир бетона часть 1 / В.Р. Фаликман, К.Г. Соболев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2010. - № 6. - С. 17 – 31.

203. Фаликман, В.Р. «Простор за пределом», или как нанотехнологии могут изменить мир бетона часть 2 / В.Р. Фаликман, К.Г. Соболев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2011. - № 1. - С. 21 – 33.

204. Федосов, С.В. Кольматация: явление, теория, перспективы применения для управления процессами коррозии бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, А.С. Евсяков // Строительные материалы. - 2017. - № 10. - С. 10 – 17.

205. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. - М.: Наука, 1986. - 208 с.

206. Хамова, Т.В. Биоактивные микро- и нанокомпозиты для строительных материалов, формируемых золь-гель-методом / Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Д.Ю. Власов, В.М. Михальчук, О.В. Франк-Каменецкая, А.М. Маругин, В.Ю. Долматов // Строительные материалы. - 2007. - № 4. - С. 86–88.

207. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / П. Харрис. - М.: Техносфера, 2003. - 336 с.

208. Хвостенков, С.И. Интенсификация производства автоклавных материалов путем механохимической активации сырьевых смесей / С.И. Хвостенков // Строительные материалы. - 2007. - № 12. - С. 8–11.

209. Ходаков, Г.С. Физика измельчения / Г.С. Ходаков. - М.: Наука, 1972. - 308 с.
210. Хозин, В.Г. Модификация строительных полимеров (поливинилхлорида и эпоксидных) однослойными углеродными нанотрубками / В.Г. Хозин, Р.К. Низамов, Л.А. Абдрахманова // Строительные материалы. - 2017. - № 1-2. - С. 55 – 61.
211. Хозин, В.Г. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов / В.Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов // Строительные материалы. - 2015. - № 2. - С. 25 – 33.
212. Хрусталева, Б.М. Наномодифицированный бетон / Б.М. Хрусталева, В.Н. Яглов, Я.Н. Ковалев, В.Н. Романюк, Г.А. Бурак, А.А. Меженцев, Н.С. Гуриченко // Наука и техника. - 2015. - № 6. - С. 3 – 8.
213. Хузин, А.Ф. Кинетика тепловыделения при гидратации цемента, модифицированного комплексной наномодифицированной добавкой / А.Ф. Хузин // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. - 2016. - № 1 (35). - С. 216 – 220.
214. Хузин, А.Ф. Модификация цементных композитов углеродными нанотрубками / А.Ф. Хузин, М.Г. Габидуллин, Р.З. Рахимов, А.Н. Габидуллина, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16, № 5. - С. 115 – 118.
215. Хузин, А.Ф. Оптимизация состава и технологии приготовления комплексной наномодифицированной добавки для цементных композитов и влияние ее на прочность цементного камня / А.Ф. Хузин, Р.З. Рахимов, О.В. Стоянов, М.Г. Габидуллин // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18, № 9. - С. 110 – 113.
216. Хузин, А.Ф. Ускорение твердения цементных композитов модифицированных добавками с углеродными нанотрубками / А.Ф. Хузин, М.Г. Габидуллин, Р.З. Рахимов, А.Н. Габидуллина, О.В. Стоянов // Вестник Волжского

регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. - 2014. - № 17. - С. 209 – 214.

217. Чернышов, Е.М. Автоклавное синтезное твердение силикатных материалов: развитие пространственно-геометрической концепции структурообразования / Е.М. Чернышов, В.А. Попов // Достижения строительного материаловедения. СПб.: ООО «Изд-во ОМ-Пресс». - 2004. - С. 32 – 39.

218. Чернышов, Е.М. Геометрия структурообразования конгломератных строительных композитов и синтез их прочности / Е.М. Чернышов, В.А. Попов // Проблемы прочности и долговечности бетона и железобетона: Матер. научно-техн. конф. к 100-летию со дня рождения проф. Полака А.Ф. Уфа : УГНТУ, БашНИИСтрой. - 2011. - С. 12 – 26.

219. Чернышов, Е.М. Закономерности развития структуры автоклавных материалов / Е.М. Чернышов // Строительные материалы. - 1992. - №1. - С. 28 – 31.

220. Чернышов, Е.М. Идентификация характеристик структуры искусственного портландитового камня контактно-конденсационного твердения / Е.М. Чернышов, Н.Д. Потамошнева // Современные проблемы строительного материаловедения: материалы пятых акад. чтений РААСН. Воронеж. - 1999. - С. 534 – 538.

221. Чернышов, Е.М. К концептуальным моделям управления сопротивлением разрушению наномодифицированных структур конгломератных строительных композитов / Е.М. Чернышов, Г.С. Славчева, О.В. Артамонова // Известия КГАСУ. - 2014. - № 3 (29). - С. 156 - 161.

222. Чернышов, Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 2. К проблеме концептуальных моделей наномодифицирования структуры / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Строительные материалы. - 2014. - № 4. - С. 73 – 83.

223. Чернышов, Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 3. Эффективное

наномодифицирование систем твердения цемента и структуры цементного камня (критерии и условия) / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Строительные материалы. - 2015. - № 10. - С. 54 – 64.

224. Чернышов, Е.М. Концепции и основания технологии наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 4. Золь-гель технология нано-, микродисперсных кристаллов портландита для контактно-конденсационного компактирования структур портландитового камня и композитов на его основе / Е.М. Чернышов, Н.Д. Потамошнев, О.В. Артамонова // Строительные материалы. - 2015. - № 11. - С. 65 – 74.

225. Чернышов, Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 5. Эффективное микро-, наномодифицирование систем гидротермально-синтезного твердения и структуры силикатного камня (критерии и условия) / Е.М. Чернышов, В.А. Попов, О.В. Артамонова // Строительные материалы. - 2016. - № 9. - С. 38 – 46.

226. Чернышов, Е.М. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты / Е.М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве. - 2009. - №1. - С. 45 – 59.

227. Чернышов, Е.М.. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева. Воронеж: Научная книга, 2016. - 132 с.

228. Чернышов, Е.М. Научные основания повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Вестник Центрального территориального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. Выпуск 15: сб. науч. ст. – Воронеж. - 2016. - С. 171 – 210.

229. Чернышов, Е.М. Образовательная программа повышения квалификации специалистов предприятий строительной индустрии «проектирование, изготовление и диагностика наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов» / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Д.Н. Коротких, А.И. Макеев, Г.С. Славчева, Н.Д.

Потамошнева, В.А. Попов, И.И. Акулова, А.А. Бедарев // Международный журнал экспериментального образования. - 2016. - № 6-1. - С. 155 – 156.

230. Чернышов, Е.М. О структуре порового пространства строительных материалов с позиций и в категориях наноконцепции / Чернышов Е.М., Славчева Г.С. // Современные проблемы строительного материаловедения и технологии: Матер. Междунар. конгресса «Наука и инновации в строительстве SIB-2008». Том 1. Книга 2. - С. 630 – 636.

231. Чернышов, Е.М. Портландито-алюмосиликатные контактно-конденсационные системы твердения и композиты на их основе: возможные механизмы структурообразования / Е.М. Чернышов, М.П. Степанова, Н.Д. Потамошнева // Строительство и архитектура: Научный вестник Воронеж. госуд. арх.-строит. ун-та. - 2012. - Вып. №3 (12). - С. 86 – 95.

232. Чернышов, Е.М. Портландито-алюмосиликатные контактно-конденсационные системы твердения и композиты на их основе: оптимизация определяющих условий и факторов технологии / Е.М. Чернышов, М.П. Степанова, Н.Д. Потамошнева // Строительство и архитектура: Научный вестник Воронеж. госуд. арх.-строит. ун-та. - 2012. - Вып. №3 (12). - С. 96 – 105.

233. Чернышов, Е.М. Прикладные нанотехнологические задачи повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Нанотехнологии в строительстве. - 2017. Т. 9, № 1. - С. 25–41.

234. Чернышов, Е.М. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Д.Н. Коротких, А.И. Макеев, Н.Д. Потамошнева, Г.С. Славчева // Строительные материалы. - 2008. - № 2. - С. 32–36.

235. Чернышов, Е.М. Проблемы формирования систем сложения зернистых смесей в задачах конструирования структур конгломератных строительных композитов / Е.М. Чернышов, В.А. Попов // Вестник Центрального территориального отделения российской академии архитектуры и строительных наук: Выпуск 14. Липецк-Воронеж. - 2015. - С. 195 – 221.

236. Чернышов, Е.М. Управление реологическими и конструкционными свойствами цементного камня при наномодифицировании / Е.М. Чернышов, Г.С. Славчева, О.В. Артамонова // Нанотехнологии в строительстве. - 2016. - Т. 8, № 6. - С. 87 – 101.

237. Чернышов, Е.М. Уровни организации и иерархия структуры строительных композитов в строительных конструкциях / Е.М. Чернышов // Механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов: сб. статей по матер. 7-ой междунар. науч. конф. в 2 т. Т.1 / РААСН, Воронежский ГАСУ. Воронеж. - 2013. - С. 129 – 166.

238. Чернышов, Е.М. Физико-химия структурообразования портландито-карбонатных систем контактно-конденсационного твердения / Е.М. Чернышов, О.Б. Кукина, Н.Д. Потамошнева, О.Р. Сергуткина // Современные проблемы строительного материаловедения и технологии: Матер. Междунар. конгресса «Наука и инновации в строительстве SIB-2008». - Т. 1. - Книга 2. - С. 621 – 629.

239. Чернышов, Е.М. Формирование нано- и микроразмерных кристаллов портландита для компактированных контактно-конденсационных структур искусственного камня / Е.М. Чернышов, Н.Д. Потамошнева // Вестник Центрального регионального отделения РААСН: Выпуск 6. Воронеж-Тверь. - 2007. - С. 243 – 249.

240. Чернышов, Е.М. Формула «4С» (состав-структура- состояние - свойства» в концептуально-методологической парадигме современного системного материаловедения / Е.М. Чернышов // Строительные материалы – 4С: состав, структура, состояние, свойства: Междунар. сборник научн. трудов. Новосибирск. - 2015. - С. 5 – 12.

241. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г. Д. Чукин. - М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. - 172 с.

242. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. - 309 с.

243. Шаповалов, Н.А. Оптимизация структуры наносистем на примере высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии / Н.А. Шаповалов, В.В. Строкова, А.В. Череватова // Строительные материалы. - 2006. - № 9 / Наука. № 8. - С. 16–17.

244. Шведова, М. А.. Синтез наноразмерных гидрозолей алюминия и железа золь-гель методом / М. А. Шведова, А.И. Панкратова, О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина // III Международная научная конференция Наноструктурные материалы – 2012. Россия – Украина – Беларусь. - 19 – 22 ноября 2012 года, Санкт-Петербург. - С. 504.

245. Шейнфельд, А.В. Особенности формирования иерархической микро- и наноструктуры цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами / А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 2016. – № 2. – С. 16 - 21.

246. Щуров, А.Ф. Дисперсная структура и прочность гидросиликатов кальция / А.Ф. Щуров // Гидросиликаты и их применение. Тез. докл. Всесоюзного семинара. Каунас. - 1980. - С. 159 – 161.

247. Щукин, Е.Д. Проблемы современной кристаллографии. О срастании кристаллов при образовании дисперсных кристаллизационных структур / Е.Д. Щукин, Е.А. Алехина, П.А. Ребиндер. - М.: Наука, 1975. - С. 61 – 71.

248. Эйринг, Г. Основы химической кинетики / Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. - М.: Изд-во Мир, 1983. - 527 с.

249. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. - М.: Высшая школа, 1984. - 463 с.

250. Яковлев, Г.И. Влияние дисперсий многослойных углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики и структуру строительной керамики / Г.И. Яковлев, Ю.Н. Гинчицкая, О. Кизиниевич, В. Кизиниевич, А.Ф. Гордина // Строительные материалы. - 2016. - № 8. - С. 25 – 29.

251. Яковлев, Г.И. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения / Г.И.

Яковлев, Г.Н. Первушин, Я. Керене, И.С. Полянских, И.А. Пудов, Д.Р. Хазеев, С.А. Сеньков // Строительные материалы. - 2014. - № 1–2. - С. 3 – 7.

252. Яковлев, Г.И. Наномодифицирование керамических материалов строительного назначения / Г.И. Яковлев, М.С. Полянских, Р. Мачюлайтис, Я. Керене, Ю. Малайшкене, О. Кизиневич, А.В. Шайбадуллина, А.Ф. Гордина // Строительные материалы. - 2013. - № 4. - С. 62–64.

253. Яковлев, Г.И. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А.Ф. Бурьянов, В.И. Колодов, Г.А. Крутиков, Х.-Б. Фишер, Я. Керене // Строительные материалы. - 2009. - № 3. - С. 99–102.

254. Яковлев, Г.И. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А. Корженко, А.Ф. Бурьянов, И.А. Пудов, А.А. Лушникова // Строительные материалы. - 2011. - № 2. - С. 47–51.

255. Яковлев, Г.И. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А. Корженко, А.Ф. Бурьянов, Я. Керене, И.С. Маева, Д.Р. Хазеев, И.А. Пудов, С.А. Сеньков // Строительные материалы. - 2013. - № 2. - С. 25–29.

256. Яковлев, Г.И. Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок. / Г.И. Яковлев, Ю.О. Михайлов, Ю.Н. Гинчицкая, О. Кизиневич, П.А. Тайбахтина, Ю.А. Балобанова // Строительные материалы. - 2017. - № 1-2. - С. 10 – 13.

257. Яковлев, Г.И. Структуризация цементных вяжущих матриц многослойными углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, И.А. Пудов, И.Г. Дулесова, А.Ф. Бурьянов, М. Сабер // Строительные материалы. - 2011. - № 11. - С. 22–24.

258. Яковлев, Г.И. Структурная модификация новообразований в цементной матрице дисперсиями углеродных нанотрубок и нанокремнеземом / Г.И. Яковлев,

И.С. Полянских, Г.Н. Первушин, Г. Скрипкюнас, И.А. Пудов, Е.А. Карпова // *Строительные материалы*. - 2016. - № 1-2. - С. 16 – 20.

259. Aitchin, P.C. Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow / P.C. Aitchin // *Cement and concrete research*. - 2000. - Vol. 30. - No. 9. - pp. 1349–1359.

260. Allen, A.J. Composition and density of nanoscale calcium – silicate – hydrate in cement / A.J. Allen, J. Thomas, H.M. Jennings // *Nature Materials*. - 2007. - № 6 (April). - Pp. 311 – 316.

261. Arrard, G.S.. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica / G.S. Arrard, C. Glyde J., C. Goltner // *Nature (London)* 378. - 1995. - Pp. 366 – 368.

262. Artamonova, O.V. Evolutionary route in the solid state formation of building composites / O.V. Artamonova // *European Journal of Natural History*. - 2016. - № 4. - С. 12 – 16.

263. Artamonova, O.V. Structure of cement systems as objects of nanomodification / O.V. Artamonova, G.S. Slavcheva. *Scientific Herald of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture*. - 2016. - № 1 (29). - С. 13 – 26.

264. Bartos, P.J.M. Nanotechnology in construction: a roadmap for development / P.J.M. Bartos In: Z. Bittnar, P.J.M. Bartos, J. Nemecek, V. Smilauer, J. Zeman editors // *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague, Czech Republic. - 2009. - Pp. 15 – 26.

265. Basu, B. *Advanced structural ceramics* / B. Basu, K. Balani. - Willey-American Ceramic Society, 2011. - 512 p. ISBN:0470497114. 2011.

266. Beaudoin, J.J. Formation and properties of C – S – H – HDTMA nano-hybrids / J.J. Beaudoin, H. Drame, L. Raki, R. Alizadeh // *Journal of Materials Research*. - 2008. - № 23 (10). - Pp. 2804 – 2815.

267. Beaudoin, J.J. Formation and properties of C – S – H – PEG nano-structures / J.J. Beaudoin , H. Drame, L. Raki, R. Alizadeh // *Materials Journal*. - 2009. - № 1 – 6. doi: 10.1617/s11527-008-9439-x.

268. Bhushan, B. (Ed.) Handbook of Nanotechnology / B. (Ed.)Bhushan. – Springer, 2004. - 1222 p.
269. Bjornstrom, J. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement / J. Bjornstrom, A. Martinelli, A. Matic, L. Borjesson, I. Panas // Chemical Physics Letters. - 2004. - № 392 (1 – 3). - Pp. 242 – 248.
270. Burakov, A.E. Effect of Ultrasound on Catalytic System for synthesizing Carbon Nanomaterials / A.E. Burakov, E.Yu. Filatova, A.G. Tkachev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2014. - Vol. 48. - №. 4. - P. 493 – 496.
271. Burakov, A.E. Removal of heavy-metal ions from aqueous solutions using activated carbons: effect of adsorbent surface modification with carbon nanotubes / A.E. Burakov, I.V. Romantsova, A.E. Kucherova, A.G. Tkachev // Adsorption Science & Technology. - 2014. - Vol. 32. - № 9. - Pp. 737 – 747.
272. Chen, J. Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications / J. Chen, C-S. Poon // Build Environ. - 2009. - № 44(9). - Pp. 1899 – 1906.
273. Chen, K.L. Preparation of zirconia nanocrystals from concentrated zirconium aqueous solutions / K.L. Chen, A.S.T. Chiang, H.R. Tsao // Journal of Nanoparticle Research. - 2001. - № 3. - P. 119 – 126.
274. Chong, K.P. Smart and designer structural material systems / K.P. Chong, E.J. Garboczi // Progress in structural engineering and materials. - 2002. - № 4. - Pp. 417 – 430.
275. Collepardi, M. Influence of Amorphous Colloidal Silica on the Properties of Self-Compacting Concretes / M. Collepardi, J.J. Ogoumah-Olagot, U. Skarp et al.// Proceedings of the International Conference. Challenges in Concrete Construction Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction. Dundee, UK. - 2002. - Pp. 473 – 483.
276. Collepardi, M. Optimization of Silica Fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes / M. Collepardi, S. Collepardi, U. Skarp et al. // Proceedings of 8th CANMET/ACI International Conference on Fly

Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. SP-221. Las Vegas, USA. - 2004. - Pp. 495 – 506.

277. Constantinides, G. On the use of nanoindentation for cementitious materials / G. Constantinides, F. Ulm, Kv. Vliet // *Materials and Structures*. - 2003. - № 36(257). - Pp. 191 – 196.

278. Constantinides, G. The nanogranular nature of C – S – H / G. Constantinides, F. Ulm // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. - 2007. - № 55(1). - Pp. 64 – 90.

279. Corradi, M. Controlling Performance in Ready Mixed Concrete / M. Corradi, R. Khurana and R. Magarotto // *Concrete International*. - 2004. - V. 26. - № 8. - Pp. 123 – 126.

280. Dolado, J.S. A molecular dynamic study of cementitious calcium silicate hydrate (C-S-H) gels / J.S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekers // *Journal of the American Ceramic Society*. - 2007. - № 90 (12). Pp. 1245 – 1249.

281. Edelstein, A.S. *Nanomaterials – Synthesis, Properties and Applications* / A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, - IOP Publishing Ltd., Arrowsmith Ltd, Bristol, 1998. - 687 p.

282. Ernst F. Structure and composition of grain boundaries in ceramics / F. Ernst, O. Kienzle, M. Ruhle // *Journal of the European Ceramic Society*. - 1999. - V. 19. - P. 665 – 673.

283. Feynman, R. There's plenty of room at the bottom (reprint from speech given at annual meeting of the American Physical Society) / R. Feynman // *Engineering and Science*. - 1960. - № 23. - Pp. 22 – 36.

284. Gaitero, J.J. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles / J.J. Gaitero, I. Campillo, A. Guerrero // *Cement and Concrete Research*. - 2008. - № 38(8 – 9). - Pp. 1112 – 1118.

285. Gann, D. *A Review of Nanotechnology and its Potential Applications for Construction*. / Gann D. University of Sussex: SPRU, 2002.

286. Garrault, S. Study of C – S – H growth on C3S surface during its early hydration / S. Garrault, E. Finot, E. Lesniewska, A. Nonat // *Materials and Structures*. - 2004. - № 38(4). - Pp. 435 – 442.

287. Ghoneim, N.M. Characteristics and effect of thermal treatment on surface texture of ultrafine zirconia powders / N.M. Ghoneim, S. Hanati, S.A. Aolo-El-enein // *Journal of Materials Science*. - 1987. - V. 22, - № 3. - P. 791 – 797.

288. Guo, X. On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor / Guo X. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 1999. - V. 60. - P. 539 – 546.

289. Handbook of nanoscience, engineering, and technology / Ed. by W.A. Goddard W.A., Brenner D.W., Lyschewski S.E., Iafrate G.J. Boca Raton: CRC Press, 2003. 800 p.

290. Jayapalan, A.R. Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of Portland cement / A.R. Jayapalan, K.E. Kurtis // In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J., editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague, Czech Republic. - 2009. - Pp. 267 – 273.

291. Bullard, J.W. Mechanisms of cement hydration / J.W. Bullard, H.M. Jennings, R. A. Livingston, et al. // *Cement and Concrete Research*. - 2011. - № 41. - P. 1208 – 1223.

292. Jennings, H.M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste / H.M. Jennings // *Cement and Concrete Research*. - 2000. - № 30 (1). - Pp. 101 – 116.

293. Jennings, H.M. A multitechnique investigation of the nanoporosity of cement paste / H.M. Jennings, J.J. Thomas, J.S. Gevrenov, G. Constantinides, F-J. Ulm // *Cement and Concrete Research*. - 2007. - № 37(3). - Pp. 329 – 336.

294. Jennings, H.M. The colloidal/nanogranular nature of cement paste and properties / H.M. Jennings // In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J., editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd*

international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. - 2009. - Pp. 27 – 36.

295. Jo, B.-W. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles / B.-W. Jo, C.-H. Kim, G.-H. Tae, J.-B. Park // *Construct Build Mater.* - 2007. - № 21 (6). - Pp. 1351 – 1355.

296. JCPDS – International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. © 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA.

297. Kalinichev, A.G. Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral – water interfaces: application to cement materials / A.G. Kalinichev, J. Wang, R.J. Kirkpatrick // *Cement and Concrete Research.* - 2007. - № 37(3). - Pp. 337 – 347.

298. Kang, S. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process / S. Kang, S.-I. Hong, C.-R. Choe et al. // *Polymer.* - 2001. - № 42. - Pp. 879 – 887.

299. Klabunde, K.J. (Ed.) *Nanoscale Materials in Chemistry* / K.J. (Ed.) Klabunde. - New York: John Wiley and Sons, 2001. - 285 p.

300. Koch, C.C. *Nanostructured materials: Processing, Properties and Potential Applications* / C.C. Koch. - Noyes Publications. New York, 2002. - 612 p.

301. Koizumi, K. Effects of chemical admixtures on the silicate structure of hydrated portland cement / K. Koizumi, Y. Umemura, N. Tsuyuki // *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement.* Montreal. - 2007. - P. 64 – 71.

302. Kuo, W.-Y. Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars / W.-Y. Kuo, J.-S. Huang, C.-H. Lin // *Cement and Concrete Research.* - 2006. - № 36(5). - Pp. 886 – 895.

303. Kurdovski, W. *Cement and concrete. Chemistry* / W. Kurdovski. - New York, London: Springer, 2014. - 699 p.

304. Lesko, S. Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion / S. Lesko, E. Lesniewska, A. Nonat, J.-C. Mutin., J.-P. Goudonnet // *Ultramicroscopy.* - 2001. - № 86 (1 – 2). - Pp. 11 – 21.

305. Li, G.Y. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes / G.Y. Li, P.M. Wang, X Zhao // Carbon. - 2005. - № 43(6). - Pp. 1239 – 1245.

306. Li, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂ . / G. Li // Cement and Concrete Research. - 2004. - № 34. - Pp. 1043 – 1049.

307. Li, H. A study on mechanical and pressure sensitive properties of cement mortar with nanophase materials / H. Li, H-g Xiao, J-p Ou // Cement and Concrete Research. - 2004. - № 34 (3). - Pp. 435– 438.

308. Li ,H. Microstructure of cement mortar with nanoparticles / H. Li, H-G. Xiao, J. Yuan, J. Ou // Composites Engineering B. - 2004. - № 35(2). - Pp. 185 – 189.

309. Li, T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂ / T. Li // Cement and Concrete Research. - 2005. - № 35(10). - Pp. 1943 – 1947.

310. Li, Z. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite / Z. Li, H. Wang, S. He, Y. Lu, M. Wang // Materials Letters. - 2006. - № 60 (3). - Pp. 356 – 359.

311. Lindgreen, H. Microstructure engineering of Portland cement pastes and mortars through addition of ultrafine layer silicates / H. Lindgreen, M. Geiker, H. Kroyer, N. Springer, J. Skibsted // Cement and Concrete Composites. - 2008. - № 30(8). - Pp. 686 – 699.

312. Lothenbach, B. The influence of superplasticizers on the hydration of portland cement / B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi // Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal. - 2007. - P. 211-233.

313. Low, I.M. (Ed.) Advances in Ceramic Matrix Composites / I.M. (Ed.) Low. - Woodhead Publishing Limited, 2014. – XXIII. - 709 p.

314. Marinsek, M. Starved water hydrolysis of different precursors and its influence on the properties of precipitated zirconia / M. Marinsek, J. Macek, T. Meden // Journal of Sol – Gel Science and Technology. - 2002. - № 23. - P. 119 – 127.

315. Mendes, T.M. Nanoparticles in cement based materials: a review / T.M. Mendes, D. Hotza, W.L. Repette // Reviews on advanced materials science. - 2015. - № 40. - Pp. 89 – 96.

316. Mendoza, O. Influence of super plasticizer and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications / O. Mendoza, G. Sierra, Jorge I. Tobon. // Construction and Building Materials. - 2013. - № 47. - P. 771 – 778.

317. Miguel, Y. Nanotechnology in construction / Miguel Y. de, Porro A., Bartos P.J.M., editors. RILEM Publications SARL. - 2006. - p. 416.

318. Minet, J. Organic calcium silicate hydrate hybrids: a new approach to cement based nanocomposites / J. Minet, S. Abramson, B. Bresson, A. Franceschini, H. Van Damme, N. Lequeux // Journal of Materials Chemistry. - 2006. - № 16. - Pp. 1379 – 1383.

319. Mondal, P. A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials / P. Mondal, S.P. Shah, L. Marks // Cement and Concrete Research. - 2007. - № 37(10). - Pp. 1440 – 1444.

320. Mondal, P. Nanoscale characterization of cementitious materials / P. Mondal, S.P. Shah, L. Marks // Aci Materials Journal. - 2008. - № 105. - Pp. 174 – 179.

321. Musso, S. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites / S. Musso, J-M. Tulliani, G. Ferro, A. Tagliaferro // Composites Science and Technology. - 2009. - № 69(11-12). - Pp. 1985 – 1990.

322. Nanoscale materials in chemistry / Ed. By Klabunde K.J. New York: A John. Wiley & Sons Inc, 2001. 292 p.

323. Nonat, A. The structure and stoichiometry of C – S – H / A. Nonat // Cement and Concrete Research. - 2004. - № 34 (9). - Pp. 1521 – 1528.

324. Pellenq, R.J.M. Engineering the bonding scheme in C-S-H: the iono-covalent framework / R.J.M. Pellenq, N. Lequeux, H. van Damme. // Cement and Concrete Research. - 2008. - № 38(2). - Pp. 159 – 174.

325. Piticescu, R.R. Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials / R.R. Piticescu et al. // Journal of the European Ceramic Society. - 2001. - V. 21. - P. 2057 – 2060.

326. Plassard, C. Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale / C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat // Ultramicroscopy. - 2004. - № 100 (3 – 4). - Pp. 331 – 338.

327. Plassard, C. Nanoscale experimental investigation of particle interactions at the origin of the cohesion of cement / C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat // Langmuir. - 2005. - № 21. - Pp. 7263 – 7270.

328. Pyda, W. Hydrothermal crystallization of zirconia and zirconia solid solutions / W. Pyda, K. Haberco, M.M. Bucko // Journal of American Ceramics Society. - 1991. - V. 74. - № 10. - P. 2622 – 2629.

329. Qing, Y. A comparative study on the pozzolanic activity between nano-SiO₂ and silica fume / Y. Qing, Z. Zenan, S. Li, C. Rongshen // Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition. - 2008. - № 21 (3). - Pp. 153 – 157.

330. Qing, Y. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume / Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, C. Rongshen // Construct Build Mater. - 2007. - № 21(3). - Pp. 539 – 545.

331. Quercia, G. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste / G. Quercia, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers // Cement and Concrete Research. - 2012. - № 42. - P. 344 – 357.

332. Richardson, I.G. The nature of C – S – H in hardened cements / I.G. Richardson // Cement and Concrete Research. - 1999. - № 9(8). - Pp. 1131 – 1147.

333. Richardson, I.G. Tobermorite / jennite and tobermorite / calcium hydroxide based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, [beta]-dicalcium silicate. Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume / I.G. Richardson // Cement and Concrete Research. - 2004. - № 34(9). - Pp. 1733 – 1777.

334. Roco, M.C. Nanotechnology Research Directions: Vision for Nanotechnology in the Next Decade / M.C. Roco, R.S. Williams and P. Alivisatos. Kluwer Academic Publishers, 2000. - 356 p.

335. Ruren Xu, Yan Xu. Modern Inorganic Synthetic Chemistry / Ruren Xu, Yan Xu. Elsevier, 2011. - 610 p.

336. Sanchez, F. Carbon nanofiber/cement composites: challenges and promises as structural materials / F. Sanchez // International Journal of Concrete Structures and Materials. - 2009. - № 3(2 – 3). - Pp. 217 – 226. [Special Issue on Nanotechnology for Structural Materials].

337. Sanchez, F. Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber/cement composites / F. Sanchez, L. Zhang, C. Ince // In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J. editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. - 2009. - Pp. 345 – 350.

338. Schmid, G. Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO₂ / G. Schmid // Chemical Review. - 1992. - V. 92. - P. 1709 – 1713.

339. Schweitzer, J.S. Nanoscale measurements of cement hydration during the induction period / J.S. Schweitzer, R.A. Livingston, C. Rolfs, H.W. Becker, S. Kubsy, T. Spillane, et al. // In: Bartos P.J.M., de Miguel Y., Porro A., editors. NICOM: 2nd international symposium on nanotechnology for construction. Bilbao, Spain: RILEM Publications SARL. - 2006. - Pp. 125 – 132.

340. Scrivener, K.L. Innovation in use and research on cementitious material / K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick // Cement and Concrete Research. - 2008. - № 38(2). - Pp. 128 – 136.

341. Scrivener, K.L. Nanotechnology and cementitious materials / K.L. Scrivener In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J. editors. // Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. - 2009. - Pp. 37 – 42.

342. Shah, S.P. Nanoscale modification of cementitious materials / S.P. Shah, M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, P. Mondal // In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J., editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. - 2009. - Pp. 125 – 130.

343. Singh, L.P. Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials / L.P. Singh, S.K. Agarwal, S.K. Bhattacharyya // Nanomaterials, nanotechnology. - 2011. - № 1. - Vol.1. - P. 44 – 51.

344. Skibsted, J. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nanoscale / J. Skibsted, C. Hall // Cement and Concrete Research. - 2008. - № 38(2). - Pp. 205 – 225.

345. Sobolev, K. Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials / K. Sobolev, I. Flores, L.M. Torres-Martinez, P.L. Valdez, E. Zarazua, E.L. Cuellar // In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J., editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. - 2009. - Pp. 139 – 148.

346. Sobolev, K. How nanotechnology can change the concrete world: part 1 / K. Sobolev, M. Ferrada-Gutiérrez // American Ceramic Society Bulletin. - 2005. - № 84(10). - Pp. 14 – 17.

347. Sobolev, K. How nanotechnology can change the concrete world: part 2. / K. Sobolev, M. Ferrada-Gutiérrez // American Ceramic Society Bulletin. - 2005. - № 84(11). - Pp. 16 - 19.

348. Sobolev, K. Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives / K. Sobolev, S.P. Shah // Detroit: American Concrete Institute. - 2008. – 164 p.

349. Soni, S. Handbook of Research on Diverse Applications of Nanotechnology in Biomedicine, Chemistry, and Engineering / S. Soni, A. Salhotra, M. Suar. - IGI Global, 2015. - 857 p.

350. Srinivasan, R. Factors influencing the stability of the tetragonal form of zirconia / R. Srinivasan, R. De Angelis, B.H. Davis // *Journal of Materials Research*. - 1986. - V. 1, № 4. - P. 583 – 588.

351. Stuzman, P. Chemistry and structure of hydration products / P. Stuzman // *Cement Research Progress*. - 1999. - № 2. - P. 37 – 69.

352. Tani, E. Formation of ultrafine tetragonal ZrO_2 powder under hydrothermal conditions / E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya // *Journal of American Ceramics Society*. - 1983. - V. 66, № 1. - P. 11 – 17.

353. Taylor, H.F.W. *Cement chemistry* / H.F.W. Taylor. - 2nd ed.; 1997. - 459 p.

354. Thomas, J.J. A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste / J.J. Thomas, H.M. Jennings // *Cement and Concrete Research*. - 2006. - № 36(1). - Pp. 30 – 38.

355. Trtik, P. Nanotechnology and concrete: what can we utilize from the upcoming technologies? / P. Trtik, P.J.M. Bartos // *Proceeding of the 2nd Annamaria Workshop: Cement & Concrete: Trends & Challenges*. - 2001. - Pp. 109 – 120.

356. Tutov, E.A. Impact of Surface Nano-Modifier on Sorption Properties of Ordinary Portland Cement / E.A. Tutov, D.L. Goloshchapov, H.I. Al-Khafaji, A.E. Tutov, and O.V. Artamonova // *Smart Nanocomposites*. Vol. 7, Issue 1. - 2016. - Pp. 91 – 94.

357. Tutov, E.A. Influence of processing in vapors of quaternary compounds of ammonium (triamon) on the Portland cement sorption properties / E.A. Tutov, D.L. Goloshchapov, O.V. Artamonova // *Sorption and chromatographic processes*. - 2015. - T. 15. - Вып. 2. - С. 301 – 304.

358. Ulm, F.-J. Chemomechanics of Concrete at Finer Scales / F.-J. Ulm // *Materials and Structures*. Vol. 36. August-September. - 2003. - Pp. 426 – 438.

359. Vallee, F. Cementitious materials for self-cleaning and depolluting facade surfaces / F. Vallee, B. Ruot, L. Bonafous, L. Guillot, N. Pimpinelli, L. Cassar, et al. // In: *RILEM proceedings (2005), PRO 41 (RILEM international symposium on environment-conscious materials and systems for sustainable development)*. - 2004. - Pp. 337 – 346.

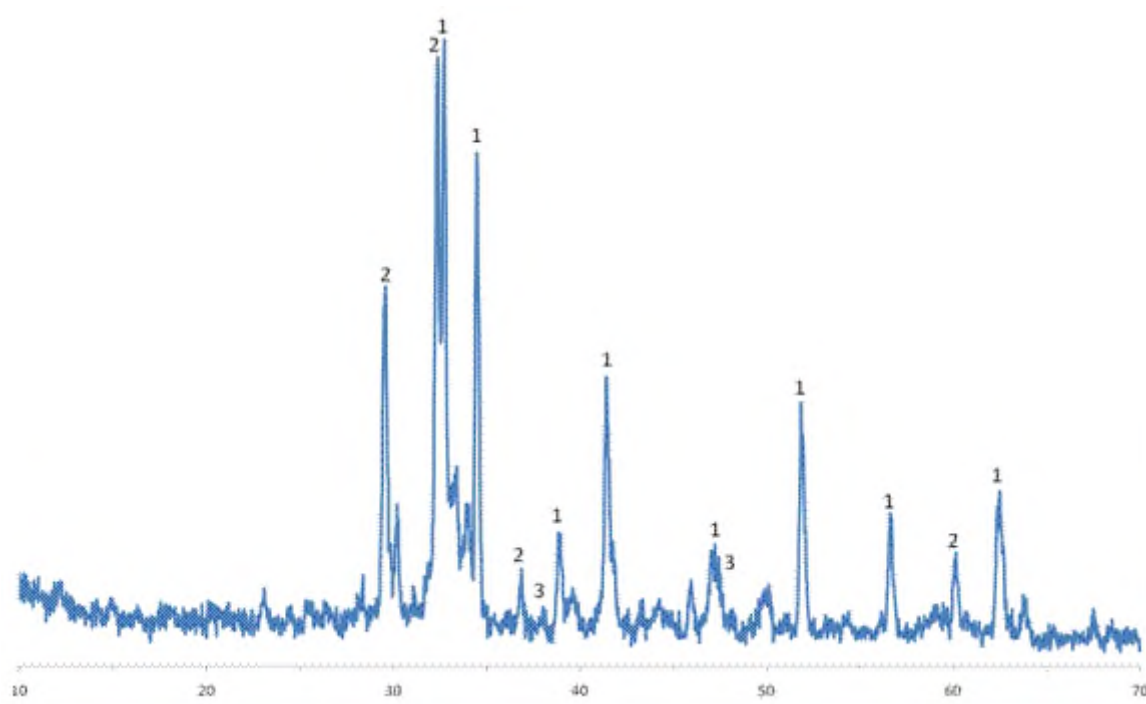
360. Vigil, G. Interactions of Silica Surfaces / G. Vigil, Xi Zh., S. Steiberg, J. Israelachvili // Journal of Colloid and Interface Science. - 1994. - V. 165. - № 2. - P. 367 – 385.
361. Wang, Z.L. Characterization of nanophase materials / Z.L. Wang. Wiley-VCH, 2000. - 406 p.
362. Weller, M. Mechanical Loss of cubic zirconia / M. Weller, B. Damson, A. Lakki // Journal of alloys and compounds. - 2000. - V. 310. - P. 47 – 53.
363. Wilson, M. Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies Chapman and Hall/ M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith et al. CRC, 2002. - 263 p.
364. Wua, M. A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material / M. Wua, B. Johannesson, M. Geiker // Construction and Building Materials. - 2012. - № 28. - P. 571 – 583.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А.

Результаты рентгенодифрактометрических исследований

А 1. Система «Чистый цемент марки ЦЕМ I 42,5»



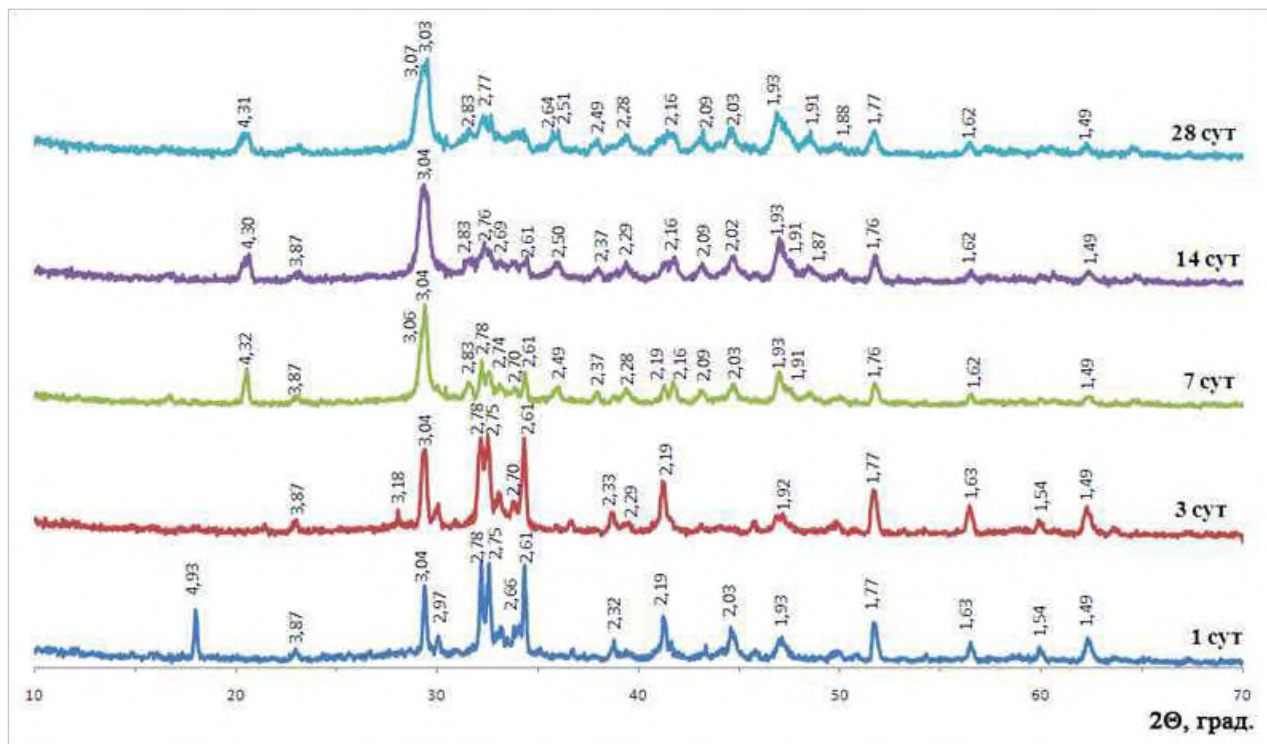
Рентгенограмма для системы «Чистый цемент марки ЦЕМ I 42,5»

1 – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; 2 – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; 3 – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Результаты фазового анализа системы «Чистый цемент марки ЦЕМ I 42,5»

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
29.51	689.5	71	29.67	48	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1029
32.31	964.3	100	32.56	100	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1024
32.70	801.7	83	32.68	100	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1029
			33.18	100	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1-1051
34.42	964.7	100	34.35	75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1024
36.85	109.5	11	36.83	6	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1029
			37.47	4	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1-1051
38.84	201.8	21	39.16	8	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1024
41.38	491.7	51	41.41	50	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1024
47.12	186.4	19	47.34	10	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1024
			47.08	6	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1-1051
51.81	489.8	51	51.95	38	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1024
56.58	271.4	28	56.45	31	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1024
60.04	163.4	17	60.51	8	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1029
62.34	305.7	32	62.78	31	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1-1024

А 2. Система «Ц – В»



Рентгенограммы для цементной системы «Ц – В» в различные сроки твердения.

Обозначено:

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (d = 3.02; 2.75; 2.61; 2.18; 1.76; 1.48);

$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ (d = 3.06; 2.97; 2.80; 1.83; 1.67);

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (d = 3.80; 3.01; 2.74; 1.80; 1.63);

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (d = 4.77; 3.01; 2.92; 2.37; 2.25; 1.96);

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d = 4.93; 3.11; 2.63; 1.93; 1.79; 1.69);

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (d = 2.99; 2.77; 2.67; 2.58; 1.80; 1.61)

Результаты фазового анализа системы «Ц – В» 1 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2Θ	I	I _{отн}	2Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
17.97	489.6	55	17.99	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
22.92	87.3	10	23.41	24	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
29.35	707.1	80	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			29.79	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			29.67	48	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
30.01	186.3	21	30.08	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
32.16	863	97	32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			32.30	100	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
32.53	765	86	32.68	100	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
			32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
33.60	188	21	33.51	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
34.31	886	100	34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
38.65	124	14	38.13	10	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
41.20	408.1	46	41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
44.58	262.4	30	43.95	20	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
46.93	142.7	16	45.58	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			47.55	20	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
51.62	434.3	49	51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
56.43	181.9	21	56.45	28	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
			56.45	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			56.90	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
59.88	163.8	18	60.51	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
62.22	222.8	31	62.31	20	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			62.78	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			61.85	6	2CaO · SiO ₂	1 – 1029

Результаты фазового анализа системы «Ц – В» 3 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
23.00	95.5	12	23.41	24	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
28.03	142.4	18	28.70	25	Ca(OH) ₂	1 – 1079
29.34	802	99	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			29.79	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
30.00	177.7	22	30.61	100	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			29.67	48	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
			29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
32.12	752.6	94	31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			32.30	100	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
32.48	739.3	92	32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			32.68	100	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
33.60	211.4	26	33.51	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
34.28	804.9	100	34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
38.62	182.1	23	38.13	10	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			37.96	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
39.44	74	10	39.92	80	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
41.17	478.1	59	41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
47.09	108.3	13	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			47.08	40	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
51.58	459.3	57	51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
56.37	278.4	35	56.45	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			56.90	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			56.45	28	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
59.84	125.6	16	60.51	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
62.21	279.5	35	62.31	20	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			62.78	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			61.85	6	2CaO · SiO ₂	1 – 1029

Результаты фазового анализа системы «Ц – В» 7 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
20.52	418	42	20.95	40	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
29.13	362.2	36	29.79	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			28.70	25	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
29.37	1003.8	100	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			29.67	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			29.67	48	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
31.52	220.6	22	31.09	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			29.67	100	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
32.18	320.5	32	32.19	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			32.30	100	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
32.56	247.7	27	31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			32.68	100	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
33.12	171.4	17	33.51	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
34.30	245.4	24	34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
35.93	171.4	17	35.92	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
37.88	132.7	13	37.96	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
39.35	143.7	14	39.92	80	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
41.66	254.3	25	42.22	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
43.10	136.2	14	42.64	20	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			43.95	40	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
44.62	194.3	19	43.95	20	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
46.90	367.6	37	45.58	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			46.32	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
47.37	133.4	13	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			47.08	40	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
51.64	277.3	28	51.63	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
56.45	112.3	11	56.90	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			56.45	28	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
			56.45	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
62.30	105.3	10	62.31	20	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			62.78	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024

Результаты фазового анализа системы «Ц – В»14 суток

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2Θ	I	I _{отн}	2Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
20.61	222.7	31	20.95	40	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			20.60	60	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
29.00	235.3	33	29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			28.70	25	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			28.70	100	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
29.24	707.2	100	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
29.49	536.2	76	29.67	100	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			29.79	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			30.08	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			29.67	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
31.52	184.6	26	31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
32.41	293	41	32.19	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			32.30	100	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
33.71	159.4	23	33.51	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
34.30	168.6	24	34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
39.35	122.1	17	39.88	80	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
41.72	184.4	26	42.22	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
43.14	105.6	15	43.95	20	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			43.73	80	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
44.64	187.3	26	43.95	40	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
46.82	164.2	23	46.32	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			46.57	60	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
47.04	291.1	41	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
47.43	165.1	23	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
48.41	125.9	18	48.69	20	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			47.08	40	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
51.71	253	36	51.63	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			52.27	40	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
56.44	84	12	56.90	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			56.45	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
62.31	94.8	13	62.31	20	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			62.78	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024

Результаты фазового анализа системы «Ц – В» 28 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
20.58	146.2	20	20.95	40	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			20.60	60	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
29.04	502.2	69	28.70	25	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			28.70	100	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
29.42	727	100	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			29.67	100	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
31.52	155.8	21	31.16	40	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
32.20	258.9	36	32.19	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
32.63	187.7	26	32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
33.94	169.3	23	34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
35.95	98	13	35.92	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
39.42	93.1	13	40.44	80	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			39.88	80	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
41.62	162.4	22	41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			42.22	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
43.09	109.6	15	43.95	20	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
44.57	170.7	23	44.40	40	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
46.84	294.5	41	45.58	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			46.57	60	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
47.34	129.4	18	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
48.41	117.5	16	48.14	80	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
51.40	120.0	17	51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
51.63	190.9	26	51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			51.63	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
56.47	117.3	16	56.45	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
62.18	74.7	10	62.31	20	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			62.78	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024

А 3. Система «Ц – КНД»

Результаты фазового анализа системы «Ц – КНД» 1 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
18.06	255.6	46	17.99	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
22.97	104.5	19	23.41	24	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
29.46	512.3	93	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			29.67	49	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
			29.79	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
30.13	138.5	25	30.08	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
32.25	479.9	87	31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			32.30	100	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
32.62	547.7	99	32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			32.68	100	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
33.21	244.4	44	33.51	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
34.39	551.4	100	34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
41.33	458.6	83	41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
45.86	91	17	45.58	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			45.95	20	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
47.16	165.4	30	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
51.77	404.2	73	51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			52.27	20	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
56.55	157.6	29	56.45	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			56.45	28	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
			56.90	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
59.99	147.1	27	60.51	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
62.36	204.6	37	62.78	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			61.85	6	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
			62.31	20	Ca(OH) ₂	1 – 1079

Результаты фазового анализа системы «Ц – КНД» 3 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
17.99	432.6	53	17.99	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			18.60	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
22.89	109.4	16	23.41	24	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
28.62	146	22	28.70	25	Ca(OH) ₂	1 – 1079
29.36	396.8	60	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			29.67	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
29.96	145	22	29.79	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			29.67	48	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
30.82	81.6	12	30.08	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			30.61	100	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
31.68	88.6	13	31.09	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
32.15	552.9	83	31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
32.51	493.8	74	32.30	100	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			32.68	100	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
33.16	185.5	28	33.51	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
34.02	667.6	100	34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
34.30	376.1	56	34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
38.65	93	14	37.96	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
40.83	76.8	12	40.07	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
41.21	234.8	35	41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
47.02	294.1	44	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
50.72	242.2	36	50.71	32	2CaO · SiO ₂	1 – 1029
			49.82	90	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			50.47	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			50.41	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
51.62	264.4	40	51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
54.26	85.8	13	54.27	30	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			54.98	50	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
62.24	109.6	17	62.21	20	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			62.78	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			61.85	6	2CaO · SiO ₂	1 – 1029

Результаты фазового анализа системы «Ц – КНД» 7 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
29.41	1571	100	29.18	100	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 – 13
			29.67	60	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 – 735
			29.79	40	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	12 – 199
			29.57	44	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 – 1024
31.55	117.1	8	31.96	80	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 – 13
32.57	141.1	9	32.30	100	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	12 – 199
			32.56	100	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 – 1024
33.86	122.1	8	33.51	40	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	12 – 199
34.35	133.8	9	34.09	100	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 – 1079
			34.35	75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 – 1024
35.93	212.7	14	35.92	40	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	12 – 199
39.39	263.4	17	39.92	80	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	12 – 199
			40.07	60	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 – 735
41.72	121.5	8	41.41	50	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 – 1024
43.10	228	15	43.90	20	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 – 13
			43.95	40	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 – 735
46.96	275.9	17	45.58	30	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 – 13
			47.08	40	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 – 735
47.44	301	20	47.08	50	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 – 1079
48.46	250	16	48.97	60	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 – 735
51.69	203	13	51.02	40	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 – 1079
			52.27	40	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 – 735
			51.95	38	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 – 1024
56.44	107	7	56.45	31	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 – 1024
			56.90	40	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	12 – 199

Результаты фазового анализа системы «Ц – КНД» 14 суток

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
20.41	337.2	16	20.60	60	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
29.28	2095	100	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			29.67	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			29.88	40	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
31.44	179	9	31.09	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			31.16	40	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
32.15	227	11	32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			32.30	100	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
33.06	151	8	33.51	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
34.28	143	7	34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			34.63	40	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
			34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
35.86	236	12	35.92	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
37.86	98	5	37.96	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
39.29	429	21	39.92	80	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			39.88	80	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
			40.07	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
41.63	208	10	41.02	20	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
43.02	336	16	43.95	20	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			43.95	40	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			43.73	80	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
47.36	357	17	45.58	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
48.35	371	18	48.97	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
51.63	167	8	51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
56.38	112	6	56.90	40	2CaO · SiO ₂ · 0.5H ₂ O	12 – 199
			56.45	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024

Результаты фазового анализа системы «Ц – КНД» 28 суток

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
20.48	266	10	20.60	60	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
29.32	2567	100	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			28.70	100	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
			29.67	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
31.46	155	16	30.61	100	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
32.36	164	16	32.68	40	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
			32.56	20	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
34.30	157	6	34.22	20	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
35.88	296	11	36.68	20	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
39.29	443	17	39.88	80	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
41.65	148	6	41.02	20	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
43.06	335	13	43.45	20	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			43.95	40	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
			43.73	80	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
47.41	401	16	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			45.58	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
48.42	345	23	49.53	40	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
			48.97	60	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	2 – 735
51.63	164	6	51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
56.35	126	6	56.45	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
57.35	147	6				

А 4. Система «Ц – НТХ»

Результаты фазового анализа системы «Ц – НТХ» 1 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	$I_{отн}$	2θ	$I_{отн}$	d		
17,87	67,2	16,89	17,69	44	5,01	$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$	32 – 151
29,17	144	32,17	29,06	49	3,07	$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$	32 – 151
			29,08	100	3,07	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 - 359
			29,08	100	3,07	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	34 - 2
			29,08	80	3,07	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 - 728
29,51	236	52,73	29,57	44	3,02	$3CaO \cdot SiO_2$	1 - 1024
			30,08	80	2,97	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 - 359
			31,27	80	2,86	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 - 728
31,90	162,6	36,33	31,96	80	2,80	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 - 359
			31,96	80	2,80	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	34 - 2
			31,73	100	2,82	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 - 728
32,28	447,5	100	32,56	100	2,75	$3CaO \cdot SiO_2$	1 - 1024
32,76	258,7	57,81	32,60	100	2,74	$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$	32 – 151
			32,92	80	2,72	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 - 728
34,05	148,6	33,20	34,22	60	2,62	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 - 728
34,24	188,5	42,12	34,35	75	2,61	$3CaO \cdot SiO_2$	1 - 1024
41,05	144,7	32,33	39,52	70	2,28	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 - 359
			39,52	80	2,28	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 - 728
			40,18	58	2,24	$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$	32 – 151
41,37	193,7	43,28	41,41	50	2,18	$3CaO \cdot SiO_2$	1 - 1024
			41,61	40	2,17	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 - 728
47,06	170,2	38,03	47,08	20	1,93	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 - 728
50,05	94,2	21,05	49,82	80	1,83	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	34 - 2
			49,82	90	1,83	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 - 359
51,71	290	64,80	51,95	38	1,76	$3CaO \cdot SiO_2$	1 - 1024
56,48	173	38,65	56,00	54	1,64	$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$	32 – 151
			56,45	31	1,63	$3CaO \cdot SiO_2$	1 - 1024
60,05	99,5	22,23	60,5	20	1,53	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	34 - 2
62,21	206,4	46,12	62,78	31	1,48	$3CaO \cdot SiO_2$	1 - 1024

Результаты фазового анализа системы «Ц – НТХ» 3 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	d		
17,96	157,4	32,28	17,69	44	5,01	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
29,32	274,3	56,25	29,06	49	3,07	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			29,08	80	3,07	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			29,08	100	3,04	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			29,38	100	3,04	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			29,57	44	3,02	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
31,98	245,5	50,34	31,96	80	2,8	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			31,73	100	2,82	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			31,27	70	2,86	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
32,29	310,1	63,59	32,56	100	2,75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
32,64	254	52,09	32,60	100	2,74	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			32,92	80	2,72	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
33,12	205,9	42,22	33,18	40	2,7	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
33,81	289,6	59,39	33,18	80	2,7	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
34,13	487,6	100	34,22	60	2,62	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			34,35	75	2,61	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
41,18	148	30,35	41,61	40	2,17	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			41,41	50	2,18	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
47,01	317,7	65,15	47,08	20	1,93	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			47,08	40	1,93	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
			47,87	80	1,90	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
50,70	161,4	33,1	49,82	90	1,83	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			50,12	40	1,82	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
			50,71	60	1,80	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
51,66	197,6	40,52	51,95	38	1,76	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
56,43	102,7	21,06	56,00	54	1,64	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			56,07	60	1,64	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			56,45	31	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			56,83	20	1,62	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
62,32	124,9	25,61	62,78	31	1,48	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024

Результаты фазового анализа системы «Ц – НТХ» 7 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	d		
16,65	118,3	10,13	15,82	70	5,6	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			17,69	44	5,01	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
20,45	524	44,88	20,9	40	4,25	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
29,20	1167,4	100	29,06	49	3,07	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			29,08	100	3,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			29,08	80	3,02	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
29,42	454,3	38,91	29,38	100	3,04	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			29,57	44	3,02	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			30,08	80	2,97	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			30,08	60	2,97	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
31,49	337,8	28,93	31,96	80	2,80	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			31,73	100	2,82	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
32,16	197,6	16,92	32,56	100	2,75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
32,51	241,4	20,67	32,60	100	2,74	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			32,92	80	2,72	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
33,10	163,8	14,03	33,18	40	2,70	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
			33,18	80	2,70	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
34,29	183,3	15,7	34,35	75	2,61	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			34,22	60	2,62	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
35,87	248,6	21,29	35,33	80	2,54	5	3 - 728
			36,37	60	2,47	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
37,89	153	13,10	37,31	20	2,41	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
39,34	178,9	15,32	39,52	70	2,28	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			39,52	80	2,28	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
41,66	321,2	27,51	41,41	50	2,18	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			41,61	40	2,17	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
43,09	165,1	14,14	43,73	60	2,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			43,07	50	2,10	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
46,89	544	46,59	45,48	64	1,99	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			47,08	40	1,93	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
47,41	174,9	14,98	47,55	20	1,91	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	12 – 199
			47,08	20	1,93	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			47,87	80	1,90	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
48,42	123,5	10,57	48,97	40	1,86	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
51,69	278,4	23,84	50,71	60	1,80	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			51,95	38	1,76	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024

Результаты фазового анализа системы «Ц – НТХ» 14 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	d		
16,66	99,4	7,66	15,82	70	5,60	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
20,46	513,8	39,62	20,9	40	4,25	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
29,25	1296,5	100	29,08	100	3,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			29,08	80	3,02	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			29,38	100	3,04	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			29,57	44	3,02	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
31,5	304,4	23,47	31,27	70	2,86	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 - 83
			31,73	100	2,82	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			31,96	80	2,80	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
32,19	192,8	14,87	32,56	100	2,75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
32,5	163,9	12,64	32,92	80	2,72	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
33,34	135,8	10,47	33,18	40	2,70	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 - 83
			33,18	80	2,70	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
34,28	164,8	12,71	34,09	100	2,63	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 - 1079
			34,22	60	2,62	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			34,35	75	2,61	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
35,87	250,1	19,29	35,33	80	2,54	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			36,37	60	2,47	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			36,52	60	2,46	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 - 83
37,9	175,8	13,55	37,31	20	2,41	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
39,33	173,8	13,4	38,99	60	2,31	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 - 83
			39,52	70	2,28	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			39,52	80	2,28	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
41,18	138,8	10,7	41,41	50	2,18	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
41,68	329,7	25,43	41,61	40	2,17	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
43,06	137,2	10,58	43,73	60	2,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			43,07	50	2,10	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 - 83
46,89	512,9	39,56	47,08	40	1,93	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 - 83
			47,08	50	1,93	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 - 1079
47,4	160,6	12,38	47,08	20	1,93	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			47,87	80	1,90	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
48,41	161,6	12,46	48,97	40	1,86	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 - 83
51,69	281,2	21,68	50,71	60	1,80	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			51,95	38	1,76	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			51,02	40	1,79	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 - 1079
56,43	110,2	8,49	55,7	70	1,65	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 - 83
			56,07	60	1,64	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
64,5	90	6,94	64,73	20	1,44	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			64,23	20	1,45	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 - 1079
			65,24	50	1,43	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 - 83

Результаты фазового анализа системы «Ц – НТХ» 28 суток

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	d		
16,72	127,4	7,4	15,82	70	5,60	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
20,29	147,7	8,58	20,75	20	4,28	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
20,51	560,1	32,55	20,9	40	4,25	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
29,25	1720,4	100	29,08	100	3,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			29,08	80	3,02	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			29,38	100	3,04	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			29,57	44	3,02	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
31,53	314,2	18,26	31,27	70	2,86	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
			31,73	100	2,82	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			31,96	80	2,80	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
32,13	178	10,34	32,56	100	2,75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
32,46	235,2	13,67	32,92	80	2,72	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
33,75	113,6	6,6	33,18	40	2,70	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
			33,18	80	2,70	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
34,22	114,7	6,66	34,09	100	2,63	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 – 1079
			34,22	60	2,62	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			34,35	75	2,61	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
35,92	289,7	16,83	35,33	80	2,54	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			36,37	60	2,47	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			36,52	60	2,46	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
37,94	183,1	10,64	37,31	20	2,41	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
39,32	203,9	11,85	38,99	60	2,31	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
			39,52	70	2,28	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			39,52	80	2,28	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
41,69	363,4	21,12	41,41	50	2,18	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			41,61	40	2,17	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
43,08	171,3	9,95	43,73	60	2,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			43,07	50	2,10	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
46,87	577,9	33,59	47,08	40	1,93	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
			47,08	50	1,93	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 – 1079
47,42	192,7	11,2	47,08	20	1,93	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			47,87	80	1,90	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
48,38	210,1	12,21	48,97	40	1,86	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2 – 83
51,67	256,9	14,93	50,71	60	1,80	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			51,95	38	1,76	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			51,02	40	1,79	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 – 1079
64,42	90,1	5,23	64,73	20	1,44	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			64,23	20	1,45	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 – 1079

А 5. Система «Ц – УНТ»

Результаты фазового анализа системы «Ц – УНТ» 1 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	d		
17,93	95,3	13,27	15,82	70	5,60	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
22,96	127,7	17,79	23,28	20	3,82	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
29,42	635,4	88,52	29,57	44	3,02	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			29,47	60	3,03	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
			29,38	100	3,04	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			29,08	100	3,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
30,08	158,7	22,10	30,08	80	2,97	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			30,72	100	2,91	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
32,21	717,8	100	31,96	80	2,80	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
32,61	637,4	88,79	32,56	100	2,75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
33,77	222,4	30,98	33,18	80	2,70	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
34,35	642,2	89,46	34,35	75	2,61	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
38,69	188,6	26,27	39,52	70	2,28	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
41,26	451	63,83	41,41	50	2,18	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			41,61	20	2,17	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
45,8	94,1	13,1	45,34	60	2,00	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			45,34	40	2,00	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
47,11	165,1	23	47,87	80	1,90	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
51,70	494,2	68,84	51,63	80	1,77	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
			51,95	38	1,76	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
56,49	173,7	24,19	56,45	31	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			56,45	40	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
59,93	144,2	20,08	60,07	40	1,54	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
62,23	251,7	35,06	61,39	40	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
			62,78	31	1,48	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024

Результаты фазового анализа системы «Ц – УНТ» 3 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	d		
17,95	305,2	47,67	15,82	70	5,60	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			17,69	44	5,02	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
22,8	107,3	16,76	23,28	20	3,82	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
29,34	348,8	54,48	29,06	49	3,07	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			29,57	44	3,02	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			29,47	60	3,03	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
			29,38	100	3,04	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			29,08	100	3,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
32,12	454,7	71,02	31,96	80	2,80	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
32,48	441,2	68,91	32,56	100	2,75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
33,01	209	32,64	32,60	100	2,74	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
34,01	640,2	100	33,18	80	2,70	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
34,29	430,8	67,29	34,35	75	2,61	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
40,72	100,9	15,76	39,52	70	2,28	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			40,18	58	2,24	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
41,14	251,1	39,22	41,41	50	2,18	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			41,61	20	2,17	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
46,99	327,6	51,17	45,48	64	1,99	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			47,87	80	1,90	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
50,67	198,6	31,02	49,82	90	1,83	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			50,71	60	1,80	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
51,57	220,9	34,5	51,95	38	1,76	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			51,63	80	1,77	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
56,43	120,9	18,88	56,45	31	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			56,45	40	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674

Результаты фазового анализа системы «Ц – УНТ» 7 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	d		
16,69	121,4	10,67	15,82	70	5,60	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
20,5	562,3	49,46	20,9	40	4,25	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			21,05	40	4,22	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
29,32	1136,8	100	29,06	49	3,07	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			29,08	100	3,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			29,08	80	3,07	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			29,38	100	3,04	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			29,47	60	3,03	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
31,55	335,8	29,53	31,73	100	2,82	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			31,5	60	2,84	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
32,17	408,9	35,96	31,96	80	2,8	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
32,53	264,7	23,28	32,56	100	2,75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			32,60	100	2,74	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			32,92	80	2,72	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
33,38	166,1	14,61	33,18	80	2,70	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
34,34	253,5	22,29	34,35	75	2,61	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
35,92	238,8	21	36,37	60	2,47	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			36,37	40	2,47	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
37,92	179,9	15,82	38,3	40	2,35	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
39,38	117,5	10,33	39,52	70	2,28	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			39,52	80	2,28	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
41,22	195	17,15	41,41	50	2,18	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			41,61	20	2,17	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
41,69	347	30,52	41,61	40	2,17	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			42,02	60	2,15	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
43,11	119,5	10,51	43,73	60	2,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
46,87	494,9	43,53	45,48	64	1,99	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
47,36	129,7	11,4	47,6	20	1,91	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
48,37	94,8	8,33	47,87	80	1,90	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
51,66	331,7	29,17	50,71	60	1,80	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			51,63	80	1,77	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
56,36	125,4	11,03	56,00	54	1,64	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	32 – 151
			56,45	31	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			56,45	40	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
62,21	106,6	9,37	61,39	40	1,51	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
			62,78	31	1,48	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024

Результаты фазового анализа системы «Ц – УНТ» 14 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	d		
16,74	135,5	11,75	15,82	70	5,60	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
20,52	500,2	43,39	20,9	40	4,25	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			21,05	40	4,22	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
29,29	1152,6	100	29,08	100	3,07	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			29,08	80	3,07	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			29,38	100	3,04	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
29,69	136,3	11,82	29,47	60	3,03	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
			29,57	44	3,02	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			30,08	80	2,97	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
31,55	274,2	23,78	31,73	100	2,82	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			31,5	60	2,84	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
32,19	278,5	24,16	31,96	80	2,80	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
32,53	249,1	21,61	32,56	100	2,75	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			32,92	80	2,72	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
33,13	148,8	12,9	33,18	80	2,70	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
34,32	247,9	21,5	34,09	100	2,63	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 - 1079
			34,35	75	2,61	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
35,91	208,9	18,12	36,37	60	2,47	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			36,37	40	2,47	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
37,91	149,5	12,97	38,3	40	2,35	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
39,37	126,9	11,0	39,52	70	2,28	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			39,52	80	2,28	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
41,21	106,7	9,25	41,41	50	2,18	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
41,71	248,6	21,56	41,61	40	2,17	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
			42,02	60	2,15	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
46,91	424,8	36,85	47,08	10	1,93	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6 - 359
			47,08	50	1,93	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 - 1079
47,45	121,7	10,55	47,34	10	1,92	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			47,6	20	1,91	$3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 728
48,4	123	10,67	47,87	80	1,9	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3 - 594
			48,41	80	1,88	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
51,67	296,1	25,68	51,02	40	1,79	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 - 1079
			51,63	80	1,77	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
56,43	106	9,19	56,45	31	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024
			56,45	40	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
62,2	104,1	9,03	61,39	40	1,63	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 - 674
			62,31	20	1,49	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 - 1079
			62,78	31	1,48	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1 - 1024

Результаты фазового анализа системы «Ц – УНТ» 28 сутки

Экспериментальные данные			Эталонные данные [296]			Модификация	№ карточки
2θ	I	I _{отн}	2θ	I _{отн}	d		
20,46	116,2	15,38	20,9	40	4,25	3(2CaO · SiO ₂) · 2H ₂ O	3 - 728
20,8	146,2	19,44	21,05	40	4,22	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 - 594
29,13	488	64,6	28,7	25	3,11	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			29,08	100	3,07	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 - 359
			29,08	80	3,07	3(2CaO · SiO ₂) · 2H ₂ O	3 - 728
			29,38	100	3,04	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 - 594
29,51	755,4	100	29,47	60	3,03	3CaO · SiO ₂ · 2H ₂ O	3 - 674
			29,57	44	3,02	3CaO · SiO ₂	1 - 1024
			30,08	80	2,97	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 - 359
31,68	102	13,5	31,73	100	2,82	3(2CaO · SiO ₂) · 2H ₂ O	3 - 728
			31,5	60	2,84	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 - 594
			31,96	80	2,8	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 - 359
39,47	102,8	13,6	39,52	70	2,28	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 - 359
			39,52	80	2,28	3(2CaO · SiO ₂) · 2H ₂ O	3 - 728
41,55	143,2	18,95	41,41	50	2,18	3CaO · SiO ₂	1 - 1024
41,88	166,2	22	41,61	40	2,17	3(2CaO · SiO ₂) · 2H ₂ O	3 - 728
			42,02	60	2,15	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 - 359
46,64	229	30,31	45,34	60	2	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 - 359
46,9	209,1	27,68	47,08	50	1,93	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			47,6	20	1,91	3(2CaO · SiO ₂) · 2H ₂ O	3 - 728
47,17	224,8	29,75	47,87	80	1,9	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 - 594
48,54	118,4	15,67	48,41	80	1,88	3CaO · SiO ₂ · 2H ₂ O	3 - 674
51,79	169,3	22,41	50,71	60	1,8	2CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 - 594
			51,02	40	1,79	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			51,63	80	1,77	3CaO · SiO ₂ · 2H ₂ O	3 - 674
64,58	78,5	10,39	64,23	20	1,45	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			64,73	20	1,44	3CaO · SiO ₂	1 - 1024
			64,73	40	1,44	3CaO · SiO ₂ · 2H ₂ O	3 - 674

Приложение Б. Свидетельства о государственной регистрации программ для
ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018616842

dat File Converter

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет» (RU)*

Авторы: *Бедарев Анатолий Андреевич (RU),
Артамонова Ольга Владимировна (RU)*

Заявка № **2018614078**
Дата поступления **25 апреля 2018 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **07 июня 2018 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 **Г.П. Ислев**



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018617121**Cellular MOD Concrete**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет» (RU)*

Авторы: *Бедарев Анатолий Андреевич (RU),
Артамонова Ольга Владимировна (RU)*

Заявка № **2018614199**Дата поступления **25 апреля 2018 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **19 июня 2018 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018617122

Lincika

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет» (RU)*

Авторы: *Бедарев Анатолий Андреевич (RU),
Артемюнова Ольга Владимировна (RU)*



Заявка № 2018614201

Дата поступления 25 апреля 2018 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 19 июня 2018 г.

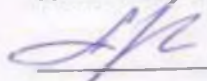
Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.Н. Изrael

Приложение В. Акты внедрения результатов интеллектуальной деятельности

СОГЛАСОВАНО

Начальник Центра
коллективного пользования
им. профессора Ю.М. Борисова
Воронежского государственного
технического университета


 Хорохордин А.М.

« 19 » 06 2018 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор
Научно-исследовательского
и проектного института
Воронежского государственного
технического университета



 Мищенко В.Я.

« 06 » 2018 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ № 1/18 от 18.06.2018
результатов интеллектуальной деятельности

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018616842 от 07.06.2018 / Бедарев А.А., Артамонова О.В. // Программа для конвертирования выходных данных рентгеновского дифрактометра Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer (dat File Converter)

Заказчик программного обеспечения ЭВМ: Центр коллективного пользования им. профессора Ю.М. Борисова, ФГБОУ ВО «Воронежского государственного технического университета»

Исполнитель: инженер центра, к.т.н. Бедарев А.А.; старший научный сотрудник ОТАЦ «Архстройнаука», к.х.н. Артамонова О.В.

Настоящим актом подтверждается, что в результате интеллектуальной деятельности была разработана и внедрена программа для ЭВМ «dat File Converter» предназначенная для конвертирования выходных данных рентгеновского дифрактометра Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer в формат данных ПО ДРОН, обеспечивающая обратную совместимость и возможность расшифровки дифрактограмм на стороннем программном обеспечении. Данная программа использовалась для получения научных и прикладных результатов выполненной докторской диссертации «Технология наномодифицирования структуры неорганических систем твердения строительных композитов», при выполнении проекта 7.10781.2018/11.12 по государственному заданию «Выполнение проектов для получения первичных научных результатов, обеспечивающих расширение участия подведомственных образовательных организаций в реализации Национальной технологической инициативы»

1. Результаты, принятые к практической реализации:

В Центре коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ лаборатория физико-химических исследований оснащена высокоточным рентгеновским дифрактометром Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer, который не обладает полнофункциональной системой рас-

шифровки дифрактограмм в силу ее высокой стоимости для конечного заказчика. В то же время имеется широкий спектр отечественных разработок для дифрактометров ДРОН, которые получили широкую популярность среди российских научно-исследовательских лабораторий в силу встроеной поддержки русского языка, относительно невысокой стоимости по сравнению с зарубежными аналогами, хорошей поддержкой и ориентацией на отечественный ряд приборов. Однако в силу специфичности форматов выходных данных файлы дифрактометра Thermo Scientific ARL X'TRA не совместимы с форматом файлов ПО ДРОН. Разработанная программа направлена на реализацию переноса данных из одного формата в другой, что позволяет использовать для анализа данных уже имеющееся программное обеспечение. Таким образом, ее внедрение в университете и других научно-исследовательских центрах представляется целесообразным.

2. Характеристика масштаба практической реализации: *единичный*

3. Реализация результатов: *Программа обеспечивает пользователю следующие возможности: автоматическую конвертацию форматов данных дифрактограмм; внедрение в файл дополнительных данных – имени и штампа времени съемки; сохранение результатов.*

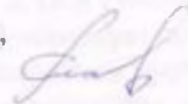
4. Новизна результатов РИД: *новые*

5. Возможности коммерциализации: *использование данной программы в научно-исследовательских работах способствует повышению качества исследований за счет ускорения обработки результатов. Потенциальные рынки сбыта: лаборатории и научно-исследовательские центры, оборудованные дифрактометрами Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer.*

Научный руководитель проекта

7.10781.2018/11.12

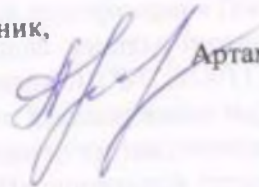
д-р. техн. наук, главный научный сотрудник,
ОТАЦ «Архстройнаука»



Славчева Г.С.

Ответственный исполнитель,

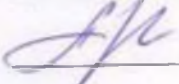
канд. хим. наук, старший научный сотрудник,
ОТАЦ «Архстройнаука»



Артамонова О.В.

СОГЛАСОВАНО

Начальник Центра
коллективного пользования
им. профессора Ю.М. Борисова
Воронежского государственного
технического университета



Хорохордин А.М.

« 26 » 06 2018 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор
Научно-исследовательского
и проектного института
Воронежского государственного
технического университета




Мищенко В.Я.

« 06 » 06 2018 г.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ № 2/18 от 25.06.2018
результатов интеллектуальной деятельности**

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018617121 от 19.06.2018 / Бедарев А.А., Артамонова О.В. // Программа для моделирования и многопараметрической оптимизации структуры ячеистого силикатного бетона на всех его масштабных уровнях (Cellular MOD Concrete)

Заказчик программного обеспечения ЭВМ: Центр коллективного пользования им. профессора Ю.М. Борисова, ФГБОУ ВО «Воронежского государственного технического университета»

Исполнитель: инженер центра, к.т.н. Бедарев А.А.; старший научный сотрудник ОТАЦ «Архстройнаука», к.х.н. Артамонова О.В.

Настоящим актом подтверждается, что в результате интеллектуальной деятельности была разработана и внедрена программа для ЭВМ "Cellular MOD Concrete" предназначенная для моделирования и многопараметрической оптимизации структуры строительных композитов на всех масштабных уровнях. Данная программа использовалась для получения прикладных результатов выполненной докторской диссертации «Технология наномодифицирования структуры неорганических систем твердения строительных композитов», при реализации проекта 7.10781.2018/11.12 по государственному заданию «Выполнение проектов для получения первичных научных результатов, обеспечивающих расширение участия подведомственных образовательных организаций в реализации Национальной технологической инициативы»

1. Результаты, принятые к практической реализации:

1.1. Программа "Cellular MOD Concrete" предназначена для моделирования и многопараметрической оптимизации структуры ячеистого силикатного бетона на всех его масштабных уровнях. Учитывает температурные колебания сырьевых компонентов, их химический состав и свойства смеси, предлагает пользователю в несколько действий получить весь перечень оп-

тимальных характеристик технологического процесса практически в любой ситуации.

1.2. Использование программы позволяет повышать качество микроструктуры ячеистого бетона дополнительно за счет ее модифицирования добавками микрокремнезема и суперпластификатора С-3.

1.3. В программу включены алгоритмы расчета оптимальных составов с позиции обеспечения максимальной прочности ячеистого бетона, а также инструменты прогнозирования параметров предполагаемой структуры материала.

1.4. В программе используются авторские методики и экспериментально-статистические модели, полученные в ходе многолетних исследований авторов, и на данный момент программа не имеет аналогов.

2. Характеристика масштаба практической реализации: *единичный*

3. Реализация результатов: *Программа обеспечивает пользователю следующие возможности: ручное задание химического состава компонентов; автоматический расчет теплового баланса компонентов; объемное и массовое задание дозировок компонентов; автоматический расчет оптимальных режимов и дозировок.*

4. Новизна результатов РИД: *новые*

5. Возможности коммерциализации: *Широкие возможности позволяют использовать программу в научных исследованиях и в заводской технологии. Применение программы возможно для разработки составов ячеистого бетона и моделирования его свойств в научно-исследовательских лабораториях, на предприятиях строительных материалов и конструкций, за счет автоматизации расчетов, оптимизации качественных показателей бетона и снижения затрат и времени на проведение исследований при проектировании состава. Потенциальные рынки сбыта: лаборатории и научно-исследовательские центры, предприятия стройиндустрии, производители АПК и СКАДА систем для автоматизированных линий предприятий строительных материалов.*

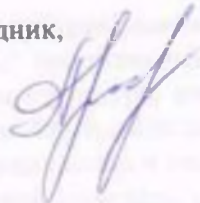
Научный руководитель проекта
7.10781.2018/11.12

д-р. техн. наук, главный научный сотрудник,
ОТАЦ «Архстройнаука»



Славчева Г.С.

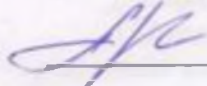
Ответственный исполнитель,
канд. хим. наук, старший научный сотрудник,
ОТАЦ «Архстройнаука»



Артамонова О.В.

СОГЛАСОВАНО

Начальник Центра
коллективного пользования
им. профессора Ю.М. Борисова
Воронежского государственного
технического университета



Хорохордин А.М.

« 26 » 06 2018 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор
Научно-исследовательского
и проектного института
Воронежского государственного
технического университета



Мищенко В.Я.

« 26 » 06 2018 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ № 3/18 от 25.06.2018**результатов интеллектуальной деятельности**

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018617122 от 19.06.2018. / Бедарев А.А., Артамонова О.В. // Программа для добавления масштабной линейки в графические файлы, получаемые видеомодулем микроскопа Meiji Techno RZ (Lineika).

Заказчик программного обеспечения ЭВМ: Центр коллективного пользования им. профессора Ю.М. Борисова, ФГБОУ ВО «Воронежского государственного технического университета»

Исполнитель: инженер центра, к.т.н. Бедарев А.А.; старший научный сотрудник ОТАЦ «Архстройнаука», к.х.н. Артамонова О.В.

Настоящим актом подтверждается, что в результате интеллектуальной деятельности была разработана и внедрена программа для ЭВМ "Lineika" предназначенная для добавления масштабной линейки в графические файлы, получаемые видеомодулем микроскопа Meiji Techno RZ (оптический исследовательский стереомикроскоп с функцией плавного увеличения ZOOM). Данная программа использовалась для получения прикладных результатов выполненной докторской диссертации «Технология наномодифицирования структуры неорганических систем твердения строительных композитов», при реализации проекта 7.10781.2018/11.12 по государственному заданию «Выполнение проектов для получения первичных научных результатов, обеспечивающих расширение участия подведомственных образовательных организаций в реализации Национальной технологической инициативы»

1. Результаты, принятые к практической реализации:

1.1. В Центре коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ лаборатория физико-химических исследований оснащена оптическим исследовательским стереомикроскопом Meiji Techno RZ, не обладающим возможностью выставления масштаба на снимках препаратов. Однако такой функционал крайне желателен в научных исследованиях, поскольку позволяет оценивать размеры включений. Разработанная программа направлена на

реализацию такого функционала, поэтому ее внедрение в университете и других научно-исследовательских центрах, целесообразно. Программа написана специально для указанной модели микроскопа и не имеет аналогов.

1.2. В программе используется зависимость между увеличением микроскопа и положением рукоятки увеличения с учетом параметров зуммирования.

2. Характеристика масштаба практической реализации: *единичный*

3. Реализация результатов: *Программа обеспечивает пользователю следующие возможности: автоматическое добавление полупрозрачной шкалы на область изображения; ручной выбор масштаба изображения на панели инструментов; возможность повторного редактирования и сохранения результатов в файл.*

4. Новизна результатов РИД: *новые*

5. Возможности коммерциализации: использование данной программы в научно-исследовательских работах способствует повышению качества исследований за счет ускорения обработки результатов. Потенциальные рынки сбыта: лаборатории и научно-исследовательские центры, оборудованные стереомикроскопом Meiji Techno RZ.

Научный руководитель проекта

7.10781.2018/11.12

д-р. техн. наук, главный научный сотрудник,
ОТАЦ «Архстройнаука»



Славчева Г.С.

Ответственный исполнитель,

канд. хим. наук, старший научный сотрудник,
ОТАЦ «Архстройнаука»



Артамонова О.В.

Приложение Г. Рекомендации к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки для модифицирования систем твердения

Экспериментально разработана методика золь – гель синтеза комплексных нанодисперсных добавок на основе SiO_2 , стабилизированных различными суперпластификаторами. Методика включает последовательные этапы гидролиза и конденсации водного раствора кристаллогидрата силиката натрия в присутствии разбавленной соляной кислоты и суперпластификатора. Методами физико-химического анализа проведена качественная и количественная идентификация продуктов синтеза. Результаты экспериментальных исследований позволили установить оптимальный состав прекурсоров, суперпластификаторов и параметры синтеза нанодобавок для модифицирования структуры и свойств цементного камня.

Требования к составу исходных прекурсоров: исходными компонентами (прекурсорами) для получения нанодобавок на основе SiO_2 являются кристаллогидрат силиката натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ХЧ, ГОСТ 50418-92; соляная кислота (HCl) ХЧ, ГОСТ 3118-77; техническая вода, ГОСТ 6709; суперпластификаторы (СП): GLENIUM[®] ACE 30 или Sika[®] ViscoCrete[®] 20HE на основе поликарбоксилатных эфиров. Предварительно готовили растворы прекурсоров: 0,1 М HCl (из фиксаля) и 0,1 М $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (растворением взвешенной на аналитических весах навески в воде при постоянном перемешивании магнитной мешалкой в течение 15 мин).

Требования к организации процесса синтеза: технологическую цепочку получения комплексной нанодобавки на основе SiO_2 , можно разделить на следующие этапы: растворение исходной соли силиката натрия в воде, синтез наноразмерного золя SiO_2 методом обратного титрования, созревание полученной добавки.

Для синтеза нанодобавки необходима установка, которая представлена на рисунке.

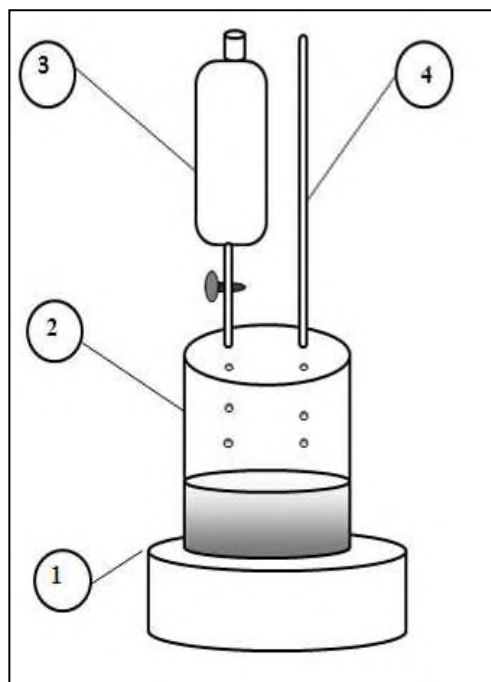


Рисунок – Лабораторная установка для синтеза КНД.

Обозначено: 1 – магнитная мешалка, 2 – химический стакан с раствором силиката натрия (Na_2SiO_3), 3 – капельная воронка с раствором соляной кислоты, 4 – пипетка с суперпластификатором

Соляную кислоту помещают в химический стакан, раствор силиката натрия – в дозатор. Устанавливают из дозатора скорость подачи раствора силиката натрия 30 капель/мин и методом обратного титрования получают золь кремнезема, постоянно перемешивая содержимое стакана с помощью магнитной мешалки. Одновременно с раствором силиката натрия в химический стакан по каплям подают суперпластификатор, для стабилизации образующихся наноразмерных частиц SiO_2 .

Требования к режимам и условиям синтеза: обратное титрование проводится при температуре 20 – 25 °С, продолжительность титрования 35 – 40 минут. Концентрация SiO_2 составляет 0,01 моль/л. Содержание пластификатора составляет 0,2 % от объема раствора. После синтеза все системы являются бесцветными, однако через сутки в системах начинает наблюдаться видимая опалесценция. Полученная нанодобавка на основе SiO_2 имеет узкий диапазон размера частиц 5 – 10 нм, и является устойчивой в течение 7 дней.

Приложение Д. Предложения к технологическому регламенту наномодифицирования цементных бетонов комплексными нанодобавками

Для создания высокопрочной структуры цементных композитов, устойчивых к различным видам механических воздействий, в настоящее время используют комплексные добавки на основе нанокремнезема и суперпластификаторов (СП), так как именно эти добавки являются наиболее эффективными и перспективными модификаторами свойств цементных композитов. Результаты исследования наномодифицирования цементных систем твердения комплексными нанодобавками на основе SiO_2 позволили учесть влияние их на реологию и физико-химические свойства цементных композиций, а также на процессы структурообразования и прочностные характеристики цементного камня.

Требования к составу исходных прекурсоров при наномодифицировании: для модифицирования цементных систем используется цемент марки ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108-2003), комплексная нанодобавка (КНД) на основе SiO_2 , стабилизированная суперпластификатором Sika[®]ViscoCrete[®]20HE.

Требования к организации процесса наномодифицирования: специально синтезированные золь-гель методом КНД вводятся в цемент с водой затворения, при этом добавка равномерно распределяется в цементной системе, за счет присутствия в ней суперпластификатора, который одновременно способствует диспергированию цементных зерен.

Требования к режимам и условиям наномодифицирования: для изготовления цементного теста с В/Ц = 0,27, необходима концентрация КНД 0,01 % от массы цемента, содержание суперпластификатора составляет 0,2 %. Твердение осуществляется в нормальных условиях при температуре 20° С.

Приложение Е. Предложения к технологическому регламенту наномодифицирования структуры газосиликатных блоков

С точки зрения эффективности наномодифицирования структуры газосиликатных блоков можно рассматривать следующие технологические факторы структурообразования силикатных систем: минералогический состав кремнезёмистого компонента $M_{\text{ПК}}$; нанодобавки инициатора кристаллизации; способ подготовки формовочной смеси СПФС; влияния температуры и продолжительности автоклавной обработки на синтез цементирующих веществ. Результаты исследований показали, что ускорение синтеза новообразований по мере повышения температуры и давления сопровождается ростом удельных энергозатрат на единицу прочности получаемого материала и становится всё более удорожающимся технологическим мероприятием, что позволяет принять решения по регламентации требований в технологии.

Требования к составу сырьевой смеси: состав сырьевой смеси должен назначаться из расчета кислотного и щелочного компонентов применяемой на предприятии сырьевой смеси. В качестве «носителей» щелочной составляющей принимаются известь и цемент. При расходе цемента в количестве 130 кг на 1 м³ газосиликата со средней плотностью 500 кг/м³ цемент может обеспечить синтез до 200 кг новообразований. Это объясняется тем, в процессе автоклавной обработки цемента, в котором по данным минералогического анализа содержится щелочных оксидов ($CaO + MgO + R_2O$) до 68 % по массе (то есть около 90 кг в 1 м³), с участием геля кремнекислоты как продукта гидротермального растворения тонкомолотого песка образуются низкоосновные ($C/S = 1 - 1,1$) гидросиликаты тоберморитовой группы. Следует иметь в виду также возможность формирования новообразований на основе входящих в цемент других оксидов (Al_2O_3, Fe_2O_3, SO_3 и др.) в количестве до 30 кг на кубометр газосиликата. При расходе извести в количестве 50 кг на кубометр газосиликата может синтезироваться до 100 кг гидросиликатов кальция тоберморитовой группы.

Таким образом, суммарное количество новообразований при использовании принятой на предприятии сырьевой смеси может составить до $(200 + 100 + 30) =$

330 кг в газосиликате со средней плотностью 500 кг/м³. Это означает, что процентное содержание цементирующих веществ составляет $(330 : 500) = 66$ массовых %. Этими данными фактически подтверждены расчеты, которые исходили из критерия цементации силикатного микробетона для применяемой величины удельной площади поверхности кремнеземистого компонента 2500 см²/г.

Установлено, что необходимо снизить на 10 – 15 % тонкость помола кремнеземистого компонента применяемой в заводских условиях и соответственно понизить содержанием щелочной составляющей в смеси. Так как при избыточном содержании щелочной составляющей будет синтезироваться цементирующих веществ в 1,1 – 1,15 раза больше, чем требуется по условиям оптимальной цементации структуры материала межпоровых перегородок (силикатного микробетона). Специально следует отметить, что для синтеза низкоосновных гидратных образований при избыточном содержании щелочной составляющей потребуется дополнительное количество геля кремнекислоты, который должен образоваться посредством «растворения» кремнеземистого компонента в процессе автоклавной обработки, а для получения дополнительного количества геля кремнекислоты требуется повышенная температура (давление) пара, а также бóльшая длительность изотермической выдержки автоклавной обработки.

Требования к автоклавной обработке изделий: режим автоклавной обработки устанавливается с учетом средней плотности материала, толщины изделий и параметров пара. Давление пара при автоклавной обработке может составлять 10,5 атм (на 1 атм ниже, чем принято в технологическом регламенте предприятия 11,5 атм). Установлено, что при этом потеря тоберморитовой фазы составляет около 3 % (по данным рентгенофазового анализа), т.е. расхождения по фазовому составу незначительны, поэтому на прочностные и другие технические характеристики остаются практически неизменными

Приложение Ж. Акт опытно-промышленных испытаний по технологии наномодифицирования структуры газосиликата

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель службы технолога
и контроля
ЗАО «Лискинский газосиликат»

 Готовников И.М.
2016 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор Научно-исследовательского
и проектного института ВГТУ

 Мищенко В.Я.
2016 г.

АКТ

опытно-промышленных испытаний по технологии наномодифицирования структуры газосиликата

Настоящим актом подтверждается, что результаты работы «*Вопросы оптимизации режимов автоклавной обработки газосиликата (по критериям нано-, микроструктурообразования его цементирующих веществ)*», выполненной с участием в качестве научного консультанта Артамоновой О.В., к.х.н., доцента, старшего научного сотрудника Образовательного творческого академического центра «Архстройнаука», использованы при организации опытно-промышленных испытаний по технологии наномодифицирования структуры газосиликата в ЗАО «Лискинский Газосиликат».

Заказчик работы «*Вопросы оптимизации режимов автоклавной обработки газосиликата (по критериям нано-, микроструктурообразования его цементирующих веществ)*»: ЗАО «Лискинский газосиликат»

1. Результаты, принятые к практической реализации:

Выполнение работы «*Вопросы оптимизации режимов автоклавной обработки газосиликата (по критериям нано-, микроструктурообразования его цементирующих веществ)*» основывается на использовании научных и прикладных результатов, полученных Артамоновой О.В. в докторской диссертации «*Технология наномодифицирования структуры неорганических систем твердения строительных композитов*».

Результаты докторской диссертации показали, что эволюционный маршрут синтеза новообразований в силикатных системах твердения по мере повышения температуры и давления может сопровождаться ростом удельных энергозатрат на единицу прочности получаемого материала и становится всё более удорожающим технологическим мероприятием. Это противоречит требованию принятия решений по корректировке и регламентации технологии газосиликата. С точки зрения обеспечения эффективности структурообразования цементирующих веществ газосиликата, в том числе, возможности их наномодифицирования, необходимо комплексно рассматривать следующие технологические факторы: состав формовочной смеси по кислотно-

щелочному балансу; способ подготовки формовочной смеси; минералогический состав кремнеземистого компонента; введение добавок – инициаторов кристаллизации; температура и продолжительность автоклавной обработки.

Требования к составу сырьевой смеси: состав сырьевой смеси должен назначаться из условия рационального соотношения кислотного и щелочного компонентов в применяемой на предприятии сырьевой смеси, обеспечивающего получение оптимальной цементации материала.

В качестве «носителей» щелочной составляющей принимаются известь и цемент. При расходе цемента в количестве 130 кг на 1 м³ газосиликата со средней плотностью 500 кг/м³ цемент может обеспечить синтез до 200 кг новообразований. Это объясняется тем, в процессе автоклавной обработки цемента, в котором по данным минералогического анализа содержится щелочных оксидов (CaO + MgO + R₂O) до 68 % по массе (то есть около 90 кг в 1 м³), с участием геля кремнекислоты как продукта гидротермального растворения тонкомолотого песка образуются низкоосновные (C/S = 1 – 1,1) гидросиликаты тоберморитовой группы. Следует иметь в виду также возможность формирования новообразований на основе входящих в цемент других оксидов (Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ и др.) в количестве до 30 кг на кубометр газосиликата. При расходе извести в количестве 50 кг на кубометр газосиликата может синтезироваться до 100 кг гидросиликатов кальция тоберморитовой группы.

Таким образом, суммарное количество новообразований при использовании принятой на предприятии сырьевой смеси может составить до (200 + 100 + 30) = 330 кг в газосиликате со средней плотностью 500 кг/м³. Это означает, что процентное содержание цементирующих веществ составляет (330 : 500) = 66 массовых %. Этими данными фактически подтверждены расчеты, которые исходили из критерия цементации силикатного микробетона для применяемой величины удельной площади поверхности кремнеземистого компонента 2500 см²/г.

Установлено, что необходимо снизить на 10 – 15 % тонкость помола кремнеземистого компонента применяемой в заводских условиях и соответственно понизить содержанием щелочной составляющей в смеси. Так как при избыточном содержании щелочной составляющей будет синтезироваться цементирующих веществ в 1,1 – 1,15 раза больше, чем требуется по условиям оптимальной цементации структуры материала межпоровых перегородок (силикатного микробетона). Специально следует отметить, что для синтеза низкоосновных гидратных образований при избыточном содержании щелочной составляющей потребуется дополнительное количество геля кремнекислоты, который должен образоваться посредством «растворения» кремнеземистого компонента в процессе автоклавной обработки, а для получения дополнительного количества геля кремнекислоты требуется повышенная температура (давление) пара, а также большая длительность изотермической выдержки автоклавной обработки.

Требования к автоклавной обработке изделий: режим автоклавной обработки устанавливается с учетом средней плотности материала, толщины изделий и параметров пара. Давление пара при автоклавной обработке может

составлять 10,5 атм (на 1 атм ниже, чем принято в технологическом регламенте предприятия 11,5 атм). Установлено, что при этом содержание тоберморитовой фазы отличается на 1,5 %. Таким образом, расхождения по фазовому составу незначительны, поэтому прочностные и другие технические характеристики остаются практически неизменными.

Таблица 1

Результаты рентгенодифрактометрических исследований образцов

Фазовый состав (по основным минералам)	Содержание фазы ω(масс.), %	
	регламентный режим	измененный режим
Quartz (SiO ₂)	40.51	42.35
Tobermorite (4CaO · 5SiO ₂ · 5H ₂ O)	42.52	40.92
Anhydrite (CaSO ₄)	4.96	6.61
Bassanite (CaSO ₄ · 0.5H ₂ O)	2.71	2.17
Katoite (Ca ₂ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₆)	6.53	5.84
Calcite (CaCO ₃)	2.77	2.11

Таблица 2

Акт испытаний готовой продукции (газосиликатных блоков) при регламентном и измененном режиме автоклавной обработки

Режим автоклавной обработки	регламентный			предлагаемый измененный		
	В	С	Н	В	С	Н
№ образца						
Плотность, кг/м ³	477,7	506,7	525,1	526,3	489,7	467,2
Прочность на сжатие, МПа	3,54	4,66	5,50	5,65	4,83	4,19
Класс прочности	В – 2,5			В – 3,0		

Предложения по совершенствованию заводской технологии изделий из газосиликата (см. приложение Е: для ЗАО «Лискинский газосиликат» с выпуском опытно-промышленной партии)

2. Характеристика масштаба практической реализации: *единичный на ЗАО «Лискинский газосиликат»*

3. Реализация результатов: *на стадии опытно-промышленного выпуска партии изделий*

4. Новизна результатов НИР: *новые*

5. Научно-технический эффект: *совершенствование технологического процесса и повышение эффективности производства.*

Заместитель руководителя
службы контроля и контроля
ЗАО «Лискинский газосиликат»

 Худачина О.А.

«25» 07 2016 г.

Директор ОТАЦ «Архстройнаука»,
д-р техн. наук, профессор,
академик РААСН

 Чернышов Е.М.

«25» 07 2016 г.

Приложение 3. Рекомендации к технологическому регламенту синтеза функциональной нанокерамики

Для получения высококачественных нанокерамических композиций в системе ZrO_2 - In_2O_3 с улучшенными характеристиками необходимо синтезировать исходные наноразмерные, однофазные и не агломерированные порошки на основе диоксида циркония, поэтому всю технологию целесообразно разделить на два основных этапа:

- синтез однородных и ультрадисперсных прекурсоров гидроксидов индия и циркония золь – гель методом, а затем гидротермальный синтез и выбор оптимальных режимов получения смешанных нанокристаллов в системе ZrO_2 - In_2O_3 , которые должны быть однофазными, наноразмерными и не агломерированными;
- получение по методу спекания нанокерамических композиций на основе диоксида циркония.

Требования к составу и технологическим режимам синтеза прекурсоров: на основе анализа литературных данных, для синтеза исходных прекурсоров системы $ZrO(OH)_2$ – $In(OH)_3$ выбрана золь – гель технология (в частности, соосаждение аморфных осадков из растворов реагентов), обеспечивающая высокую гомогенность распределения вводимых добавок (In_2O_3) в смеси, а также ультрадисперсность получаемых образцов. Исходными компонентами для совместного осаждения гидроксидов циркония и индия служили солянокислые растворы хлоридов индия и циркония. Раствор хлорида индия готовили растворением соответствующей соли в подкисленном соляной кислотой водном растворе (pH=3) при нагревании до 50°C, чтобы ускорить процесс растворения. Для приготовления раствора оксохлорида циркония использовали $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, который растворяли в холодной дистиллированной воде, чтобы свести к минимуму процессы гидролиза и полимеризации, так как даже незначительное повышение температуры способствует ускорению этих процессов. Полученные растворы разбавляли до концентрации 0.01 моль/л, поскольку химическое осаждение лучше проводить из разбавленных растворов.

Осаждение проводили непрерывным сливанием (по каплям) растворов солей с водным раствором аммиака (2М) при постоянном перемешивании суспензии и контроле рН. Чтобы достичь практически одновременного осаждения гидроксидов, осаждение следует проводить в сильно щелочной среде (рН=9), поэтому соосаждение проводили методом обратного титрования. Совместно осажденные гели перемешивали в течение 30 минут. Полученные осадки отделяли фильтрованием, промывая их на фильтре дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- (тест на AgNO_3) и высушивали при $T = 120^\circ\text{C}$ в течение 18 часов. Состав синтезируемой композиции прекурсора: 10 мол.% оксида индия и 90 мол.% оксида циркония.

Далее полученные ультрадисперсные системы $\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{In}(\text{OH})_3$ подвергали гидротермальной обработке при температуре 400°C , продолжительность обработки 1 час и давление 70 мпа. В результате получены нанокристаллические порошки оксидов $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, они являются однородными по размерам ($\sim 10 - 15$ нм) и монофазными (твердые растворы на основе кубического диоксида циркония).

Требования к составу и технологическим режимам синтеза нанокерамических композиций: спекание нанокристаллических порошков состава 10 мол.% $\text{In}_2\text{O}_3 - 90$ мол.% ZrO_2 получают нанокерамические композиции с размером зерна 800 ± 50 нм. Назначается следующий режим спекания: температура спекания 1250°C , продолжительность изотермической выдержки 3 ч., при этом получаемые образцы имеют оптимальную величину линейной усадки $\sim 18 - 19\%$ и наименьшую пористость 0.54% . Полученные нанокерамические композиции обладают высокими прочностными характеристиками: значениями микротвердости (170 кПа), трещиностойкости (более $25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и прочности при сжатии (900 МПа), что связано с природой вводимого компонента (In_2O_3) и его оптимальным количеством в составе композиции.

Приложение И. Акт внедрения результатов научных исследований в учебный и образовательный процесс

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО «ВГТУ»

 /Колосов А.И./
2018 г.



**АКТ ВНЕДРЕНИЯ
результатов научных исследований в учебный
и образовательный процесс**

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований *канд. хим. наук, доцента кафедры химии и химической технологии материалов Артамоновой О.В. «Технология наномодифицирования структуры неорганических систем твердения строительных композитов»* внедрены в учебный и образовательный процесс университета.

Заказчик: структурные подразделения ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

- *строительно-технологический факультет,*
- *факультет магистратуры,*
- *отдел подготовки кадров высшей квалификации – аспирантура,*
- *кафедра химии и химической технологии материалов,*
- *кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций.*

1. Вид внедряемых результатов.

1.1. Разработка в соответствии со стандартами ФГОС ВО 2, 3, 3+, 3++ поколения документов (учебный план, ОПОП, УМКД, Фонды оценочных средств и др.) по основной профессиональной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки бакалавра 04.03.02 – «Химия, физика и механика материалов»,

Артамонова О.В. является руководителем данной образовательной программы.

1.2. Разделы лекционных курсов и практических работ по дисциплинам «Химия твердого тела», «Физикохимия дисперсных систем и наноматериалов», «Современные методы синтеза твердофазных материалов», «Химия обжиговых и тугоплавких материалов» для бакалавров направления 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов».

1.3. Разделы лекционного курса и практических работ по дисциплине «Основы нанотехнологий» для бакалавров направления 18.03.01 «Химическая технология».

1.4. Разделы лекционного курса и практикума по дисциплине «Управление структурой и свойствами строительных материалов» для магистрантов направления 08.04.01 «Строительство» по образовательной программе «Ресурсосбережение и экология строительных материалов, изделий и конструкций».

1.5. Разделы лекционного курса и практикума по дисциплине «Нанотехнологии в строительном материаловедении» для магистрантов направления 08.04.01 «Строительство» по образовательной программе «Технология строительных изделий и конструкций».

1.6. Разделы лекционных курсов и практических работ по дисциплинам «Структурная химия», «Химия твердого тела» для аспирантов направления подготовки 08.06.01 «Техника и технологии строительства», направленности 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия».

1.7. Постановка тематики исследований и руководство подготовкой выпускных квалификационных научно-исследовательских работ бакалавров направления 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»:

в период 2013-2014 г.г. – Солохин М.А. гр. 30416, «Синтез комплексных добавок нанокремнезем – суперпластификатор для модифицирования цементного камня»;

в период 2014-2015 г.г. – Шведова М.А. гр. 30416, «Синтез нанодispersного модификатора на основе SiO_2 для цементных систем»,

Чебакина В.К. гр. 30416, «Исследование структуры и свойств цементного камня модифицированного нанотрубками»

в период 2016-2017 г.г. – Холодов И.А. гр. 30416, «Исследование влияния суперпластификаторов на синтез комплексных нанодобавок на основе SiO_2 »

1.8. Научное консультирование при проведении экспериментальных исследований аспирантов Черных Д.И., Бедарев А.А., Закуражнов М.С. при подготовке кандидатских диссертаций в период 2012-2015 г.г.

2. Форма внедрения результатов диссертационных исследований

2.1. Для бакалавров направления 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов» и 18.03.01 «Химическая технология»:

- в лекционном курсе «Химия твердого тела» разработаны разделы, посвященные эволюционному маршруту образования твердого вещества при наномодифицировании неорганических систем твердения строительных композитов;

- в лекционном курсе «Физикохимия дисперсных систем и наноматериалов» разработаны разделы, связанные с теоретическими основами синтеза наномодифицирующих добавок. Дана номенклатура, систематизация и классификация возможных наномодификаторов для технологий строительных композиционных материалов. На практических занятиях изучается золь – гель метод синтеза индивидуальных наномодификаторов вида гидратированных оксидов;

- в лекционном курсе «Современные методы синтеза твердофазных материалов» разработаны разделы, рассматривающие структурообразующее участие и модифицирующее влияние наноразмерных модификаторов на различные системы твердения; представлены кинетические характеристики процессов структурообразования модифицированных систем твердения;

- в лекционном курсе «Химия обжиговых и тугоплавких материалов» разработаны разделы, касающиеся твердофазных процессов образования нанокерамических материалов, даются теоретические и экспериментальные основы наноструктурирования в системах термально-синтезного твердения при получении керамики на основе наноразмерных кристаллов;

- в лекционном курсе «Основы нанотехнологий» разработаны разделы, посвященные определению условий реализации нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» в технологиях; обоснованию факторов и условий в технологиях наномодифицирования структуры различных неорганических систем твердения строительных композитов.

2.2. Реализована тематика выпускных квалификационных работ бакалавров, связанная с исследованием вопросов синтеза комплексных нанодобавок на основе наноразмерных частиц SiO_2 и закономерностей наномодифицирования структуры гидратационно-синтезных полиминеральных (цементных) систем твердения.

2.3. Для магистрантов направления 08.04.01 «Строительство»:

- в лекционном курсе «Управление структурой и свойствами строительных материалов» разработаны разделы, посвященные эволюционной модели образования твердого вещества и условиям управления структурообразованием новой фазы; предложены концептуальные модели технологии наномодифицирования структуры с точки зрения теоретического анализа и учета зависимостей в системе «состав – структура – состояние – свойство»;

- в лекционном курсе «Нанотехнологии в строительном материаловедении» разработаны разделы, связанные с развитием теоретических оснований получения строительных композитов с гидратационно-синтезными, гидротермально-синтезными и термально-синтезными системами твердения с наномодифицированной структурой.

2.4. Для аспирантов направления подготовки 08.06.01 «Техника и технологии строительства», направленности 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»:

- в лекционных курсах «Структурная химия» и «Химия твердого тела» разработаны разделы, включающие концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов; предложены концептуальные модели технологии наномодифицирования структуры с точки зрения теоретического анализа и учета закономерностей кинетики гетерогенных процессов образования твердой фазы; эффективное наномодифицирование систем твердения цемента и структуры цементного камня; системная оценка эффективности применения добавок наномодификаторов в технологии цементных бетонов; золь-гель технология нано-, микродисперсных кристаллов портландита для контактно-конденсационного компактирования структур портландито-

вого камня и композитов на его основе; эффективное микро-, наномодифицирование систем гидротермально-синтезного твердения и структуры силикатного камня; развитие теоретических оснований получения наноструктурных композиционных керамических материалов функционального типа.

2.5. По результатам исследований подготовлены и изданы учебные пособия «Химия твердого тела» и «Метод рентгеновской дифракции в материаловедении строительных материалов и наноматериалов», монографии «Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов» и «Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов», рекомендованные для бакалавров, магистрантов и аспирантов.

3. Эффективность практической реализации

На основе результатов диссертационных исследований обеспечено формирование и открытие (2010 г.) новой для университета подготовки бакалавров по направлению 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов», прошедшему успешную аккредитацию в 2014 и 2016 гг.

Обеспечено повышение качества подготовки бакалавров направлений 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов», что подтверждается выполнением научно-исследовательских выпускных квалификационных работ бакалавров (под руководством доцента Аргамоновой О.В.), представлением их на международных и Всероссийских конференциях с получением студентами наград – дипломов и грамот.

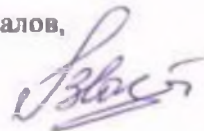
Повышен содержательный уровень лекционных курсов и практических занятий при подготовке бакалавров направлений 18.03.01 «Химическая технология», магистрантов направления 08.04.01 «Строительство» по образовательной программе «Ресурсосбережение и экология строительных материалов, изделий и конструкций» и «Технология строительных изделий и конструкций», аспирантов направления подготовки 08.06.01 «Техника и технологии строительства», направленности 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия».

Зав. кафедрой химии и
химической технологии материалов,
д-р. хим. наук, проф.



Рудаков О.Б.

Зав. кафедрой технологии строительных материалов,
изделий и конструкций,
канд. техн. наук, проф.



Власов В.В.

Приложение К. Документы к образовательной программе повышения квалификации специалистов в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных композитов для строительной индустрии.

К 1. Договор о сотрудничестве в области образовательной и научной деятельности от 20.10. 2015 (г. Воронеж)

**ДОГОВОР О СОТРУДНИЧЕСТВЕ
В ОБЛАСТИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ И НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

г. Воронеж

«20» 10 2015 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Воронежский государственный архитектурно-строительный университет**» (Воронежский ГАСУ), именуемое в дальнейшем «**Учреждение**», в лице ректора Колодяжного Сергея Александровича, действующего на основании Устава, с одной стороны, и

Открытое акционерное общество «**Домостроительный комбинат**» (ОАО «ДСК») в лице генерального директора Трубецкого Александра Николаевича, действующего на основании Устава, именуемое в дальнейшем «**Организация**», с другой стороны, совместно именуемые в дальнейшем «**Стороны**», признавая важность сотрудничества в области повышения квалификации специалистов строительной индустрии и соответствующего развития на этой основе научно-практической деятельности, обеспечивающей рост эффективности производства материалов, изделий и конструкций домостроения, заключили настоящий договор (далее – «**Договор**») о нижеследующем:

Статья 1.

1. Основной целью настоящего Договора является реализация разработанной **Учреждением** по инициативе **Организации** «Образовательной программы повышения квалификации и учебно-методического комплекса (УМК) в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии» (Образовательная программа создана в рамках Договора между Воронежским ГАСУ и Фондом инфраструктурных и образовательных программ).

2. Основными задачами сотрудничества являются:

- успешная пилотная реализация в **Организации** договора **Учреждения** с **Фондом инфраструктурных и образовательных программ** по созданию «Образовательной программы повышения квалификации и учебно-методического комплекса (УМК) в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии»;

- внедрение в соответствии с **Образовательной программой** современных методов подготовки и повышения квалификации специалистов в сфере технологического профессионального образования по приоритетным направлениям повышения эффективности деятельности **Организации**;

производительности труда, снижения материалоемкости, энергоемкости и себестоимости строительства.

Статья 2.

Для успешной реализации целей и задач данного договора **Стороны** в период декабрь 2015 – март 2016 гг. организуют пилотную реализацию «Образовательной программы повышения квалификации и учебно-методического комплекса (УМК) в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии».

В соответствии с этим **Стороны**:

- организуют отбор до 20 слушателей из числа специалистов **Организации** для повышения квалификации по высоким технологиям и нанотехнологиям производства цементных и газосиликатных бетонов и строительных изделий из них;

- определяют тематику выпускных аттестационных работ слушателей, формируемую в соответствии с интересами и задачами повышения эффективности производства строительной продукции из этих видов бетонов.

Организация:

- обеспечивает сопровождение решения задач сотрудничества (§ 2 статьи 1 Договора) посредством предоставления учебных мультимедийных аудиторий, производственных площадей со специализированным оборудованием, измерительного оборудования, материалов для проведения лабораторных и практических занятий, для выполнения выпускных аттестационных научно-инженерных работ.

Учреждение:

- организует распределение отобранных **Организацией** слушателей по научным руководителям;

- проводит в объеме 120 часов теоретическое (в том числе дистанционное) обучение слушателей, отобранных для обучения по «Образовательной программе повышения квалификации...»;

- организует выполнение в объеме 180 часов научно-практических работ слушателей и выпускных аттестационных работ;

- предоставляет слушателям доступ к уникальным установкам научных лабораторий и информационно-библиотечного фонда **Учреждения** ;

- осуществляет аттестацию слушателей, прошедших повышение квалификации по «Образовательной программе...», выдает лицам, успешно прошедшим итоговую аттестацию, удостоверение о повышении квалификации.

Статья 3.

По завершении реализации «Образовательной программы повышения квалификации и учебно-методического комплекса (УМК) в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии» **Стороны**:

- обсуждают и согласовывают вопросы доработки «Образовательной программы...» и принятия окончательного ее варианта;

- на основе и с учетом результатов выпускных аттестационных работ слушателей формируют совместную Программу повышения эффективности производства сборных и монолитных конструкций из цементного бетона для жилищного строительства и конструктивно-теплоизоляционных изделий из газосиликата.

Выполнение этапов Программы повышения эффективности производства может осуществляться на основе дополнительных соглашений к настоящему Договору на условиях, определяемых Сторонами.

Статья 4.

1. Настоящий Договор вступает в силу со дня его подписания.
2. Положения настоящего Договора могут быть изменены или дополнены по согласованию Сторон.
3. В случае возникновения разногласий между Сторонами относительно толкования или применения положений данного Договора Стороны разрешают их путем переговоров и консультаций.
4. Каждая из Сторон может в любое время письменно сообщить другой Стороне о своем намерении прекратить действие настоящего Договора.
5. Настоящий Договор составлен в двух экземплярах, каждый из которых имеет одинаковую юридическую силу, по одному для каждой из Сторон.

Реквизиты и подписи сторон

Исполнитель:

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Воронежский государственный
архитектурно-строительный
университет (Воронежский ГАСУ)
ИНН 3664007626
КПП 366401001
УФК по Воронежской области
Воронежский ГАСУ
л/с 20316Х02540
Банк: отделение Воронеж г. Воронеж
р/с 4050181092007200002
БИК 042007001
ОГРН 1033600007404
ОКПО 02068114 ОКОГУ 13290
ОКТМО 20701000 ОКФС 12

Ректор

М.П.

.....С.А. Колодяжный

Заказчик:

Открытое акционерное общество
«Домостроительный комбинат» (ОАО
«ДСК»)
394038 г. Воронеж, ул. Пеше-
Стрелецкая, 95.
ИНН 3665005205 КПП 366501001
Р/с 40702810300390000010
в Филиале ВоРУ ПАО «МИНБ» г.
Воронеж
К/с 30101810700000000895;
БИК 042007895

Генеральный директор

М.П.

.....А.Н. Трубецкой

К 2. Акт сдачи-приемки услуг договор № 1/2015 – ФИОП от 01.10.2015

Исполнитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»
 Адрес: 394006, Воронеж, ул. 20 лет Октября, 84
 ИНН 3664007626
 КПП 366401001
 Расчетный счет и реквизиты банка:
 ОГРН 1033600007404
 Р/сч: 40501810920072000002
 в УФК по Воронежской области
 Воронежский ГАСУ
 л/с 20316Х02540
 Банк: отделение Воронеж г. Воронеж
 БИК 042007001
 ОКПО 02068114

Заказчик Фонд инфраструктурных и образовательных программ

Адрес: 117036, Москва, пр-т 60-летия Октября, д. 10А
 ИНН 7728116275
 КПП 772801001
 Расчетный счет и реквизиты банка:
 ОГРН 1107799030118
 Р/сч: 40703810600000000061
 в ПАО «Финансовая Корпорация Открытие», г. Москва
 Кор/сч: 30101810300000000985 в ОПЕРУ МГТУ Банка России
 БИК 044525985

**АКТ
 СДАЧИ-ПРИЕМКИ УСЛУГ
 Договор № 1/2015-ФИОП от «03» апреля 2015 г.**

г.Москва

«01» октября 2015 г.

Фонд инфраструктурных и образовательных программ в лице генерального директора Свиначенко Андрея Геннадьевича, действующего на основании Устава, в дальнейшем именуемый «Заказчик», с одной стороны, и Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет» в лице ректора Колодяжного Сергея Александровича, действующего на основании Устава, в дальнейшем именуемый «Исполнитель», с другой стороны, составили настоящий Акт о том, что Исполнитель оказал услуги по Договору № 1/2015-ФИОП от «03» апреля 2015 г. в срок и в полном объеме, надлежащего качества, удовлетворяющего требованиям Заказчика, а Заказчик принял оказанные услуги к оплате.

Стороны взаимных претензий не имеют.

Краткое описание оказанных услуг:

Разработка образовательной программы повышения квалификации и учебно-методического комплекса в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии. Разработка дистанционного модуля.

Результаты услуг:

- команда разработчиков приняла участие в тренинге по разработке образовательной программы,

- проведен совместно с компанией анализ заявленных в Техническом задании трудовых функций специалистов, уточнена их полнота и соответствие действующим технологиям, разработан перечень процессов и операций, обеспечивающих эти трудовые функции,
- разработан и согласован с работодателями перечень профессиональных компетенций, освоение которых позволяет выполнять трудовые функции,
- изучены квалификационные дефициты специалистов, направляемых на обучение,
- сформированы образовательные результаты программы на основе согласованного перечня профессиональных компетенций и квалификационных дефицитов специалистов,
- разработана образовательная программа как образовательная технология (включая содержание, методы и формы обучения) освоения специалистами требуемых компетенций,
- разработан модуль, реализуемый в дистанционном формате.

Выполнен этап I Разработки образовательной программы и УМК в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии согласно графика.

Стоимость услуг по выполненному I этапу составляет 4 708 200 (четыре миллиона семьсот восемь тысяч двести) рублей,

в том числе НДС в размере 718 200 (семьсот восемнадцать тысяч двести) рублей.

С учетом ранее выплаченного аванса всего к оплате 3 295 740 (три миллиона двести девяносто пять тысяч семьсот сорок) рублей,

в том числе НДС в размере 502 740 (пятьсот две тысячи семьсот сорок) рублей.

Приложение: Отчет на 322 листах

Услуги выполнены:

Услуги приняты:

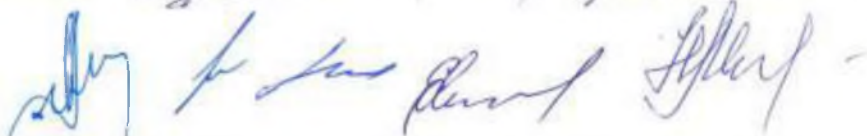
Исполнитель:
Ректор Воронежского
ГАСУ
С.А. Колодяжный
(Должность, имя, фамилия)



Заказчик:
Директор ФИОП
А.Г. Свиначко
(Должность, имя, фамилия)



Согласовано  / Чернышов Е.М. /



К 3. Распоряжение по личному составу обучающихся по программе дополнительного профессионального образования (№ 47р от 15.04.2016)



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО - СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

394006 Россия, г. Воронеж, ул. 20X-летия Октября, 84 Тел. (473) 271-22-88 Факс (473) 271-69-08 E-mail: rector@vgsau.vrn.ru
http://www.vgsau.vrn.ru

№ 15-Д4 2016г. № 47р

РАСПОРЯЖЕНИЕ

По личному составу обучающихся
по программе дополнительного
профессионального образования

В связи с прохождением в установленном порядке итоговой аттестации, на основании решения Итоговой аттестационной комиссии от 13.04.2016 г.

следующим обучающимся по дополнительной образовательной программе повышения квалификации «Проектирование, изготовление и диагностика наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии» на основании Договора № 1/2015-ФИОП от 03.04.2015 г. и Договора о сотрудничестве в области образовательной и научной деятельности между Воронежским ГАСУ и ОАО «ДСК» от 20.10.2015 г. и прошедшим в установленном порядке итоговую аттестацию, выдать удостоверение о повышении квалификации в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии:

№ пп	ФИО	Должность	Продолжительность обучения, час.
ООО «СовТехДом»			
1	Головина Маргарита Владимировна	Инженер	300
2	Гончаров Борис Всеволодович	Главный инженер ОАО «ДСК»	300
3	Жигулин Андрей Анатольевич	Заместитель директора по инновациям	300
4	Ильин Петр Анатольевич	Ведущий инженер	300

5	Какунина Наталья Ивановна	Инженер лаборатории	300
6	Корниенко Сергей Борисович	Старший мастер	300
7	Курбатова Екатерина Григорьевна	Главный технолог	300
8	Малародов Михаил Николаевич	Старший мастер цеха	300
9	Мальцев Алексей Сергеевич	Инженер-технолог	300
10	Пугачева Елена Николаевна	Начальник лаборатории	300
11	Сенная Татьяна Владиславовна	Инженер	300
12	Смолякова Наталья Дементьевна	Инженер ОКК	300
13	Тропынин Валентин Евгеньевич	Начальник ОКК	300
14	Хамутова Юлия Андреевна	Инженер лаборатории	300
15	Чаплин Денис Валерьевич	Инженер-технолог	300
16	Черепнина Наталья Николаевна	Инженер-технолог	300
17	Черных Людмила Александровна	Инженер ОКК	300
ООО «ПК КПД-2»			
18	Боева Елена Александровна	Инженер ОКК	300
19	Голева Елена Сергеевна	Инженер ОКК	300
20	Путилина Наталья Юрьевна	Главный технолог	300
21	Растриженко Татьяна Владимировна	Начальник лаборатории	300
22	Раевская Наталья Николаевна	Ведущий инженер лаборатории	300
23	Фурсов Александр Анатольевич	Инженер-технолог	300
ЗАО «Лискинский газосиликат»			
24	Бахирева Елена Викторовна	Лаборант	300
25	Конищенко Елена Алексеевна	Лаборант	300
26	Сомова Любовь Григорьевна	Лаборант	300

27	Стрижова Татьяна Александровна	Лаборант	300
28	Гюпонников Игорь Михайлович	Рук. службы технолога и контроля	300
29	Федорова Ирина Владимировна	Лаборант	300

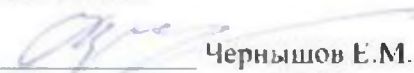
Проректор по научной работе



В.Я. Мищенко

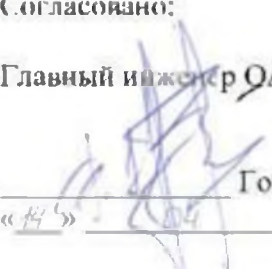
Проект вносит

Руководитель образовательной
программы


Чернышов Е.М.
«14» 04 2016 г.

Согласовано:

Главный инженер ОАО «ДСК»


Гончаров Б.В.
«14» 04 2016 г.

Ответственный исп.
А.И. Макеев

К 4. Заключение работодателя о результатах работы по второму этапу и в целом по разработке образовательной программы повышения квалификации и учебно-методического комплекса в области проектирования, изготовления и диагностики высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов с наномодифицированными структурами для строительной индустрии



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ДОМОСТРОИТЕЛЬНЫЙ КОМБИНАТ»

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ РАБОТОДАТЕЛЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ РАБОТЫ
ПО ВТОРОМУ ЭТАПУ И В ЦЕЛОМ ПО РАЗРАБОТКЕ
образовательной программы повышения квалификации и учебно-
методического комплекса (УМК) в области проектирования, изготовления
и диагностики высокотехнологичных конструкционных и функциональных
композитов с наномодифицированными структурами
для строительной индустрии**

В соответствии с перспективными задачами модернизации производства строительных изделий и конструкций на ОАО «ДСК» на основе перехода на высокие технологии и нанохимическую технологическую платформу осуществлено повышение квалификации производственного персонала по следующим целевым группам слушателей:

1. Инженеры-технологи конструкционных строительных материалов. Производство сборных и монолитных конструкций для жилищного строительства на основе наномодифицированных композитов.

2. Инженеры-технологи конструкционно-теплоизоляционных строительных материалов. Производство стеновых изделий на основе наномодифицированных композитов ячеистой структуры.

ОАО «ДСК» обратилось в Фонд инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО с просьбой оказать содействие в устранении выявленных квалификационных дефицитов сотрудников посредством освоения ими образовательной программы повышения квалификации в области проектирования, изготовления и диагностики высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов с наномодифицированными структурами для строительной индустрии. К разработке программы были привлечены творческий коллектив ОТАЦ «Архстройнаука» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет» и Автопомощная некоммерческая образовательная организация высшего профессионального образования «Воронежский институт высоких технологий».

По результатам прохождения образовательной программы группы слушателей должны были освоить следующие трудовые функции:

1. Для инженеров-технологов конструкционных строительных материалов «Производство сборных и монолитных конструкций для жилищного строительства на основе наномодифицированных композитов плотной структуры»:

- проектировать состав и структуру наномодифицированных плотных бетонов и изделий из них;
- исследовать свойства наномодифицированных плотных бетонов;

- управлять технологическим процессом изготовления наномодифицированных конструкционных цементных бетонов;

2. Для инженеров-технологов конструкционно-теплоизоляционных строительных материалов «Производство стеновых изделий на основе наномодифицированных композитов ячеистой структуры»:

- проектировать состав и структуру наномодифицированных макропористых строительных материалов и изделий из них;

- исследовать свойства наномодифицированных материалов с ячеистой структурой;

- управлять технологическим процессом изготовления наномодифицированных конструкционно-теплоизоляционных автоклавных ячеистых бетонов.

В период с ноября 2015 г. по апрель 2016 г. на ОАО «ДСК» была осуществлена пилотная реализация образовательной программы. В результате этого программу освоили 29 слушателей (целевая группа 1 - 21 сотрудник ООО «СовТехДом» и ООО «НК КИД-2»; целевая группа 2 - 8 сотрудников ЗАО «Лискигазосиликат»).

По результатам освоения образовательной программы, полученного опыта практической деятельности, защит выпускных аттестационных работ и на основании решения итоговой аттестационной комиссии руководство ОАО «ДСК» заключает, что в целом уровень повышения квалификации слушателей программы отвечает заявленным требованиям.

Главный инженер ОАО «ДСК»



Б.В. Гончаров

К 5. Рецензия на рабочую программу профессионального модуля 1 «Концепции и основания технологии наномодифицирования структур строительных композитов»



CARL VON OSSIETZKY UNIVERSITÄT OLDENBURG | 26111 OLDENBURG

РЕЦЕНЗИЯ
на рабочую программу профессионального модуля 1
«Концепции и основания технологии
наномодифицирования
структур строительных композитов»

Для реализации инвестиционных проектов по выпуску наукоемкой конкурентоспособной продукции в области строительных композиционных материалов, ориентированных на освоение современных, «прорывных» технологий, необходима организация опережающей подготовки и переподготовки высококвалифицированных специалистов. Этому в полной мере отвечает программа повышения квалификации слушателей в области проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии, подготовленная сотрудниками Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, с участием ООО «ДСК» г. Воронежа.

Подготовленный преподавателями ВГАСУ в рамках модуля 1 «Концепции и основания технологии наномодифицирования структур строительных композитов» учебно-методический материал ставит своей целью теоретическую и практическую подготовку специалистов по разработке предложений по модернизации технологического процесса изготовления строительных изделий путем наномодифицирования их структуры. При этом специалисты должны не только знать возможности наномодифицирования структур строительных материалов и закономерные взаимосвязи состава, структуры, состояния и свойств строительных материалов (формула «4С») на основе минеральных вяжущих веществ; отечественный и международный опыт исследований по наномодифицированию структур строительных материалов, но и владеть навыками организации экспериментальных работ по освоению технологических процессов нано-модифицирования структуры строительных изделий.

Основное внимание в данном модуле уделено следующим теоретическим и практическим вопросам:

- концепциям и основаниям наномодифицирования минеральных систем твердения;
- положениям системно-структурного подхода к управлению структурой и свойствами строительных материалов;
- методам и способам наномодифицирования минеральных систем твердения;

**INSTITUT FÜR
REINE UND ANGEWANDTE
CHEMIE**

PROF. DR.
Frank Rößner

TELEFONDURCHWAHL
(0441) 7 98 – 33 55

FAX
(0441) 7 98 – 33 60

EMAIL
Frank.roessner@uni-oldenburg.de

OLDENBURG
30 Oktober 2015

POSTANSCHRIFT
D-26111 Oldenburg
PAKETANSCHRIFT
Ammerländer Heerstraße 114 – 115
D-26129 Oldenburg
TELEFON
(0441) 7 98 – 0
INTERNET
<http://www.chemie.uni-oldenburg.de/tc2>

BANKVERBINDUNG
Landessparkasse zu Oldenburg (LZO)
Konto Nr.: 1 988 112
BLZ: 280 501 00
BIC: BR LADE21LZO
BAN:
DE 4628 0501 0000 0198 8112

– закономерностям влияния рецептурно-технологических факторов производства строительных изделий на основе минеральных вяжущих на параметры их структуры при наномодифицировании.

Считаю, что предлагаемый учебный материал позволит значительно повысить квалификацию специалистов строительного материаловедения и обеспечит освоение и внедрение современных, «прорывных» технологий наномодифицирования высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии.

Д.х.н., профессор,
Ф. Ресснер

FC R2



CARL
VON
OSSITZKY
universität
OSNABRÜCK
Prof. Dr. O. Schürmann
Institut für Chemie
Technische Chemie I
D-42699 Osnabrück

К 6. Тематика выпускных аттестационных работ слушателей курсов повышения квалификации

Тематика выпускных аттестационных работ слушателей ЦГ – 1

курсов повышения квалификации

№	Тема ВАР	Исполнители	Руководители (р) и научные консультанты (к)
ООО «СовТехДом»			
1	Анализ стабильности технологического процесса производства ж/б изделий в ООО «СовТехДом»	Гончаров Б.В. Головина М.В. Сенная Т.В.	Славчева Г.С.
2	Оценка возможностей применения в ООО «СовТехДом» наномодифицированных самоуплотняющихся бетонов	Мальцев А.С. Жигулин А.А. Чаплин Д.В. Черепнина Н.Н.	Коротких Д.Н.
3	Исследование эффективности действия добавки суперпластификатора на поликарбосилатной основе	Курбатова Е.Г. Хамутова Ю.А. Тропынин В.Е. Какунина Н.И.	Коротких Д.Н.
4	Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного комплексными нанодобавками на основе SiO ₂	Пугачева Е.Н. Ильин П.А. Черных Л.А.	Чернышов Е.М. (р) Артамонова О.В. (к)
5	Исследования нанотехнологических условий повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов	Малародов М.Н. Смолякова Н.Д. Корниенко С.Б.	Чернышов Е.М. (р) Артамонова О.В. (к)
ООО «ПК КПД-2»			
1	Повышение качества бетонных смесей для кассетного производства за счет наномодифицирования	Растриженко Т.В. Голева Е.С.	Славчева Г.С.
2	Повышение качества поверхности внутренних стеновых панелей в ООО «ПК КПД-2» с учетом закономерностей формирования его нано- и микроструктуры	Путилина Н.Ю. Фурсов А.А.	Славчева Г.С.
3	Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного углеродными нанотрубками	Раевская Н.Н. Боева Е.А.	Чернышов Е.М. (р) Артамонова О.В. (к)

Таблица 2 – Тематика выпускных аттестационных работ слушателей ЦГ – 2
курсов повышения квалификации

№	Тема ВАР	Исполнители	Руководители (р) и научные консультанты (к)
<i>ЗАО «Лискигазосиликат»</i>			
1	Комплексная оценка свойств газосиликата как объекта наномодифицирования его структуры	Сомова Л.Г. Стрижова Т.А.	Славчева Г.С.
2	Системный анализ вещественного состава сырьевой смеси по критериям наноструктурообразования цементирующих веществ газосиликата (с учетом химического состава исходных сырьевых компонентов)	Бахирева Е.В.	Чернышов Е.М. (р) Потамошнев Н.Д. (к)
3	Системный анализ вещественного состава сырьевой смеси по критериям наноструктурообразования цементирующих веществ газосиликата (с учетом минералогического состава исходных сырьевых компонентов)	Федорова И.В.	Чернышов Е.М. (р) Потамошнев Н.Д. (к)
4	Вопросы оптимизации режимов автоклавной обработки газосиликата (по критериям функциональных качеств материала)	Тютюнников И.М.	Чернышов Е.М. (р) Попов В.А. (к)
5	Вопросы оптимизации режимов автоклавной обработки газосиликата (по критериям нано-, микроструктурообразования его цементирующих веществ)	Кониченко Е.А.	Чернышов Е.М. (р) Артамонова О.В. (к)

К 7. Диплом лауреата «Международной выставки образовательных услуг»
(Москва, 2016 г).



Приложение К 8. Акт практической реализации результатов научно-исследовательских работ

<p>СОГЛАСОВАНО: Директор Научно-исследовательского и проектного института ВГТУ</p> <p> Мищенко В.Я.</p> <p>« 25 » 01 2018 г.</p>		<p>УТВЕРЖДАЮ Ректор Воронежского государственного технического университета</p> <p> Колодяжный С.А.</p> <p>« 15 » 01 2018 г.</p>
---	--	---

**АКТ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ
 результатов научно-исследовательских работ**

Настоящим актом подтверждается, что результаты работы *«Проектирование, изготовление и диагностика наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии»*, выполненной Образовательным творческим академическим центром «Архстройнаука» НИПИ ВГТУ с участием в качестве основного исполнителя *Артамоновой О.В.*, к.х.н., доцента, старшего научного сотрудника, переданы для практической реализации в *ОАО «ДСК»* – в его структурных подразделениях ООО «СовТехДом» и ЗАО «Лискинский Газосиликат». Участие Артамоновой О.В. при этом состоит в использовании научных и прикладных результатов выполненной докторской диссертации «Технология наномодифицирования структуры неорганических систем твердения строительных композитов».

Заказчик договора: Фонд инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО (Договор № 1/2015-ФИОП от 03.04.2015 г.).

Исполнитель договора: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет» (ныне ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет») (Договор № 1/2015-ФИОП от 03.04.2015 г.)

Предмет договора:

- разработка образовательной программы повышения квалификации и учебно-методического комплекса в области *проектирования, изготовления и диагностики наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии;*
- пилотная реализация программы повышения квалификации специалистов ОАО «ДСК» – работников его структурных подразделений ООО «СовТехДом» и ЗАО «Лискинский Газосиликат»;
- разработка предложений по совершенствованию заводской технологии изделий из цементных бетонов (для ООО «СовТехДом»);

- разработка предложений по совершенствованию заводской технологии изделий из газосиликата (для ЗАО «Лискинский газосиликат»), с выпуском опытно-промышленной партии.

1. Результаты, принятые к практической реализации:

1.1. Образовательная программа повышения квалификации специалистов предприятий строительной индустрии «Проектирование, изготовление и диагностика наномодифицированных высокотехнологичных конструкционных и функциональных композитов для строительной индустрии» (см. приложение К 1 – 3: договор, акты сдачи-приемки результатов работы)

Данная образовательная программа и учебно-методический комплекс внесен в электронный реестр образовательных программ № 230, на портале Фонда инфраструктурных и образовательных программ группы РОСНАНО по адресу: <https://www.startbase.ru/edu/programs/230/>

1.2. Пилотная реализация образовательной программы (см. приложение К 4: распоряжение по личному составу обучающихся по программе дополнительного профессионального образования).

1.3. Предложения по совершенствованию заводской технологии изделий из цементных бетонов (см. приложение Г: предложения для ООО «СовТехДом»)

1.4. Предложения по совершенствованию заводской технологии изделий из газосиликата (см. приложения Е, Ж: предложения для ЗАО «Лискинский газосиликат»; акт опытно-промышленных испытаний)

2. Характеристика масштаба практической реализации: *единичный на ООО «СовТехДом», единичный на ЗАО «Лискинский газосиликат»*

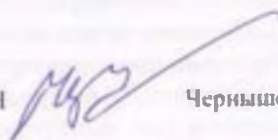
3. Реализация результатов: *на стадии опытно-промышленного выпуска партии изделий*

4. Новизна результатов НИР: *новые*


5. Научно-образовательный эффект: *осуществлено повышение квалификации производственного персонала ОАО «ДСК» по следующим целевым группам слушателей: инженеры-технологи конструкционных строительных материалов и инженеры-технологи конструкционно-теплоизоляционных строительных материалов.*

6. Научно-технический эффект: *совершенствование технологического процесса и повышение эффективности производства.*

Научный руководитель Договора
№ 1/2015-ФИОП от 03.04.2015 г,
директор ОТАЦ «Архстройнаука»,
д-р техн. наук, профессор, академик РААСН

 Чернышов Е.М.

Ответственный исполнитель договора,
канд. тех. наук, доцент кафедры
технологии строительных материалов,
изделий и конструкций

 Макеев А.И.