

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

А.Б. Сатюков, С. А. Дергунов, С. А. Орехов

НАНОМОДИФИЦИРОВАННОЕ КОМПОЗИЦИОННОЕ ВЯЖУЩЕЕ

Монография

Рекомендовано к изданию ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет»

Оренбург
2019

УДК 691.53
ББК 38.32
С 21

Рецензент – профессор, доктор технических наук, профессор М.С. Гаркави

Сатюков, А.Б.

С 21 Наномодифицированное композиционное вяжущее: монография / А.Б. Сатюков, С.А. Дергунов, С.А. Орехов; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2019.
ISBN

В монографии представлены результаты научных исследований по разработке рецептуры и технологии наномодифицированных композиционных вяжущих веществ, обладающих повышенными показателями эксплуатационных свойств, и рентгенозащитных строительных растворов на их основе. Выводы и рекомендации основываются на реальных результатах и могут быть внедрены в сфере производства и применения радиационно-защитных материалов, обеспечивающих безопасность в зданиях и сооружениях, в которых используются радиационные технологии.

УДК 691.53
ББК 38.32

© Сатюков А.Б.
Дергунов С. А.,
Орехов С. А., 2019
© ОГУ, 2019

Содержание

Введение	5
1 Строительные материалы для защиты от рентгеновского и гамма-излучения.	
Способы повышения качества строительных материалов	7
1.1 Взаимодействие рентгеновского и гамма-излучения с веществом	7
1.2 Композиты для защиты от рентгеновского излучения	11
1.3 Минеральные добавки для модифицирования вяжущих веществ	25
1.4 Наноразмерные модификаторы	34
2 Методологические принципы создания наномодифицированных композиционных вяжущих веществ для строительных материалов специального назначения	45
2.1 Декомпозиция системы критериев качеств	50
2.2 Ранжирование и выделение управляющих рецептурных и технологических факторов	54
2.3 Алгоритм синтеза материала	60
2.4 Выбор состава наноразмерного модификатора	62
2.5 Выбор технологии синтеза наномодификатора	63
2.6 Выбор добавок для модифицирования цементных композитов	67
2.6.1 Выбор соединения бария для синтеза наноразмерных гидросиликатов бария	67
2.6.2 Выбор минеральной добавки	70
3 Наномодифицированные рентгенозащитные строительные растворы	76
3.1 Проектирование составов рентгенозащитных строительных растворов на основе композиционного вяжущего вещества	76
3.2 Технические характеристики строительных растворов	81
3.2.1 Технологические свойства	81
3.2.2 Средняя плотность и пористость	83
3.2.3 Прочность	83
3.2.4 Химическая стойкость	84
3.2.5 Рентгенозащитные свойства	85
3.3 Многокритериальная оптимизация	85

4 Практические аспекты применения наномодифицированных рентгенозащитных строительных растворов _____	87
Заключение _____	91
Список использованных источников _____	94

Введение

Развитие радиационных технологий в энергетике и медицине требует решения множества технических и технологических задач, не менее важной из которых является обеспечение экологической безопасности. Так, активное развитие атомной энергетики происходит во Франции, Великобритании, США, Китае, России и других странах. По состоянию на январь 2014 г. в мире эксплуатируется 437 энергоблоков мощностью 373,3 тыс. МВт, из них 33 (общей мощностью 25,2 тыс. МВт) расположены на территории России; ведется строительство 8 энергоблоков. По прогнозам аналитиков, увеличение мощностей АЭС к 2030 г. составит от 17 до 94 %. Не менее активно развиваются радиационные технологии в медицине при борьбе с «болезнью XXI века» – раковыми заболеваниями. По данным ГК «Росатом» ежегодно в радионуклидном лечении нуждаются не менее 70 тыс. россиян, в том числе более 20,5 тыс. россиян, больных раковыми заболеваниями. Активное использование источников ионизирующего излучения требует разработки современных эффективных строительных материалов для защиты от радиации.

В области строительного материаловедения актуальна разработка радиационно-защитных материалов, обеспечивающих безопасность в зданиях и сооружениях, в которых используются радиационные технологии. Традиционно, защитные свойства строительных материалов зависят от количества и химического состава дисперсных фаз. Однако при этом не учитывается вклад в защитные характеристики вяжущего вещества, позволяющего повысить защитные характеристики композита. В настоящее время разработаны специальные вяжущие – бариевый, свинцово-бариевый, железо-свинцово-бариевый цементы и другие. Однако их массового производства не осуществляется, а для проведения строительных работ и изготовления защитных материалов и изделий используется, как правило, портландцемент. Повышение радиационно-защитных свойств цементного камня возможно за счет изменения его химического состава и плотности структуры получаемого материала. Эти свойства цементного камня, при прочих равных условиях, возможно изменить при-

менением гиперпластификаторов и минеральных добавок, содержащих элементы с высокой атомной массой.

Закономерно предполагать, что эффективность модифицирования повышается при его осуществлении на всех масштабных уровнях материала. При таком подходе важно осуществить последовательное модифицирование масштабных уровней: макроуровень → микроуровень → наноуровень. Очевидной целью модификации является формирование плотной структуры на соответствующем масштабном уровне, что в соответствии с зависимостью, предложенной П.А. Ребиндером, предполагает устранение дефектов соответствующего масштабного размера. Наномодифицирование будет эффективно только после оптимизации структуры материала на микроуровне. Процедуры модифицирования должны проводиться с учетом принципа технологического соответствия, предложенного О.П. Мчедловым-Петросяном, из которого следует, что регулирование структурообразования цементных вяжущих веществ может проводиться, в том числе, посредством введения гидросиликатов различного размера. С учетом функциональности разрабатываемого вяжущего целесообразно использовать нано- и микроразмерные гидросиликаты бария.

1 Строительные материалы для защиты от рентгеновского и гамма-излучения. Способы повышения качества строительных материалов

1.1 Взаимодействие рентгеновского и гамма-излучения с веществом

Электромагнитные излучения, источниками которых являются возбужденные ядра, тормозное и другие виды излучения заряженных частиц высоких энергий [1] с длиной волны $\lambda \leq 100 \text{ \AA}$, называют рентгеновскими при условии, что они образуются вне ядер атомов; электромагнитное излучение с энергией от 10 кэВ и выше, возникающее в ядрах, называют γ -лучами [1, 2]. Частицы, образующие гамма- и рентгеновское излучения называются фотонами, они проявляют, в основном, корпускулярные свойства и не имеют заряда, поэтому на них не оказывают влияние кулоновские силы, они не замедляются при взаимодействии с веществом, так как имеют массу покоя, близкую к нулю ($m_{\text{ф}} = 1,07721 \cdot 10^{-68} \text{ кг}$), и скорость перемещения, равную скорости света [1]. Поэтому фотоны могут только поглощаться или рассеиваться. Потеря энергии рентгеновскими и гамма-лучами происходит по одинаковым механизмам [2]. Существует три основных механизма взаимодействия фотонов с веществом (изучено 15 механизмов взаимодействия, но основной вклад вносят только три): образование электрон-позитронных пар, комптоновское рассеяние (Комптон-эффект) и фотоэлектрическое поглощение (фотоэффект) [1-3]. При энергии излучения выше 10 МэВ возможно протекание фотоядерных реакций, но при воздействии рентгеновского излучения наличие таких процессов не установлено. При низких энергиях излучения реализуется когерентное рассеяние, оно протекает при проведении кристаллографических исследований. В радиационной химии используется более высокая энергия излучения, приводящая к реализации Комптон-эффекта. Реже реализуются рассеяние гамма-квантов без изменения их длины волны (томсоновское рассеяние фотонов, рэлеевское рассеяние) и взаимодействие гамма-

квантов с ядрами (ядерный фотоэффект, ядерное томсоновское рассеяние, дельбрукское рассеяние, образование мезонов, упругое рассеяние на ядре).

Фотоэлектрическое поглощение – это процесс взаимодействия фотона с электроном, связанным с атомом, при котором электрону передается вся энергия гамма-кванта. Фотоэффект возможен только на связанных электронах и реализуется при энергии фотона 1...500 кэВ. Наиболее вероятно (около 80 %) протекание фотоэффекта на *K*-оболочке, реже задействуются *L*- или *M*-оболочки атома. В области малых энергий (рентгеновское излучение) фотоэффект является преобладающим механизмом взаимодействия фотонов с веществом [1]. Существует зависимость сечения фотоэффекта от атомного номера вещества: верхняя граница области существенного вклада фотоэффекта в полное сечение возрастает с увеличением атомного номера элемента:

$$\sigma_{\phi} = c \frac{z^m}{E_{\gamma}^n},$$

где c – скорость света $c = 3 \cdot 10^8$ м/с;

z – порядковый номер элемента;

n, m – константы, равные $n = 1...3, m = 4...5$.

E_{γ} – энергия γ -кванта;

Фотоэффект реализуется следующим образом: фотон поглощается атомом с испусканием быстрого электрона. Электрон несет всю энергию поглощенного фотона, кроме энергии связи.

Если энергии фотона недостаточно для удаления электрона из атома (то есть происходит только его возбуждение – переход на более высокую орбиталь), то наблюдается выделение кванта рентгеновского излучения с энергией.

Выделение энергии в виде кванта рентгеновского излучения происходит также при заполнении электроном из вышележащих энергетических уровней вакансии, образовавшейся при выбивании электрона. Другим механизмом является эффект Оже, реализуемый при передаче энергии кванта рентгеновского излучения третьему электрону – электрону Оже.

Фотоэффект реализуется преимущественно при воздействии рентгеновского излучения на элементы с большим атомным номером [2].

Комптоновское рассеяние. Комpton-эффект реализуется при энергии излучения 100...10000 кэВ, то есть существенно превышающей энергию связи электронов в атомах [1]. При комптоновском рассеянии фотоны теряют часть энергии, взаимодействуя с электроном при некогерентном рассеивании. Электрон выбивается из атома, ионизируя его. Фотон с меньшей энергией продолжает взаимодействие с другими атомами посредством Комpton-эффекта или фотоэффекта. Так как рассеяние происходит на электронах, то полное сечение комптоновского рассеяния будет пропорционально количеству электронов, то есть атомный коэффициент комптоновского рассеяния пропорционален атомному номеру элемента.

Образование электрон-позитронных пар. Такое взаимодействие характерно для фотонов с достаточно высокой энергией (более 1 МэВ), для рентгеновского излучения такой механизм не типичен. Ослабление происходит при взаимодействии фотона с полем ядра атома или с электронами: при $E_\gamma \geq 4m_e c^2$ – рождение пар начинается на электронах, при $E_\gamma \geq 2m_e c^2$ – на ядрах. В результате взаимодействия происходит образование электрон-позитронных пар, обладающих кинетической энергией, что приводит к ионизации и возбуждению частиц. Позитрон, образующийся в процессе образования пар с электроном, быстро аннигилирует и образует два фотона с энергией 511 кэВ, в редких случаях – три. Образовавшиеся фотоны поглощаются путем комптоновского рассеяния или фотоэлектрического поглощения.

Во всех указанных процессах образующиеся электроны при движении в веществе продолжают его ионизировать. В сущности, потоки таких электронов являются β -излучением (в классическом определении β -излучением называются потоки электронов и позитронов). При движении электрона в веществе наблюдается упругое и неупругое рассеивание электронов. Различают два механизма взаимодействия электронов с веществом – **взаимодействие с атомными электронами и с ядрами.**

При взаимодействии электрона с атомными электронами происходит передача некоторой энергии электрону. Л.Д. Ландау показал, что средние потери энергии ΔE

(МэВ) монохроматическими электронами при прохождении слоя вещества с атомным номером A и зарядом z составляют:

$$\Delta E = 0,6\rho \left(\frac{z}{A} \right) \left(\frac{h}{\beta^2} \right),$$

где ρ – плотность вещества;

h – толщина слоя;

$\beta = v/c$;

v – скорость падающего электрона.

При взаимодействии с ядрами происходит одно- или многократное рассеивание (упругое взаимодействие, кратность которого зависит от толщины слоя) и излучение электромагнитного излучения, получившего название тормозного. Гейтлер показал, что потеря электроном энергии при таком процессе пропорциональна квадрату заряда атома, поэтому они существенны для тяжелых элементов:

$$-\frac{dE}{dh} = \frac{z^2}{137} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) n \left(E + mc^2 \right) \left[4 \ln \frac{2(E + mc^2)}{mc^2} - \frac{4}{3} \right],$$

где m , e – масса покоя и заряд электрона;

E – кинетическая энергия падающего электрона;

n – число атомов в 1 см^3 вещества ($n \approx 1/A$).

Сопоставление формул, определяющих потери энергии электронами при их взаимодействии с атомными электронами и ядрами, показывает, что потери электронов на излучение пропорциональны z^2 и увеличиваются с энергией линейно, а на ионизацию – z и увеличиваются с энергией логарифмически. Поэтому при больших энергиях электронов преобладают потери на излучение, а при низких – в основном ионизация (возбуждение). Указанное может вызвать вторичные процессы: радиационно-химические реакции, люминесценция, изменение кристаллической структуры и т.д. Подобно другим видам ионизирующей радиации бета-лучи вызывают радиобиологический эффект.

Общее микроскопическое сечение поглощения фотона электромагнитного излучения зависит от вклада каждого механизма:

$$\sigma_{\gamma} = \sigma_{\phi} + \sigma_{\kappa} + \sigma_{\Pi}.$$

Полное микроскопическое сечение взаимодействия связано с макроскопическим сечением соотношением

$$\mu = \rho_A \sigma_{\gamma},$$

где ρ_A – атомная (ядерная) плотность вещества.

Для рентгеновского излучения основной вклад вносит фотоэффект

$$\mu \approx \rho_A \sigma_{\phi}.$$

С учетом ионизации вещества электронами можно составить систему уравнений, анализ которой позволяет сформулировать требования к материалу защиты:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = c\rho \frac{z^{m-1}}{E_{\gamma}^n} \left(\frac{z}{A} \right) N_A \\ \Delta E = 0,6\rho \left(\frac{z}{A} \right) \left(\frac{h}{\beta^2} \right) \end{array} \right. \rightarrow \max.$$

Анализ указанной системы показывает, что при прочих равных условиях (энергетический спектр излучения, толщина слоя, энергия возбуждения электронов) эффективность поглощения возрастает при увеличении плотности вещества защиты и соотношения z/A . Указанное целесообразно использовать при проектировании и конструировании состава защитного композитного материала.

1.2 Композиты для защиты от рентгеновского излучения

Учитывая особенности взаимодействия рентгеновского излучения с веществом при изготовлении защитных изделий и конструкций, используют соединения, содержащие атомы с большим атомным номером. При этом дополнительно необходимо обеспечить получение материала с высокой плотностью. Как правило, в строительном материаловедении проектирование составов радиационно-защитных материалов (особо тяжелые и гидратные бетоны) осуществляют путем подбора компонентов, обладающих высокой плотностью (для гидратных бетонов компоненты с высоким содержанием водорода). Так как номенклатура вяжущих веществ, пригод-

ных для изготовления таких материалов, известна и ограничена, то для получения эффективных радиационно-защитных материалов подбирают природные и техногенные дисперсные фазы (наполнители и заполнители) с высокой плотностью. Строение композиционных радиационно-защитных материалов на макроуровне идентично механической смеси. Поэтому для проектирования составов таких материалов используют метод абсолютных объемов [4, 5]. Аддитивное сложение вкладов (для экстенсивных свойств вклад k -го компонента равен $I_k v_k$, здесь I_k – величина свойства компонента; v_k – объемное содержание компонента) от каждого компонента, предусмотренное в методе абсолютных объемов, указывает на целесообразность использования эффективных как вяжущего вещества, так и дисперсных фаз. Об этом так же свидетельствуют многочисленные результаты исследований [6-13], показывающие необходимость использования в защитных материалах специальных вяжущих веществ.

Систематизация эмпирических данных затруднена по причине отсутствия полной информации о составах и свойствах материалов. Указанное особенно актуально для зарубежной технической литературы (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Основные свойства радиационно-защитных композитов

Вязущее вещество	Модификатор	Дисперсная фаза	Основное свойство	Основной недостаток
1	2	3	4	5
Композиты на полимерных вязущих				
Эпоксидная смола ЭД-20 [14, 15]	Кремнийорганические жидкости (КО-916К, КО-919Т, КО-922, ГЖ 136-41), барит, оксид свинца	Отходы ТФ-110	Средняя плотность – 4180–4250 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 140 МПа, $\epsilon_y = 0,050–0,055\%$, коэффициент ослабления гамма излучения – 0,278–0,33 см ⁻¹ при $E_\gamma = 0,662$ кэВ	Высокая стоимость композитов
	КО-922	Отходы ТФ-110, углерод, свинец-содержащие отходы отработанных аккумуляторных батарей	Предел прочности при сжатии – 192 МПа; предел прочности при изгибе – 53 МПа; модуль деформации – 8 ГПа; коэффициент стойкости к воздействию атмосферных факторов – 0,92; линейный коэффициент ослабления гамма-излучения – до 0,96 см ⁻¹ (для энергии γ -квантов 500 кэВ), коэффициент выведения нейтронов – 0,147см ⁻¹	
Эпоксидная смола ЭД-16 [16-18]	Кремнийорганические жидкости (КО-922), органические волокна	Отходы ТФ-110	Средняя плотность – 3900–4000 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 125–135 МПа, сопротивление удару – 140–150 МДж/м ³	Высокая стоимость композитов

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Эпоксидная смола ЭД-16 [16-18]	Анионактивный, катионоактивный, неионогенный ПАВ, ГЖ 136-41, машинное масло, барит, оксид свинца		Средняя плотность – 4000–4200 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 110–140 МПа, коэффициент ослабления гамма-излучения – 0,29–0,31 см ⁻¹	
Низкомолекулярный каучук ПНБ [19, 20]	Сера техническая, тиарам-Д, цинковые белила, оксид кальция	Зола-унос, песок, гранитный щебень	Предел прочности при сжатии – до 45 МПа, при изгибе – до 15 МПа, водопоглощение – не более 0,05 %; $k_{х.с.} = 0,79$ в концентрированном растворе соляной кислоты, $\mu = 0,29$ см ⁻¹ при $E_{\gamma} = 0,662$ МэВ, коэффициент радиационной стойкости при поглощенной дозе излучения 5 МГр составляет $k_{ст} = 0,99$	Высокая стоимость композитов
Диметилсилоксановый каучук [21]	–	–	Применяется для ослабления рентгеновского излучения с граничной энергией до 80 кэВ и характеризующийся свинцовым эквивалентом при толщине образца материала 2 мм – 0,57 мм свинца	При дозах облучения до 100 кГр в полиэтиленоксиде образуются кристаллиты, а при более высоких дозах (200 кГр) – образуются водородные связи и наблюдается повышение кристалличности структуры

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Этилсиликонат натрия [22, 23]	Стеарат свинца	Оксид свинца, оксид железа (II), карбонат кальция	Снижение водопоглощения в 9–11 раз, кратность ослаблений излучения с энергией 40; 86 и 145 кэВ возрастает в 2–2,6 раза	Высокая стоимость композитов
Винил и виниловые сополимеры с полиэтиленоксидом [24, 25]	–	–	При поглощенной дозе до 5 кГр наблюдается дополнительное сшивание полимеров, что повышает термическую стабильность	Максимальная температура эксплуатации 150 °С
Сополимер винилхлорида, винилацетата и дибутилдитиокарбамата цинка [26]	–	–	При толщине слоя 15 мкм обеспечивает затухание рентгеновского излучения на 36–57 %	Высокая стоимость композитов
Полидиметилсиликонат [27]	–	Оксид висмута	При мощности рентгеновской трубки 60 кВ композит, толщиной 3,73 мм, ослабляет рентгеновское излучение аналогично свинцовому слою, толщиной 0,25 мм	Неравномерное распределение наноразмерного оксида висмута в полимерной матрице
Резорциноформальдегидная смола [28]	ГЖ 136-41, ГКЖ-10, мылонафт, ОП-10, суперпластификатор С-3, портландцемент, гипс, отход после химической полировки стекла, оксид свинца	Отходы ТФ-110	Средняя плотность – 3090–3260 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 90–100 МПа, модуль упругости – 15850–27200 МПа, коэффициент ослабления – 0,113–0,125 см ⁻¹	Высокая величина усадки

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Фторопласт-4 [29]	Полиалкингидросилоксан «Пента - 808 - А»	Оксид висмута	Предел прочности при изгибе в широком диапазоне температур (от -150 до 130 °С) – 17,5 МПа. Линейный коэффициент ослабления гамма-излучения составляет $\mu = 0,658 \text{ см}^{-1}$ при $E_\gamma = 0,661 \text{ МэВ}$.	Низкая стойкость к фторсодержащим средам, высокая стоимость композитов
Битум БНД 60/90 [30]	ГЖ 136-41, сера, доломитовая мука	Отходы ТФ-110	Средняя плотность – 4300 кг/м^3 , предел прочности при сжатии – 2,96–3,64 МПа, водонасыщение – 0,5%, коэффициент ослабления – $0,33 \text{ см}^{-1}$	Ограниченная область применения
Полистирол [31]	ДБФ, касторовое и растительное масло, пигмент (оксид хрома)	Отходы ТФ-110, фторид кальция, барит	Средняя плотность – 2250–2950 кг/м^3 , предел прочности на разрыв – 4,5–9,5 МПа, условная вязкость – 30–40 с, адгезия к бетону – 2,44 МПа, укрывистость – 175–200 г/м^2 , водопоглощение – 1,7–1,9%, коэффициент ослабления – 0,22–0,23 см^{-1} , цвет – серый, зеленый	Высокая стоимость композитов
Композиты на органо-минеральных вяжущих				
Глетглицериновое вяжущее [32, 33]	–	–	Средняя плотность – 4570 кг/м^3 , предел прочности при сжатии – до 28–35 МПа, водопоглощение за 24 часа – 0,96%.	Низкая химическая стойкость, сложность управления реологическими свойствами

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Композиты на минеральных вяжущих				
Портландцемент [34-36]	<p>Суперпластификатор С-3, оксид полиэтилена, ускорители твердения K_2SO_4, Na_2CO_3 и $CaCl_2$</p>	<p>Отходы ТФ-10, ТФ-110</p>	<p>Средняя плотность – 3800–4200 кг/м³, предел прочности при сжатии – 20–100 МПа, предел прочности при изгибе – 8–10 МПа, усадочные деформации – 0,1–0,3 мм/м, водопоглощение – 1,0–1,4 %, коэффициент ослабления гамма-излучения – 0,27–0,35 см⁻¹</p>	<p>Низкая адгезия к заполнителю</p>
	–	<p>Железорудный конденсат Лебединского ГОКа</p>	<p>Увеличение прочности при сжатии с 67 до 93 МПа при поглощении дозы 2 МГр, при поглощенной дозе в 10 МГр превышение начальной прочности составляет 13,4 %</p>	<p>Расслоение бетонной смеси, вторичное гамма-излучение, локальный источник заполнителя</p>
	–	<p>Гематитовая руда</p>	<p>Средняя плотность – 3300–3900 кг/м³, предел прочности при сжатии – 14–16 МПа</p>	<p>Вторичное гамма-излучение, низкая адгезия к заполнителю, низкая удобоукладываемость</p>

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Портландцемент [34-36]	–	Барит	Средняя плотность – 2700–3800 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 16–30 МПа, предел прочности на растяжение – не более 3 МПа	Низкая рабочая температура эксплуатации (не более 80 °С) и высокая усадка баритовых бетонов, содержание в барите водорастворимых компонентов, низкая морозостойкость
	–	Магнетит	Средняя плотность – 4000–4500 кг/м ³ ; предел прочности при сжатии – 50–70 МПа, хорошая теплопроводность и термостойкость, коэффициент Пуассона 0,2–0,23	Вторичное гамма-излучение с высокой энергией
	–	Базальт	Средняя плотность – 2410–2620 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 65–77 МПа, высокие показатели модуля упругости, износостойкости, термостойкости, морозостойкости и низкое водопоглощение	Плохая удобоукладываемость бетона, высокое В/Ц
	–	Свинец	Средняя плотность – 8500 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 30 МПа, при растяжении – 6 МПа	Расслоение смеси, низкая прочность, низкая адгезия к дисперсной фазе

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Портландцемент [34-36]	–	Лимонит	Средняя плотность – 2500–2900 кг/м ³ . Предел прочности на сжатии – 14...17 МПа, коэффициент теплопередачи – 0,99–1,63 Вт/(м ² ·К), температурный коэффициент линейного расширения – $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Допускаемая температура эксплуатации – 160°C, низкая прочность при сжатии, высокая величина усадки (до 0,4 мм/м)
	–	Серпентинит	Средняя плотность – 2300–2600 кг/м ³ , модуль упругости при 20 °С – 18200 Мпа, при 500 °С – 4420 Мпа. При нагреве до 650 °С серпентинитовый бетон равномерно расширяется, а при дальнейшем увеличении температуры начинается быстрая усадка, вызванная перекристаллизацией кристаллов серпентинита	Плохая удобоукладываемость бетона, низкая адгезия к заповителю, неоднородная структура серпентинита
Высокоглиноземистый цемент ВГКЦ-7505 [37- 39]	ЛСТ, суперпластификатор С-3, лимонная кислота, сульфосалициловая кислота, карбамидная смола	Отходы ТФ-110	Средняя плотность – 4045–4120 кг/м ³ , предел прочности при сжатии (через 3 сут.) – 40–54 МПа, предел прочности при изгибе (через 3 сут.) – 5,7–7,7 МПа, усадочные деформации – 0,036–0,096 %, ТКЛР – $(7,1–7,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, коэффициент ослабления гамма-излучения – 0,27–0,34 см ⁻¹	Температура эксплуатации оставляет не более 300 °С, что обусловлено перекристаллизацией структуры вяжущего и возникновению существенных внутренних напряжений

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Жидкое стекло [40-44]	Суперпластификатор С-3, ГЖ 136-41, феррохромовый шлак	Феррохромовый шлак	Средняя плотность – 2320–2690 кг/м ³ , жизнеспособность – 1,5–2 ч, условная вязкость – 35–160 с, водопоглощение – 5,0–8,7%, коэффициент ослабления – 0,21–0,22 см ⁻¹ , цвет – серый	Образование трещин в покрытии, временное использование
	Барит, оксид свинца	Отходы ТФ-110	Средняя плотность – 3800–4150 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 35–50 МПа, водопоглощение – 1,5%, коэффициент ослабления гамма излучения – 0,288–0,325 см ⁻¹	Высокая усадка, возможность изготовления только штучных изделий, разрушение в процессе изготовления тяжелого заполнителя, что приводит к формированию пустот и полостей
	–	Свинцовый глет, свинцовый сурик, нитрат свинца, нитрат бария, оксид кальция	Коэффициент ослабления гамма-излучения энергией $E_\gamma = 1,17–1,33$ МэВ составляет $\mu = 0,157$ см ⁻¹	Сложность технологии получения
	Сульфанол, ПВА, NaOH, хлорид бария	Свинцовый сурик, свинцовая дробь	Средняя плотность – 7740–7980 кг/м ³ ; общей пористостью – 3,2–3,8 %; линейная усадка – 0,76–0,79 мм/м; предел прочности при сжатии – 7,5–7,9 МПа; коэффициент ослабления гамма-излучения – 0,55–0,56 см ⁻¹	Необходимость регулирования реологических свойств, токсичность солей бария

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Сера [45-49]	Парафин, стеариновая кислота, керосин, канифоль, нафталин, скипидар, лак КО-922, тиокол, кедровое масло, линолевая кислота, бензол, бензойная кислота, ксилол, скоп (высушенный отход бумажного производства, содержащий 36–46% целлюлозного волокна), углеродная нить марки УКН-2,5/П, асбестовое волокно, полиакрилонитрильное волокно, сажа, барит	Отходы ТФ-110, барит, ферроборový шлак, свинцовая дробь, сажа, ангидрит	Средняя плотность – 2200–7200 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 20–50 МПа, предел прочности при изгибе – 5–37 МПа, пористость – 2–7%, истираемость – 0,35–0,7 г/см ² , адгезионная прочность – 1,1–2,0 МПа, водопоглощение – 0,15–0,9%, морозостойкость – 50–350 циклов, коэффициент химической стойкости в растворах солей, щелочей и кислот (включая плавиковую кислоту) – 0,6–1,0, коэффициент ослабления – 0,29–0,75 см ⁻¹	Высокие внутренние напряжения, низкая термостойкость, горючесть, низкая химическая стойкость в щелочах, серной и азотной кислоте, высокая величина усадки
Свинец [50]	–	Ферроборový шлак	Средняя плотность – 6300–8250 кг/м ³ , предел прочности при сжатии – 13,1–16,3 МПа, предел прочности при ударе – 6,26–16,66 Дж/см ³ , коэффициент теплопроводности – 6,31...10,51 Вт/(м·К), $\mu = 0,702–0,890$ см ⁻¹ при $E_\gamma = 0,662$ МэВ	Высокая стоимость, сложность изготовления, низкая термостойкость

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Свинец [50]	–	Сульфат кальция, сульфат бария	Массовые коэффициенты ослабления излучения мощностью 25–37 кэВ и 38–41 кэВ приблизительно на 12 % и 60 % ниже, чем свинцовым экраном равной толщины	Высокая стоимость, сложность изготовления, низкая термостойкость
	–	Стекло 3 С-4	Предел прочности при сжатии – 105 МПа	
Алюминий [51]	Нанопорошок вольфрама	Нитрид бора, кристаллический бор, карбид бора	Средняя плотность – 2660–2793 кг/м ³ , твердость – 2100–2820 МПа, теплопроводность – 37–75 Вт/(м·К)	Низкая прочность при сжатии, низкая термостойкость
	–	Стальная стружка, полые металлические элементы, стеклянные волокна, песок, щебень	Предел прочности при сжатии – 150–340 МПа, предел прочности при изгибе – 22–60 МПа	
Чугун [52]	–	Щебень	Предел прочности при сжатии – 280 МПа, предел прочности при изгибе – 50 МПа	Высокая стоимость, вторичное гамма-излучение
Цинк [53]	–	Древесный наполнитель	Предел прочности при сжатии – 130 МПа, предел прочности при изгибе – 30 МПа	Частичное выгорание дисперсной фазы
Олово [53]	–	Древесный наполнитель	Предел прочности при сжатии – 25 МПа, предел прочности при изгибе – 3 МПа	

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Бариевое стекло [54]	-	Карбонат бария	Линейный коэффициент ослабления гамма-излучения при $E_\gamma = 0,662$ МэВ составляет $\mu = 0,234$ см ⁻¹	Высокая стоимость, хрупкость
Шлакощелочное вяжущее [55, 56]	-	-	Средняя плотность – 1780–1870 кг/м ³ ; предел прочности при сжатии – 34,2 МПа; предел прочности при изгибе – 8,3 МПа; начало схватывания – 120–130 мин; конец схватывания – 340–360 мин; коэффициент ослабления гамма-излучения при $E_\gamma = 1,0$ МэВ равен $\mu = 0,110$ – $0,116$ см ⁻¹	Низкая водостойкость, непостоянный химический состав шлака

Анализ таблицы 1.1 показывает, что для решения актуальных производственных задач исследователи ориентировались на применение, в основном, широко распространенных вяжущих веществ. Исследования, проведенные отечественными и зарубежными учеными (В. Б. Дубровский, Т. Егер, А. Н. Комаровский, Д. М. Бродер, Г. И. Жолдак, Z. Ablewich, M. Tourasse и др.), показывают, что минеральные вяжущие, применяемые для изготовления радиационно-защитных строительных материалов, показывают удовлетворительную радиационную стойкость. Указанное связано в основном с кинетическими особенностями структурообразования таких материалов, а именно: постепенной кристаллизацией продуктов гидратации: переход из аморфно-кристаллического состояния (наличие субмикроструктур) в кристаллическое. Органические (полимерные) вяжущие вещества эффективны при создании армированных структур. Так, стойкость композитов, изготовленных из эпоксидной смолы и углеродных волокон, составляет 100 МГр [17]. Также применяют линейные полимеры, с высоким содержанием водорода (например, полиэтилен, парафин). Их используют, как правило, в качестве защитных оболочек в контейнерах для транспортировки источников ионизирующего излучения [24, 25]. Перспективными вяжущими системами являются группа термопластов: металлы (свинец, алюминий, цинк, олово и др.) и сера. Особенности таких веществ предполагают их массовое применение для транспортировки и хранения радиоактивных отходов [45-53].

В качестве дисперсных фаз могут применяться различные природные и техногенные материалы. Причем они могут применяться не только отдельно, но и в сочетаниях. Отсюда следует, что общее количество вариантов радиационно-защитных материалов (с учетом различного их содержания) будет определяться неравенством:

$$N_k \geq N_m \cdot N_f!$$

где N_m – количество видов вяжущих веществ;

N_f – количество видов дисперсных фаз.

Наиболее распространенным вяжущим веществом является портландцемент. Композиты на его основе обладают свойствами, широко варьируемыми в зависимо-

сти от применяемых дисперсных фаз. Однако основным недостатком цементного камня является его высокая пористость. Это существенно снижает показатели его эксплуатационных свойств. Для повышения плотности цементного камня используют различные способы [57]: как технологические, так и рецептурные. В работе [57] показано, что можно выделить эффективные технологические способы (пропитка изделия полимерным веществом или метод сухого формования), так и рецептурные способы (использование гиперпластификаторов и микроразмерных минеральных добавок). В настоящее время развитие получают способы, реализующие принципы нанотехнологии – введение наноразмерных добавок, обеспечивающих структурообразование цементного камня как в его объеме (например, углеродные наноструктуры [58-62], золи кремневой кислоты [63-71] и др.), так и по границе раздела фаз [71, 72].

1.3 Минеральные добавки для модифицирования вяжущих веществ

Эволюция технологии цементных композитов представлена на рисунке 1.1. Она иллюстрирует изменение технологии таких материалов. Из рисунка 1.1 видно, что значимые изменения возникают при изобретении и использовании новых веществ. Технологические решения не позволяли значительно изменить параметры структуры материала, а следовательно, существенно повысить показатели эксплуатационных свойств.

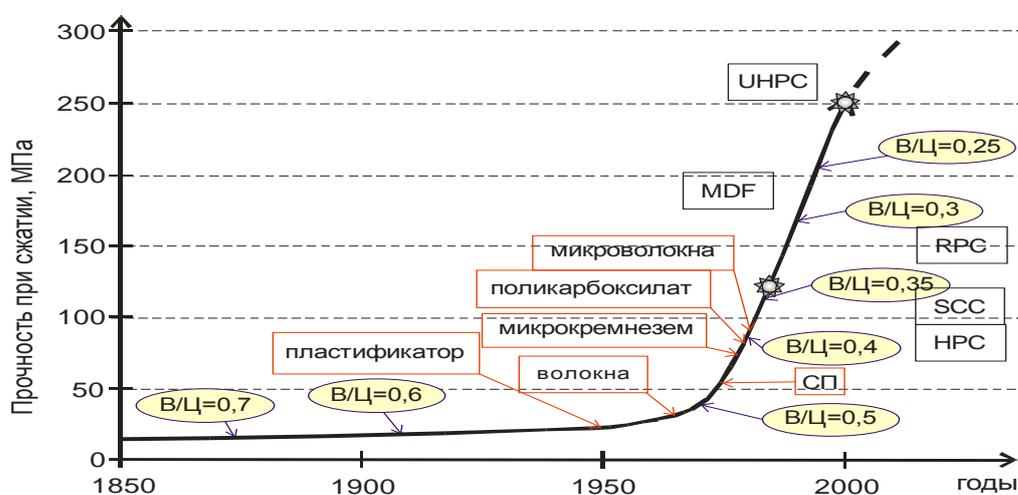


Рисунок 1.1 – Эволюция технологии цементных бетонов [74]

В работе [74] на основе анализа эволюции развития технологии бетона сформулирован потенциал технологии Φ_{mi} , характеризующий степень достижения максимального использования потенциала материала в соответствии с используемой технологией переработки вещества (рисунок 1.2).

К современным технологиям, согласно [57], относятся технологии повышения активности портландцемента, в частности, разработка вяжущих с низкой водопотребностью, тонкомолотых цементов, композиционных вяжущих; снижение начального водосодержания посредством введения пластифицирующих добавок (супер- и гиперпластификаторов, органоминеральных модификаторов); применение сухого формования и пропитка поровой структуры бетона органическими веществами или серой. Разработка вяжущих с низкой водопотребностью, тонкомолотых цементов, композиционных вяжущих; снижение начального водосодержания посредством введения пластифицирующих добавок являются рецептурными способами и базируются на управлении поверхностными явлениями в системе «портландцемент – вода» посредством использования поверхностно-активных веществ и минеральных затравок, регулирующих фазовый состав и плотность камня. Применение сухого формования и пропитка поровой структуры бетона органическими веществами или серой характеризуют новые самостоятельные технологические подходы к формированию плотного и прочного материала.

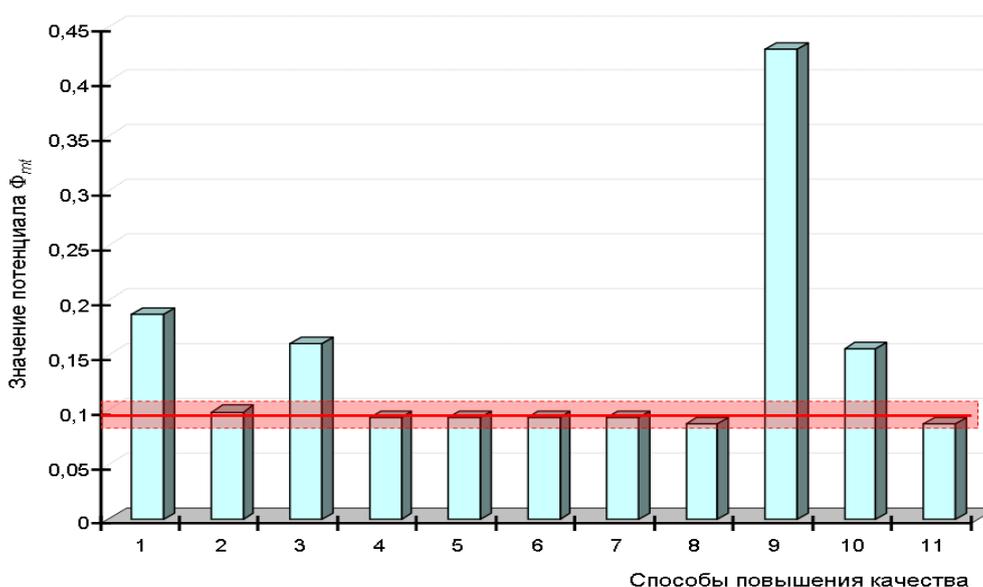


Рисунок 1.2 – Значения потенциала Φ_{mi} для различных технологических способов:

1 – повышение активности портландцемента (в том числе: вяжущие низкой водопотребности; тонкомолотые цементы; композиционные вяжущие);

2 – применение подготовленных заполнителей;

3 – снижение начального водосодержания посредством введения пластифицирующих добавок (в том числе: супер- и гиперпластификаторы; органоминеральные модификаторы);

4 – введение неорганических добавок, способствующих повышению плотности структуры;

5 – введение полимерных веществ, уплотняющих структуру;

6 – применение виброактивации цемента, обеспечивающее дезагрегацию цементных флоккул и уплотнение цементного геля;

7 – интенсификация процесса уплотнения жестких смесей;

8 – применение вакуумирования, центрифугирования, фильтрационного пресования;

9 – пропитка поровой структуры бетона органическими веществами или серой;

10 – применение сухого формования;

11 – применение водопоглощающих перегородок

На основе указанного анализа автором [57] формулируется *принцип рецептурно-технологического совершенства материала*, который заключается в следующем: управление структурообразованием на нижеследующем масштабном структурном уровне целесообразно осуществлять только после достижения максимального качества на предыдущих структурных уровнях. Характеристической величиной, позволяющей оценить целесообразность перехода на управление структурообразованием на нижеследующий структурный уровень, является максимальный размер массового дефекта. Реализация указанного принципа означает, что разработку технологии управления структурообразованием материала на наномасштабном структурном уровне целесообразно осуществлять после достижения максимального качества на микроструктурном уровне [57].

Для управления структурой и свойствами микрометрического размера материалов на микроструктурном уровне используют модификаторы микрометрического размера. Модификаторы микрометрического размера являются дисперсными фазами, которые используются для модифицирования вяжущего вещества и получения новых вяжущих веществ. Различают химически активные и инертные минеральные добавки. Химически активные добавки способны вступать в химическое взаимодействие с вяжущим или продуктами его гидратации с образованием новых веществ, которые изменяют химический состав цементного камня, параметры его структуры (в частности, порового пространства) и показатели эксплуатационных свойств. Химически инертные добавки применяют часто для уменьшения расхода вяжущего вещества [5, 75]. Однако формирование дополнительной границы раздела фаз способствует повышению эффективности пластификаторов на стадии бетонной смеси, так и показателей эксплуатационных свойств [75]. Минеральные добавки могут вводиться в количествах до 70 % от массы цементного клинкера.

Из химически активных добавок для цементных систем известны: кварцсодержащие вещества различных месторождений или техногенного происхождения [75-81], молотый бетонный лом [82], отходы мокрой магнитной сепарации [83], шламы и шлаки [84-87], опока [86, 88], перлит [86, 89], туф [86], известняк [86], микроразмерные гидросиликаты кальция, микрокремнезем [90], дефекат, конверсионный мел [78, 91], каолинит, бентонит и другие. Важным критерием для указанных добавок является повышение плотности получаемого композита и изменение параметров порового пространства, в частности, увеличение доли нано- и мезопор.

Сведения о влиянии минерального компонента композиционного вяжущего на прочность цементного камня приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Прочность цементного камня на композиционных вяжущих

Наименование минерального компонента	Прочность при сжатии цементного камня, МПа		Источник
	без добавки	композицион-ное вяжущее	
Кварцевый порошок, полученный из природных кварцевых песков или вторичных ресурсов	44,7	46,1-93,1	[76-81, 92]
Бетонной лом (10-30 % от массы цемента)	–	32,6-48,3	[82]
Карбонатный наполнитель	–	до 70,5	[93]
Перлит	–	87,1-146,9	[89, 93]
Гипс	49,2	до 73,5	[78]
Гипс + карбонатный наполнитель		до 90,5	
Перлит + гипс		до 91,1	
Гипс + отсев дробления кварцитопечанника		до 82,4	
Гипс + отсев дробления кварцитопечанника + мел		до 87,7	
Вулканический пепел	–	13-40	[76]
Вулканический шлак	–	30-50	[87]
Керамзитовая пыль	–	23...50	[76, 86]
Шлам водоочистки	–	до $1,7 \cdot R_{цк}$	[84, 85]
Опока	38,0	до 16,7	[86]
Череповецкий шлак		до 31,2	
Литейный шлак		до 29,9	
Шлак ОЭМК		до 21,6	
Вулканический туф		до 25,4	

В таблице 1.2 представлен неполный перечень минеральных компонентов, которые могут быть использованы для получения композиционных вяжущих веществ. Выбор таких компонентов проводится как по принципу доступности, так и требуемого химического состава (как правило, значительного содержания оксида кремния (пуццолановая активность) или других соединений, способных взаимодействовать с продуктами гидратации, с образованием новых соединений и уменьшения концентрации портландита). Отсюда очевидно, что указанным требованиям будет соответствовать значительное количество компонентов как природного, так и техногенного происхождения. Эффективность их применения будет зависеть от местных экономических условий, но научное обоснование их использования не изменится.

Большой объем исследований влияния микроразмерных добавок на цементные системы проведен В.И. Калашниковым. Им с сотрудниками установлено, что замена 20...30 % цемента золой ТЭС позволяет получать бетоны с пределом прочности, соответствующим бездобавочным бетонам [94]. Однако зола ТЭС в настоящее время практически не образуется, так как ТЭС используют природный газ.

Также используются комплексные добавки, так в [94] представлен состав комбинированного органо-минерального модификатора, состоящего из конденсированного микрокремнезема и шлака ТЭС с добавкой С-3. Применение такого модификатора для цементных бетонов позволяет повысить плотность композита и прочность при снижении расхода цемента за счет достаточно постоянного состава золы ТЭС, наличия в ней химически активного аморфного кремнезема [95]. При расходе модификатора в количестве 1,65 % от массы цемента прочность бетона составила 100...137,5 МПа в возрасте 90 суток, усадочные деформации – $(49,6...72,0) \cdot 10^{-5}$ в возрасте 78 суток. Исследования влияния микрокремнезема ($d = 0,01...0,1$ мкм) и метакаолина ($d = 1...5$ мкм) на реологические свойства и прочность цементных композитов [96] показывают, что введение микрокремнезема увеличивает водопотребность и загущает цементные растворы. Наиболее плотная структура получена при использовании 1 % метакаолина. Прочность при сжатии полученного модифицированного цементного камня составляет 90 МПа. Применение метакаолина [97], обладающего пуццолановой активностью, позволяет снизить расход цемента, ускоряет

гидратацию и набор прочности модифицированного композита. Прочность модифицированного состава составляет 84,9...89,5 МПа в возрасте 28 суток. Применение добавки способствует получению цементного камня с прочностью до 80...90 % от марочной в первые сутки, а на 28 сутки – на 70 % выше, чем прочность контрольного состава. Модифицированные составы отличаются высокой плотностью, кристаллическая составляющая камня представлена, в основном, продуктами гидратации в виде тонких пластин [97]. Положительное влияние золы-уноса, микрокремнезема, метакеолина отмечается в [97]. Минеральные компоненты как при раздельном, так и при совместном введении повышают до 13 % подвижность модифицированных бетонных смесей, но при этом возникают собственные деформации в раннем возрасте. Применение бентонита [98] позволяет повысить прочность модифицированного цементного камня на 15...20 % при введении 8...10 % добавки от массы цемента. Использование дефеката (90 % кальцита и 10 % портландита) в количестве 10 % от массы цемента позволяет получить цементное тесто нормальной густоты при снижении расхода воды на 12,5 % [91]. Прочность модифицированного цементного камня возрастает с 50 до 70 МПа. Применение конверсионного мела, состав которого представлен CaCO_3 (84,8 %), нитратом и фосфатом аммония, позволяет получать водоредуцирующий эффект в 10 % при введении до 25 % добавки. Прочность цементного камня, модифицированного конверсионным мелом, составляет около 70 МПа [91]. В [99] указано, что при использовании пластификаторов минеральные добавки по уменьшению эффективности водоредуцирующего действия располагаются в ряду: гранитная каменная мука; песчаник; опока и микрокварц; диатомит.

Так же для получения композиционных вяжущих различного назначения и состава (цементные системы, известковые композиты и др.) используют микроразмерную добавку на основе гидросиликатов кальция. Их применение позволяет повысить прочность известковых составов при В/И = 0,7 более, чем в 4 раза, а при В/И = 0,9 – в 4,5 раза [100]. Так же такие гидросиликаты предлагается использовать в качестве сырья для синтеза волостонита [101]. В работе [102] представлены результаты применения гидросиликатов алюминия в цементных системах. Показано, что добавка позволяет значительно повысить их прочность и ускорить твердение.

Однако синтез гидросиликатов алюминия совмещением растворов гидросиликатов натрия и сульфата алюминия не представляется возможным [103]. Добавки на основе таких гидросиликатов малоизучены и сведения о них противоречивы. Так, Ярусовой С.Б. [101] отмечается, что гидросиликаты кальция являются рентгеноаморфными. При их синтезе за счет карбонизации в составе продуктов взаимодействия растворов гидросиликатов натрия и хлорида кальция присутствуют кристаллы CaCO_3 . Образование кристаллов силиката кальция осуществляется при обжиге в течение 1 часа при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$. Исследования синтезированных гидросиликатов кальция методом ИК-спектроскопии подтверждают наличие силикатных групп в синтезированной добавке. Аналогичный результат получен при исследовании добавки термогравиметрическим анализом, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Исследование структуры гидросиликатов кальция показывает, что они имеют слоистую структуру с размером пластин от 1 до 10 мкм. Между пластинами располагаются самые мелкие частицы, размером $\sim 100\text{ нм}$, которые собраны в агломераты, размером $\sim 1\text{ мкм}$. Агломераты имеют развитую пористую поверхность сложной геометрической формы [101]. В работе отмечается перспективность применения гидросиликатов кальция в промышленности, однако их синтез осуществляется только за рубежом.

В работе Мелединой Л.А. [104] синтез гидросиликатов предлагается осуществлять по аналогичной методике – совмещением растворов гидросиликатов натрия и хлорида кальция. Химический состав продуктов исследован методом рентгенофазового анализа и представлен минералами группы тоберморита, и соответствует химической формуле $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [104]. Исследования синтезированных гидросиликатов кальция с применением электронного сканирующего микроскопа показывают, что частицы также имеют слоистую структуру, характерную для филлосиликатов. Однако слои связаны друг с другом ионами кальция и молекулами воды, находящимися в межслоевом пространстве. Синтезированные гидросиликаты кальция были использованы для наполнения резин. Эксплуатационные характеристики полученных резин сопоставимы с резинами на жидких модификаторах и на основе технического углерода.

В работе [100] гидросиликаты кальция, синтезированные совмещением жидкого стекла (раствор гидросиликатов натрия) с растворами хлорида кальция, концентрацией 7,5...15,0 % исследованы методом рентгенофазового анализа. Установлено, что степень закристаллизованности добавки небольшая, однако обнаружены гидросиликаты кальция CSH (I) и CSH (II), кальцит и гидрогалит. Исследование структуры гидросиликатов кальция показывает, что они представлены пластинчатыми и игольчатыми структурами. Исследования добавки методом ИК-спектроскопии доказывают наличие гидросиликатов кальция CSH (I) и CSH(II) [100]. Размеры частиц расположены в микрометрическом диапазоне. Доля частиц размером 20...45 мкм составляет 38,52 %, размером 0,05...10 мкм – 18,35 %. Полученная добавка использовалась для модифицирования известковых композитов. Разработанные известковые материалы имеют следующие характеристики: прочность при сжатии – 3...4 МПа, прочность при изгибе – 0,71...1,80 МПа, адгезионная прочность – 0,6...0,9 МПа, морозостойкость – не менее F 50, водостойкость – 0,68...0,74, усадочные деформации – 0,26...0,34 мм/м.

В работе [102] отмечается, что продукт взаимодействия растворов гидросиликатов натрия и сульфата алюминия содержит 55,5 % аморфных оксидов кремния, общий состав продуктов синтеза представлен кристаллическими тенардитом и гиббситом (22 %) и аморфными кристобалитоподобными кристаллитами (78 %).

Для цементных композитов специального назначения (особо тяжелые и/или гидратные бетоны) важно сформировать не только высокую плотность материала, но и обеспечить химический состав, эффективно поглощающий гамма-излучение (для особо тяжелых бетонов) и потоки нейтронов (для гидратных бетонов).

Для создания радиационно-защитных композитов исследованы продукты взаимодействия жидкого стекла (растворов гидросиликатов натрия) с порошком хлорида бария в работе [41]. Рентгенофазовый анализ гидросиликатов бария при содержании $BaCl_2$ 100 % от стехиометрического свидетельствует о наличии $Ba_2[SiO_2(OH)_2]_2$, $BaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$, $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и $BaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$, а при 75 % – $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, $BaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$ и $Ba_5[Si_4O_{12}](OH)_2$. Однако указанные вещества яв-

ляются продуктами отверждения вяжущего, хотя могут быть использованы в качестве модификатора для радиационно-защитных материалов.

Таким образом, для получения композиционных цементных вяжущих используются различные добавки: техногенного, природного происхождения или искусственно синтезированные. Менее изученными являются добавки искусственного происхождения, однако при их получении обеспечивается постоянный химический состав при выбранной технологии синтеза, что существенно уменьшает варьирование показателей качества получаемых композитов. Анализ литературных источников [105-108] показывает, что для повышения эксплуатационных свойств целесообразно использовать гидросиликатные системы, в частности содержащие атомы тяжелых металлов – гидросиликаты бария и/или свинца.

1.4 Наноразмерные модификаторы

В настоящее время реализация принципов нанотехнологии в строительном материаловедении имеет приоритетное значение [109, 110]. Различают наноматериалы, а также наноструктурированные и наномодифицированные материалы. Условием, определяющим категорию материала, является количество вводимого вещества, имеющего нанометрический размер, или обеспечивающего формирование структуры материала, имеющей наноразмерные характеристики. Принято наноматериалами называть материалы, в которых содержание элементов нанометрического размера более 10 % по объему (близкое к 100 %) и наномодифицированными или наноструктурированными – менее 10 % по объему материала.

В строительном материаловедении применяется терминология, предусматривающая использование терминов: наноструктурированные и наномодифицированные. Принципиальных различий в указанных терминах нет, так как повышение показателей качества строительных материалов осуществляется посредством использования веществ нанометрического размера или соединений, обеспечивающих формирование продуктов с нанометрическими размерами.

В соответствии с Распоряжением Правительства РФ №1192-р от 07.07.2011 г. принята следующая классификация в наноиндустрии:

1) **Категория «А»** – товары, представляющие собой нанокomпоненты (нано-объекты и наносистемы), в том числе используемые как сырье и полуфабрикаты для производства продукции наноиндустрии категорий «Б», «В» и «Г».

2) **Категория «Б»** – товары, содержащие нанокomпоненты (продукцию наноиндустрии категории «А»).

3) **Категория «В»** – услуги (товары, не содержащие нанокomпоненты), при оказании (производстве) которых используются нанотехнологии и (или) нанокomпоненты (продукция наноиндустрии категории «А»).

4) **Категория «Г»** – товары, представляющие собой специальное оборудование для нанотехнологий.

В настоящее время развитие нанотехнологии в строительном материаловедении осуществляется в основном путем введения первичных наноматериалов различной природы. Наиболее широкое применение получили коллоидные растворы углеродных систем (фуллеренов, астраленов, нанотрубок и др.) [111-114], кремнезоля [67, 115], алюмозоля [116, 117], золя соединений железа [63-66, 118, 119] и др.

В работе [120] предложены три гипотезы влияния наноразмерных модификаторов на структурообразование строительных материалов:

- **Гипотеза №1.** Первичные наноматериалы, обладая избыточной поверхностной энергией, влияют на структурообразование матричного материала, способствуя образования плотного и прочного вещества.

- **Гипотеза №2.** Первичные наноматериалы являются центрами кристаллизации.

- **Гипотеза №3.** Первичные наноматериала располагаются на границе раздела кристаллов, предотвращая их укрупнение, перекристаллизацию и снижая плотность объемных дефектов.

С применением очевидных геометрических соображений автором [120] проведены расчеты по определению характерных размеров первичных наноматериалов и их объемной концентрации для формирования структуры материала, содержащей

наноразмерные элементы. Так, показано, что для получения строительных материалов, имеющих наноразмерные параметры структуры, необходимо использовать первичные наноматериалы с характерными размерами менее 100 нм, объемная доля которых должна быть близкой к 10 %. Уменьшение размеров применяемых первичных наноматериалов способствует существенному снижению их концентрации. Например, при использовании первичных наноматериалов с характерным размером $d_n = 10$ нм матричный материал с $d_k \approx 100$ нм формируется при $v_n = 1 \cdot 10^{-4}$, что сопоставимо с полученными эмпирическими данными [120].

Таким образом, формирование строительного материала с наноразмерными параметрами структуры целесообразно использовать первичные наноматериалы с минимальными размерами (существенно меньше 100 нм). Это обеспечивает значительное сокращение их количества для достижения требуемого эффекта, то есть применение нанотехнологии является технико-экономически эффективным [121-123].

Получение коллоидных систем, применяемых для модифицирования строительных материалов, осуществляется как диспергированием первичных наноматериалов в среде-носителе [124-126] или посредством синтеза золя в соответствии с классическими методами коллоидной химии [118, 119].

Существуют очевидные технологические трудности получения и сохранения агрегативной устойчивости таких коллоидных систем, в частности, диспергирования углеродных нанотрубок [124-126] или обеспечения агрегативной устойчивости кремнезоля или зольей соединений железа [118, 119].

Применение углеродсодержащих наномодификаторов исследовано в различных вяжущих системах как минеральных: цемент, гипс, известь, жидкое стекло и др., так и органических: эпоксидные смолы, полиизоцианаты и др. Исследования [127-137] показывают, что углеродные наномодификаторы способны изменять химический состав продуктов гидратации цемента в местах контакта с нанотрубками, что приводит к повышению эксплуатационных свойств материалов [130]. А.Н. Пономаревым, Г.И. Яковлевым, Г.Н. Первушиным, А. Корженко, А.Ф. Бурьяновым, Я. Керене, И.С. Маевой, Д.Р. Хазеевым, И.А. Пудовым, С.А. Сеньковым, Н. Wang, В.Ж.

Zhang, X.Z. Liu, D.Z. Luo, S.B. Zhong, Xiaohao Wang, Jianjun Zheng, Xiuli Du, Weiming Yan, Yue Li, Jianwei Zhang Ezio Cadoni, Marco di Prisco показано, что в цементных системах нанотрубки являются центрами кристаллизации гидросиликатов кальция. В результате этого, происходит уплотнение и повышение кристалличности цементного камня, дополнительное образование аморфной фазы, повышение прочности композита [130, 134]. Авторы работы [130] считают, что нанотрубки ускоряют гидратацию вяжущего, в результате чего образуются кристаллические блоки из пластинок гидроксида кальция, внедренных, совместно с игольчатыми кристаллами гидросиликатов кальция в аморфную фазу. В работе [134] предлагается диспергировать углеродные нанотрубки в воде добавлением поверхностно-активного вещества. Стабильность получаемых дисперсий превосходит 3 месяца. Введение 0,025; 0,05 и 0,1 % нанотрубок от массы цемента позволяет повысить прочность при сжатии цементного камня на 22 %. В работе [135] для диспергирования нанотрубок предлагается использовать два способа: использовать ПАВ – алкилбензолсульфонат и пеногаситель (трибутилфосфат) или диспергировать нанотрубки в воде в виде пасты концентрацией 50 % с помощью ультразвуковой установки «Becker» в течение 10 минут. Авторы работы отмечают, что эффективность выше при использовании ПАВ и содержании нанотрубок 0,1 % от массы цемента. Использование нанотрубок в составах на гипсовом вяжущем изменяет кинетику формирования коагуляционных и коагуляционно-конденсационных контактов [131]. Использование углеродных нанотрубок, как модификаторов жидкостекольных экранирующих покрытий, позволяет повысить поглощение электромагнитного излучения на 31...38 % при содержании нанотрубок 0,1...3 % от массы вяжущего.

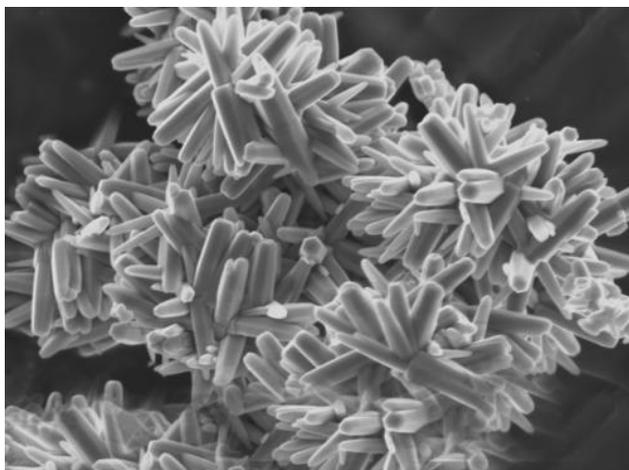
Применение углеродных нанотрубок (0,05...0,5 мас. %) в полимерных материалах позволяет повысить основные эксплуатационно-технические свойства композитов: прочность, адгезию, теплостойкость [129].

Однако задачи диспергирования нанотрубок в среде-носителе не решены [138, 139]. Поэтому воспроизводимость получаемых результатов вызывает сомнения. Кроме того, авторы работ [62, 140] отмечают агрегативную неустойчивость диспер-

сий, высокую чувствительность технологии к изменению продолжительности диспергирования нанотрубок.

Для изменения свойств строительных композитов так же предлагается использовать активные наноструктуры оксида цинка [141]. Синтез такого оксида цинка осуществляется в плазме дугового разряда, что является энергозатратным и требует дополнительных исследований чистоты и активности наноразмерных частиц оксида цинка. Применение гидротермально-микроволнового синтеза позволяет получать звездчатые агрегаты индивидуальных анизотропных стержней оксида цинка с диаметром до 100 нм (рисунок 1.3) [141].

а)



б)

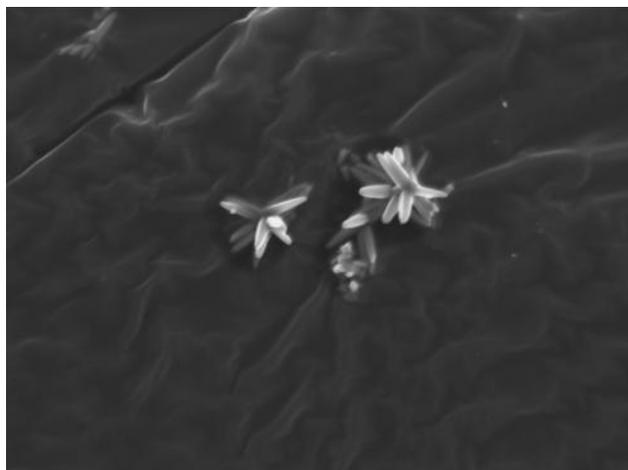


Рисунок 1.3 – РЭМ-микрофотографии порошков, синтезированных при 135 °С в течение 30 мин при мощности микроволнового нагрева 350 Вт (а) и 700 Вт (б)

Наиболее энергоэффективным способом синтеза является низкотемпературный синтез оксида цинка из ацетата цинка и гидроксида калия в изопропанолу при температуре 60 °С – 65 °С. Размер получаемых частиц ZnO составляет 5...7 нм.

Существует технология синтеза наноразмерных гидросиликатов кальция в твердом виде для модифицирования цементов [142]. Такой способ является трудо- и энергоемким, снижает равномерность распределения нанообъектов в объеме композита, однако позволяет повысить их концентрацию. Указанная технология синтеза наноразмерных гидросиликатов кальция предложена В.Н. Вернигоровой [142], а подход наномодифицирования – Н.И. Макридиным, В.Н. Вернигоровой, Н.И. Мак-

симовой [105]. Синтез гидросиликатов кальция осуществляется низкотемпературным синтезом ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C} - 75\text{ }^{\circ}\text{C}$) из кристаллического или аморфного оксида кремния и оксида или гидроксида кальция ($C = 50 \dots 500\text{ мг/л}$). Синтез осуществляется также в присутствии апротонных кислот AlCl_3 , BeCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , FeCl_3 , CrCl_3 , CoCl_2 . Указанные соединения адсорбируются на основных и кислотных центрах частиц оксида кремния с образованием донорно-акцепторных связей [143]. Синтез гидросиликатов кальция протекает по цепной реакции – введение апротонных кислот в среду синтеза приводит к образованию поверхностно-ненасыщенных химических соединений: катионы адсорбируются на основных центрах, образуя новые кислотные центры, а анионы адсорбируются на кислотных центрах с образованием новых основных центров. Внедрение ионов солей апротонных кислот приводит к возникновению микронапряжений при деформации тетраэдров SiO_4 . Указанное приводит к расслаблению и разрыву связи $\text{Si}-\text{O}$. Учитывая, что поверхность частиц SiO_2 неоднородна, то при адсорбции катионов Ca^{2+} образуется неоднородный твердый раствор. Скорость образования твердого раствора определяется размером катионов апротонных кислот, так как адсорбция катионов с большим радиусом происходит медленно, то в присутствии солей бария, кобальта, хрома кристаллизация гидросиликатов кальция протекает медленно. Получаемые гидросиликаты кальция осаждают, отфильтровывают, высушивают и используют для модифицирования различных строительных материалов.

Однако в работах Вернигоровой В.Н. нет прямых доказательств синтеза частиц гидросиликатов кальция с размерами в диапазоне, характерном для первичных наноматериалов (категория «А»). Анализ дисперсно-кристаллитной структуры синтезированных продуктов осуществлялся методом рентгенофазового анализа (не методом малоуглового рентгеновского анализа, применяемого для исследования характерных размеров и строения наноматериалов [144]). Особенности метода рентгенофазового анализа обеспечивают определение размеров блоков, имеющих незначительное количество дефектов (бездефектная структура) и разделенных скоплениями дислокаций. Указанные параметры не связаны с характерными размерами частиц,

поэтому синтезированные Вернигоровой В.Н. гидросиликаты кальция нельзя классифицировать как первичный наноматериал.

При модифицировании бездобавочного сульфатостойкого цемента наноразмерными гидросиликатами кальция в количестве 0,1...0,5 % от массы цемента прочность цементного камня в возрасте 28 суток возрастает до 65,43 %, а в возрасте 210 суток – до 48,01 % [105]. Результаты исследований, представленные в [105], показывают, что применение модифицированных гидросиликатов кальция добавками ЛСТ, выравниватель «А», BaCl_2 , FeCl_3 позволяет получать цементный камень с высокой прочностью. Увеличение прочности объясняется авторами работы [108] изменением химического состава продуктов гидратации: так введение наноразмерных гидросиликатов кальция приводит к образованию твердого раствора $\text{CSH}(\text{B})$, $\text{CSH}(\text{II})$, фазы $\text{CSH}(\text{A})$, тоберморитоподобной фазы $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$. Однако использование модификаторов ЛСТ, С-3, выравнивателя «А» приводит к образованию дефектной и более химически активной структуры гидросиликатов кальция. Использование растворов солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, MgCl_2 , BaCl_2 , FeCl_3 , CoCl_2 также приводит к изменению структуры гидросиликатов кальция. Так, катионы адсорбируются на основных центрах поликремниевой кислоты и смещают электронную плотность связи $\text{Si}-\text{O}$ и увеличивают эффективную плотность заряда на атоме кремния, поэтому сила кислотных центров на атоме кремния возрастает. Такие воздействия приводят к образованию более химически активных (с дефектной структурой, с большим числом свободных валентностей) гидросиликатов кальция [108].

Однако использование порошков наночастиц требует дополнительной технологической стадии – диспергирования в среде-носителе, что является энергозатратным, усложняет изготовление наномодифицированного материала и требует повышенной осторожности при работе с нанообъектами.

Также широко в исследованиях применяют различные коллоидные системы, синтезированные в жидкой фазе: наноразмерные гидросиликаты кальция, золь гидроксида железа (III), кремнезоли, алюмосоли и другие [63-70, 115, 118, 119]. Такие добавки вводят, в основном, с водой затворения, поэтому при отсутствии коагуля-

ции при использовании добавок или изменении pH среды они равномерно распределяются в объеме наномодифицируемого композита.

Применение золя гидроксида железа (III) предлагается в работах [63, 65, 118, 145]. В работе [145] показано, что золь гидроксида железа (III) увеличивает прочность цементных композитов на 33,07 %. Кроме того, указанная добавка ускоряет сроки набора марочной прочности бетона: марочную прочность бетон набирает на 3 сутки твердения [145]. Применение золя гидроксида железа (III) для наномодифицирования радиационно-защитных шлакощелочных композитов позволяет повысить прочность материала на 93,63...105,52 % [55, 56]. Однако, авторы работы [55, 56] отмечают, что при ведении гидроксида натрия в коллоидный раствор золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ разрушается, поэтому предлагается использовать стабилизирующие добавки, например, желатин. Авторами работы [65] предлагается вводить золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вместе в суперпластификатором Мурапласт ФК 63. При модифицировании бетона отмечается: лучшее распределение цемента и микронаполнителя в бетонной смеси; отсутствие неконтролируемого воздухововлечения; увеличение однородности и удобоукладываемости бетонных смесей, в том числе и жестких; получение высокопрочного и долговечного бетона с улучшенными параметрами качества; увеличение прочности бетона в начальные и конечные сроки твердения; возможность снижения или полного исключения термообработки; получение самоуплотняющихся бетонов; снижение затрат при укладке, распределении и уплотнении бетонной смеси; повышение качества поверхности готовых изделий [65]. Указанные эффекты объясняются усилением степени гидратации трехкальциевого силиката C_3S , следствием чего является повышение прочности и понижение истираемости активированного бетона [65]. Совместное использование золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с суперпластификатором С-3 исследовано Д.С. Старчуковым [64]. Им установлено, что золь гидроксида железа (III) повышает прочность при сжатии на 34 %, на растяжение при изгибе на 39 %, уменьшает количество воды затворения на 11 % при сохранении подвижности смеси, что способствует формированию более плотной структуры, что подтверждается снижением величины водопоглощения до 10 % [64].

Наиболее распространенной наноразмерной добавкой является золь кремниевой кислоты [67, 70, 115, 118]. Методики синтеза этой добавки различны, но механизм синтеза одинаков и заключается в замещении катионов натрия или калия в гидросиликатах указанных металлов на катионы водорода. Так, Е.Г. Матвеевой предлагается синтез и стабилизация кремниевой кислоты с помощью уксусной кислоты [67]. Синтез нанодобавки заключается в титровании раствора гидросиликатов натрия уксусной кислотой до $\text{pH} = 4,3$ и концентрации нанодисперсного кремнезема 0,23 %. Содержание наночастиц в такой добавке размером 20...100 нм составляет 96 %. Агрегированию наночастиц препятствует нафталин-формальдегидный ПАВ и ацетатный буфер с $\text{pH} = 4,3$ в течение 4 месяцев. Применение такой добавки позволяет снизить общий объем пор с 0,085 до 0,056 мг/л, средний диаметр пор – с 3,301 до 0,850 мкм, пористость – с 18 до 12 %. Прочность наномодифицированного бетона повышается в 2,5 раза и составляет 70...80 МПа, усадка и водопоглощение снижаются в 1,5...2 раза, марка по морозостойкости возрастает в 2...2,5 раза и составляет более 300 циклов, расход цемента без потери прочности снижается на 25...30 % [67]. Указанные эффекты объясняются Е.Г. Матвеевой изменением качественного и количественного фазового состава цементного камня – при наномодифицировании наблюдается снижение содержания портландита на 14 %, повышение содержания этtringита на 8 %, увеличение содержания гидросиликатов кальция типа CSH(I).

Синтез золя кремниевой кислоты для модифицирования известковых строительных смесей пропусканием растворов гидросиликатов натрия через ионообменную колонку предлагается В.И. Логаниной, Л.В. Макаровой, Р.В. Тарасовым, О.А. Давыдовой [68]. Размер частиц применяемой кремниевой кислоты составил 17...25 нм в возрасте 5 суток и 57...140 нм в возрасте 7...19 суток. Модифицирование известкового композита разработанной добавкой позволяет повысить адгезионную и когезионную прочности, жизнеспособность смеси в открытой емкости [146].

Согласно данным Л.Б. Сватовской, А.М. Сычевой, Н.Н. Елисеевой [63, 147, 148] введение золя кремниевой кислоты способствует повышению прочности при сжатии цементных систем на 46,15 % в возрасте 28 суток и на 33,33 % в возрасте 3 суток, а прочности при изгибе – на 65,21 и 56,86 %, соответственно [63, 147, 148].

В [70] предлагается синтезировать кремниевую кислоту при гидролизе кремнефтористого натрия. Зо́ль кремниевой кислоты концентрацией 0,25...1,00 % вводился в количестве 0,2...1,0 % от массы цемента. Прочность при сжатии наномодифицированного цементного камня составила 60,8...89,7 МПа в возрасте 28 суток, что выше на 21...68 % по сравнению с контрольным составом. Фторид-ионы ускоряют набор прочности цементным камнем в возрасте 1 суток на 39 %, в возрасте 3 суток – на 58 %, в возрасте 7 суток – на 113 % [70].

Так же эффективно применение смеси наноразмерных добавок. Модифицирование цементного камня смесью зольей кремниевой кислоты, гидроксида алюминия, гидроксида железа (III) в среде хлорида кальция позволяет в зависимости от соотношения количеств зольей и содержания добавки повысить прочность при сжатии на 9,00...21,67 % после 28 суток нормального твердения и на 49,61...65,62 % при дополнительной термообработке пропариванием при 100 °С в течение 1 часа. Рекомендуемая дозировка зольей составляет 0,2...1,0 %. Кроме того, указанная наноразмерная добавка позволяет повысить термостойкость цементного камня [71].

Таким образом, современный этап развития нанотехнологии в строительном материаловедении заключается во введении первичных наноматериалов. Такие модификаторы в строительные материалы добавляют в виде коллоидных дисперсных систем. Они могут быть получены как посредством диспергирования в среденосителе извне синтезированных первичных наноматериалов, так и путем получения зольей различного химического состава по классическим технологиям коллоидной химии.

Независимо от гипотезы влияния первичных наноматериалов на структурообразование строительных композитов для формирования их структуры с наноразмерными параметрами необходимо использовать первичные наноматериалы с характерными размерами менее 100 нм, объемная доля которых должна быть близкой к 10 %. Уменьшение размеров применяемых первичных наноматериалов способствует существенному снижению их концентрации.

В настоящее время широко применяют углеродные наносистемы, введение которых в цементные композиты позволяет повысить их прочность до 40 %. Однако

технологические трудности при диспергировании углеродных наносистем приводят к высокой вариативности показателей эксплуатационных свойств.

Применение коллоидных дисперсных систем является более энергоэффективной технологией наномодифицирования – снижаются затраты на синтез наночастиц, увеличивается их устойчивость в коллоидных растворах. При этом прочность цементного композита может быть повышена до 2,5 раз. Это указывает на целесообразность синтеза коллоидных дисперсных систем, в которых дисперсной фазой являются гидросиликаты различных металлов, в частности, бария (с учетом области применения композиционного вяжущего).

2 Методологические принципы создания наномодифицированных композиционных вяжущих веществ для строительных материалов специального назначения

В первой главе представлены механизмы взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, из анализа которых следует, что для эффективного защитного материала должен достигаться максимум функций в системе уравнений:

$$\begin{cases} \mu = c\rho \frac{z^{m-1}}{E_\gamma^n} \left(\frac{z}{A}\right) N_A \\ \Delta E = 0,6\rho \left(\frac{z}{A}\right) \left(\frac{h}{\beta^2}\right) \end{cases} \rightarrow \max, \quad (2.1)$$

где μ – макроскопическое сечение поглощения фотона электромагнитного излучения;

c – скорость света;

z – порядковый номер элемента;

E_γ – энергия γ -кванта;

n, m – константы, равные $n=1...3, m=4...5$;

A – атомная масса элемента;

E – кинетическая энергия падающего электрона;

ρ – плотность вещества;

h – толщина слоя;

$\beta = v/c$;

v – скорость падающего электрона;

N_A – постоянная Авогадро.

Из системы уравнений следует, что при прочих равных условиях (энергетический спектр падающего излучения, химический состав вещества) эффективность ослабления электромагнитного излучения повышается при увеличении плотности материала защиты. Указанное особенно важно для строительных материалов, которые содержат значительный объем воздушной фазы в виде пор и пустот. Воздушная

фаза образуется в материале как в процессе изготовления в результате захвата воздуха, так и в процессе структурообразования (явления контракции).

Рассмотрим указанное подробнее. Соотношение z/A , по величине которого можно оценивать эффективность химического состава, равно

$$\frac{z}{A} = \frac{Np}{Np + Nn},$$

где индексы «р», «n» соответственно обозначают «протон» и «нейтрон».

При примерном равенстве $Np \cong Nn$ соотношение $z/A \cong 0,5$ (за исключением водорода). Интенсивность влияния плотности и соотношения z/A и преобладание указанных факторов можно оценить величиной

$$\frac{d\mu}{d\rho} / \frac{d\mu}{d(z/A)} = (z/A)^{\rho \cdot m}$$

Учитывая, что ρ и $m > 1$, а $z/A \cong 0,5$, то $\frac{d\mu}{d\rho} / \frac{d\mu}{d(z/A)} < 1$.

Отсюда следует, что величина μ интенсивнее изменяется при варьировании химического состава. Однако очевидно, что интервал изменения z/A существенно меньше, диапазона изменения плотности вещества. Соотношение $\Delta\mu$ при постоянном химическом составе $\left[\frac{\Delta\mu}{\Delta(z/A)} \right]$ и постоянной плотности $\left[\frac{\Delta\mu}{\Delta\rho} \right]$ равно:

$$\frac{\left[\frac{\Delta\mu}{\Delta(z/A)} \right]}{\left[\frac{\Delta\mu}{\Delta\rho} \right]} = \frac{\delta\rho}{\left[1 + \delta(z/A)^m \right] - 1}$$

(здесь $\delta\rho$ – относительное изменение плотности; $\delta(z/A)$ – относительное изменение соотношения z/A), из которого следует:

$$\delta\rho = \left[1 + \delta(z/A)^m \right] - 1 \text{ или } \delta(z/A) = \sqrt[m]{1 + \delta\rho} - 1.$$

Результаты моделирования изменения $\delta\rho = f(\delta(z/A))$ представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты расчета $\delta\rho = f(\delta(z/A))$

Величина		Значение				
$\delta(z/A)$		0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
$\delta\rho$	$m=4^*$	0,082	0,170	0,262	0,360	0,464
	$m=5$	0,104	0,217	0,338	0,469	0,610
Примечание – * – значения коэффициента m варьируются в диапазоне от 4 до 5.						

Относительное изменение плотности вещества зависит не только от его химического состава, но и от пористости Π . Зависимость $\delta\rho$ от пористости имеет вид:

$$\delta\rho = 1 - \frac{1 - \Pi_i}{1 - \Pi_o} \text{ или } \delta\rho = \frac{\Delta\Pi}{1 - \Pi_o},$$

где Π_o – начальная пористость вещества (материала).

Результаты моделирования изменения пористости $\Delta\Pi$ от $\delta\rho$ представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты расчета $\Delta\Pi = f(\delta\rho)$

Изменение пористости	Значение $\delta\rho$				
	0,104	0,217	0,338	0,469	0,610
$\Delta\Pi, \%$ (при $\Pi_o = 20 \%$)	8,3	17,4	–	–	–
$\Delta\Pi, \%$ (при $\Pi_o = 30 \%$)	7,3	15,2	23,7	–	–

Анализ таблиц 2.1 и 2.2 показывает, что регулирование пористости вещества (материала) является своеобразным эквивалентом изменения его химического состава:

$$\delta(z/A) \cong m \sqrt{1 + \frac{\Delta\Pi}{1 - \Pi_o}} - 1.$$

Так, например, изменение пористости материала на 15 % (при $\Pi_o = 30 \%$) эквивалентно относительному изменению соотношения $\delta(z/A) = 4 \%$ (или при $z/A \cong 0,5$ $\Delta(z/A) = 0,02$). Поэтому уменьшение пористости материала имеет весьма

важное технико-экономическое значение. Материаловедческим инструментом для уплотнения структуры материала являются приемы нанотехнологии, которые в строительном материаловедении получили наименование технологии наномодифицирования.

Создание новых наномодифицированных композиционных вяжущих и материалов на их основе определяется возможностью синтеза композитов с более высокими показателями за счет использования нанотехнологии, а также замены традиционного наполнителя радиационно-защитных штукатурных смесей – барита, компонентом, позволяющим решать основную проблему эксплуатации баритовых композитов – трещинообразование вследствие неравномерного его расширения при поглощении фотонов.

В соответствии с основными положениями системного анализа строительный материал целесообразно рассматривать как сложную техническую систему, которая функционирует во внешней среде, являющейся надсистемой [156]. Внешняя среда определяет условия функционирования (область применения) и требования к материалу, по которым может проводиться оценка их технико-экономической эффективности. Наличие такой информации необходимо для составления технического задания при проектировании (создании) нового материала [157-162].

В настоящее время прослеживается тенденция управления качеством материала посредством применения научных знаний (исследования адекватности научных гипотез о влиянии внешних факторов на процессы структурообразования и эксплуатационные свойства композитов, установление их закономерностей и т.д.). Модель таких исследований представляют в виде «черного ящика» с входящими и изменяющимися в установленном исследователем диапазоне ряду факторов. На выходе исследователь получает отклик материала, который принято рассматривать в виде системы. Однако существует и эмпирический подход, заключающийся в фактическом фиксировании влияния различных воздействий на конкретное свойство композита без исследования причин его возникновения. Безусловно, такой подход приводит к тиражированию одного физического, физико-химического или химического эффекта на различные материалы без установления его сути, что тормозит развитие строи-

тельного материаловедения, как науки. Поэтому перспективным является первое направление.

Учитывая, что идентификация механизма влияния различных рецептурных и технологических факторов на структуру и свойства строительных композитов является сложной научной задачей, то для ее решения необходимо применение знаний фундаментальных наук – общей химии, коллоидной химии, физики и др. Особое место занимает математика как общепринятый язык представления явления и механизма в формальном виде. Это позволяет не только проводить анализ, но и оптимизацию технологических факторов.

Исследование и проектирование строительных композитов целесообразно проводить по структурным уровням, так как это исключает влияние дополнительных факторов на изучаемые процессы и явления. Указанный подход был предложен в виде полиструктурной теории В.И. Соломатовым [163, 164]. Согласно полиструктурной теории каждый уровень структуры материала рассматривается отдельно, а показатели его качества выделяются исходя из декомпозиции системы критериев качества [157-159]. Кроме декомпозиции системы критериев качества декомпозиция включает в себя определение для каждого уровня структуры управляющих рецептурных и технологических факторов на основании анализа структурообразования по фазам и явлениям, протекающим в материале. На основании эмпирических данных по влиянию управляющих рецептурных и технологических факторов устанавливают экспериментально-статистические модели, совокупность которых является общей математической моделью разрабатываемого строительного материала. На основе этой модели проводится многокритериальная оптимизация, целью которой является определение границ варьирования рецептурных и технологических факторов, обеспечивающих получение технико-экономически эффективного строительного материала.

2.1 Декомпозиция системы критериев качеств

Целью декомпозиции системы критериев качества является установление показателей качества (свойств) и их количественных значений (диапазонов варьирования) для каждого структурного уровня материала. Макроуровень соответствует разрабатываемому композиту и поэтому ему присущи свойства синтезируемого материала, к нему заказчиком устанавливаются требования и происходит его сопоставление с лучшими аналогами или «идеальным материалом», показатели свойств которого являются эталоном.

Декомпозицию системы критериев качества проводят на каждом выделенном структурном уровне. При этом основные свойства, характерные для синтезируемого материала, должны быть присущи каждому структурному уровню. Однако, перечень показателей качества микро- и мезоструктуры дополняются специфическими свойствами.

Обязательным условием декомпозиции является выявление целостно-нецелостных свойств путем «целостного» разбиения системы, то есть, полученные после декомпозиции части могут образовывать единое целое – это является заключительным этапом декомпозиции системы критериев качества и позволяет создать структурную схему управления качеством материала [160].

Декомпозицию системы критериев качества разрабатываемого наномодифицированного композиционного вяжущего на основе портландцемента и композита, изготовленного с его применением, целесообразно проводить на следующих структурных уровнях:

- микроструктура «цемент – наномодификатор» (наномодифицированный цементный камень);
- мезоструктура «цемент – минеральная добавка – наномодификатор» (наномодифицированное композиционное вяжущее);
- макроструктура «цемент – минеральная добавка – дисперсная фаза – наномодификатор» (наномодифицированный строительный раствор).

Учитывая, что наномодификатор синтезируется отдельно, то он должен обладать рядом свойств – кроме размерных признаков, свойственных первичным наноматериалам, быть агрегативно устойчивым в течение срока транспортировки к месту использования и при его хранении в складских помещениях. Предположительно срок его годности должен быть не менее 3 месяцев. Так же при изменении pH среды при введении водорастворимых модификаторов (ПАВ) и гидратации цемента не должно вызывать коагуляцию наномодификатора. Разработка такого модификатора является отдельной материаловедческой задачей.

Показатели качества наномодифицированных композитов представлены на рисунке 2.1. Наномодифицированный цементный камень (микроструктура) и наномодифицированное композиционное вяжущее (мезоструктура), в сущности, имеют одинаковый тип структуры (по образному выражению Юнга цементный камень назван микробетоном [165]), но различный фазовый состав. Отсюда целесообразно принять, что показатели качества портландцемента (цементного камня), наномодифицированного цементного камня и наномодифицированного композиционного вяжущего (наномодифицированного композиционного цементного камня) должны быть идентичны.



Рисунок 2.1 – Показатели качества рентгенозащитных строительных растворов

В соответствии с ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия» к цементам предъявляются как обязательные требования, так и специальные требования, характеризующие область применения материала. При этом важно учитывать наследование свойств от микроструктуры до макроструктуры материала. Отсюда специфическими свойствами композиционного вяжущего являются: средняя плотность и общая пористость цементного камня, его радиационно-защитные свойства и радиационная стойкость, химическая стойкость к средам, используемым для дезактивации поверхностей (моющим и дезинфицирующим веществам, раствору уксусной кислоты и воды) (рисунок 2.2).

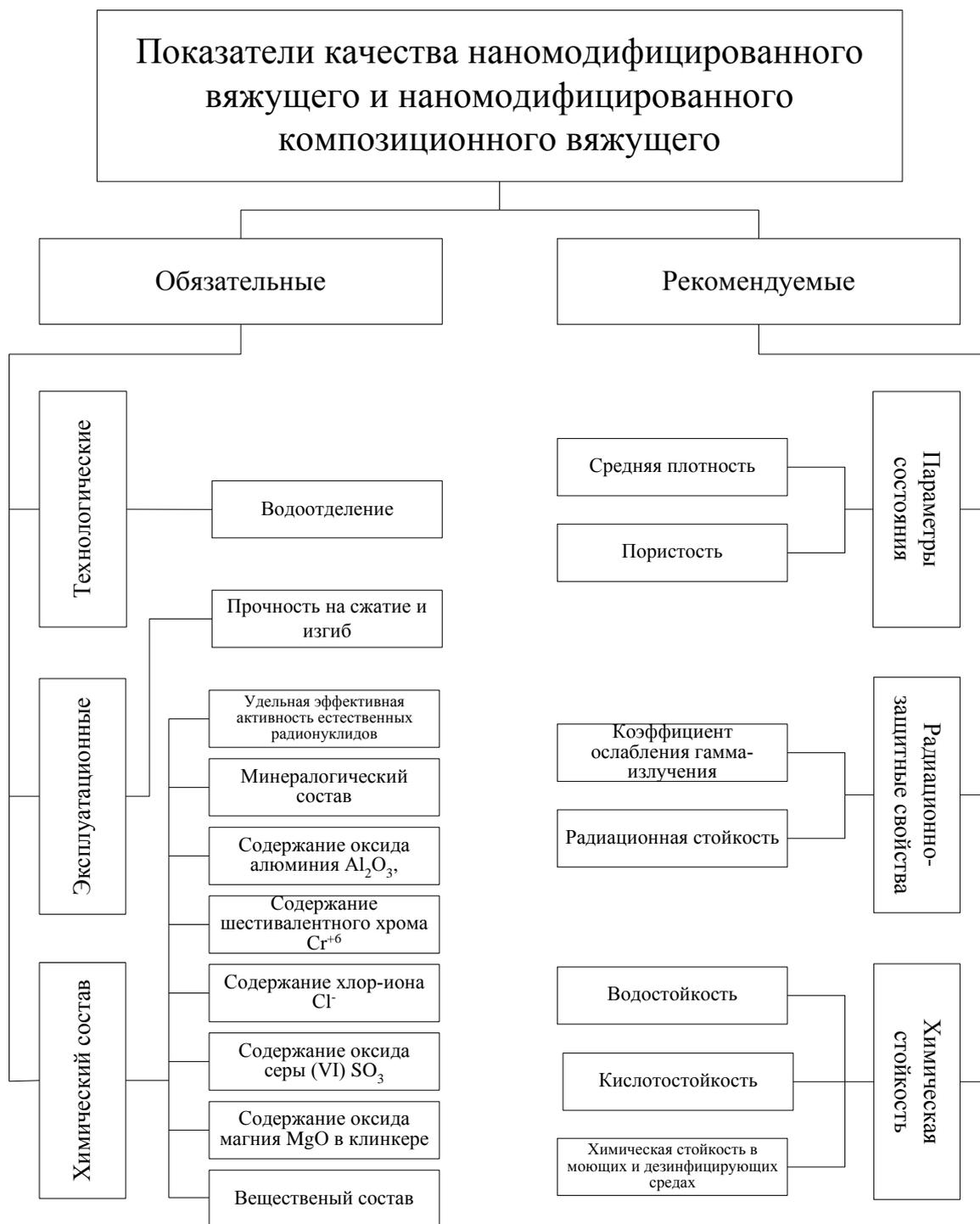


Рисунок 2.2 – Показатели качества наномодифицированных вяжущего и наномодифицированного композиционного вяжущего

Для таких специальных вяжущих веществ некоторые дополнительные требования целесообразно указать в его наименовании. Ранее было показано, что эффективность радиационно-защитных материалов при прочих равных условиях увеличивается с повышением плотности структуры материала. Указанное свойство в терми-

нах строительного материаловедения транслируется как уменьшение общей пористости строительного материала. Зависимым с пористостью свойством является средняя плотность. Однако она зависит от химического состава вещества. Это означает, что при указании в наименовании средней плотности требуется дополнительно указывать химический состав материала, что нерационально. Также зависимыми свойствами являются химическая стойкость и радиационно-защитные характеристики. Отсюда в марке разрабатываемого композиционного вяжущего целесообразно дополнительно указывать пористость цементного камня. В этом случае наименование композиционного рентгенозащитного вяжущего будет записываться:

ЦЕМ II/A-ГСБ **R П**,

где R – предел прочности при сжатии получаемого цементного камня при нормальной густоте, МПа;

Π – пористость получаемого цементного камня при нормальной густоте цементного теста, %.

2.2 Ранжирование и выделение управляющих рецептурных и технологических факторов

Согласно полиструктурной теории В.И. Соломатова строительные материалы представлены «структурой в структуре» [163, 164]. Рассмотрение отдельно каждого структурного уровня облегчает задачу исследователя по управлению качеством материала в целом. Для этого необходимо провести обоснованное разделение (ранжирование) материала по структурным уровням, определить требования к ним и установить факторы, которые определяют качество композита на каждом структурном уровне. Такие факторы называют элементарными управляющими факторами. Они оказывают доминирующее влияние на исследуемые свойства получаемого материала [162]. Таким образом, основной задачей ранжирования является установление элементарных управляющих факторов. Исследование влияния элементарных управляющих факторов на структуру и свойства композита выражается в установлении закономерностей изменения структуры и свойств композита исследуемого иерархи-

ческого уровня от интенсивности влияния элементарных факторов. Установление элементарных управляющих факторов проводится на основании знаний о технологических процессах синтеза композита, явлений взаимодействия на границе раздела фаз и рецептурных факторов. Указанные процессы и явления являются взаимосвязанными, поэтому целесообразно их совместное рассмотрение. Наглядная демонстрация внутренних взаимосвязей наблюдается при построении графов. Количество обращений к определенному фактору, процессу или явлению определяет его значимость.

Рецептурные и технологические факторы представлены на рисунке 2.3. Указанные факторы оказывают влияние как на экстенсивные, так и интенсивные свойства разрабатываемого композита. Разделение на указанные группы свойств позволяет выделить факторы, которые оказывают влияние на структурообразование материала. Влияние этих факторов важно для получения математической модели разрабатываемого материала, которая используется в частности для решения инженерной задачи по установлению диапазонов варьирования технологических факторов для получения композита с заданными показателями качества. Установление таких факторов проводится при декомпозиции интенсивных свойств по явлениям, процессам и фазам. Для наномодифицированных рентгенозащитных строительных растворов декомпозиция интенсивных свойств приведена на рисунках 2.4 и 2.5. Экстенсивные свойства необходимы для определения перечня компонентов строительного раствора, так как величины указанных свойств зависят только от содержания компонентов и записываются в виде аддитивных уравнений, аналогичных уравнению абсолютных объемов для бетонов.

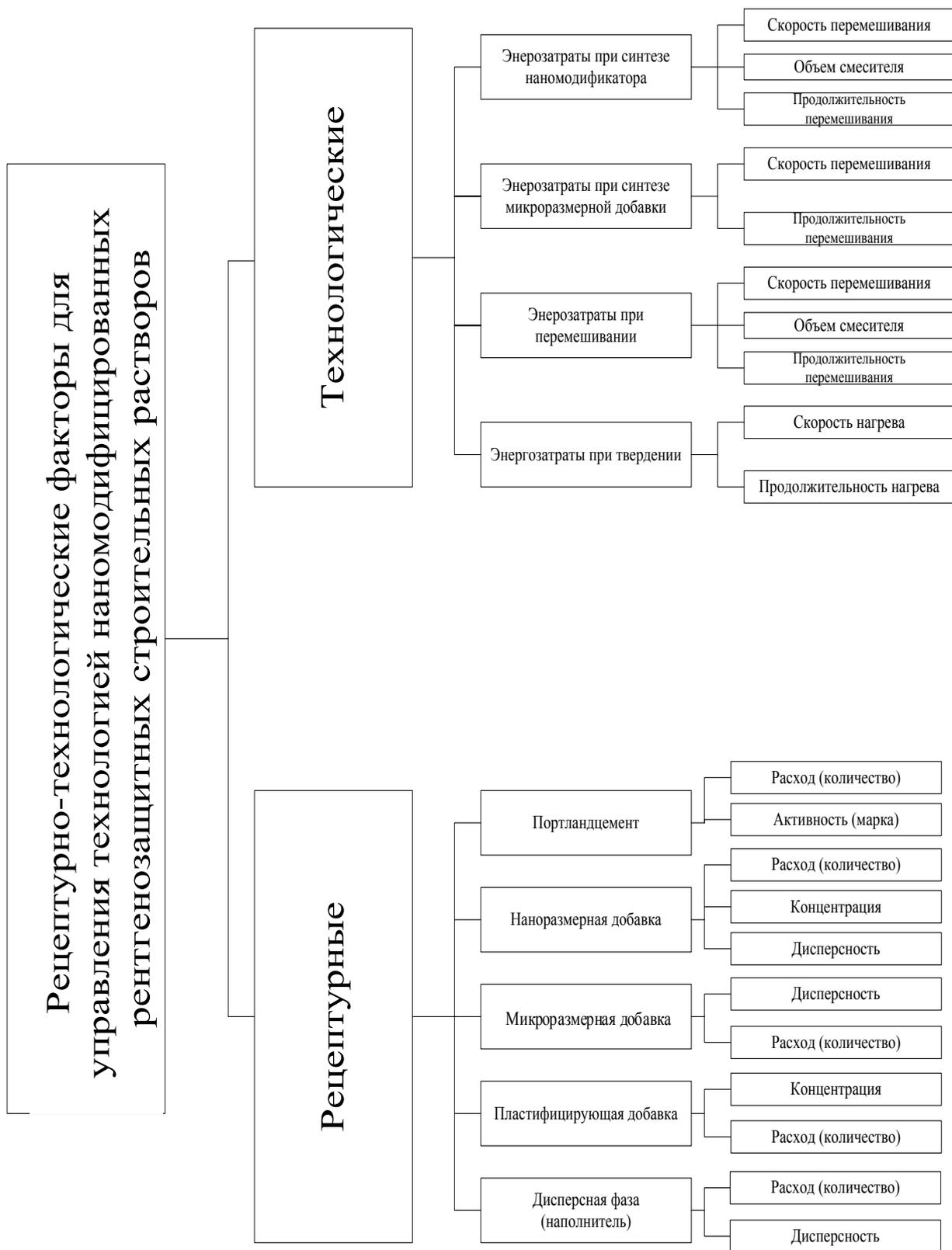


Рисунок 2.3 – Перечень рецептурно-технологических факторов для управления технологией наномодифицированных рентгенозащитных строительных растворов

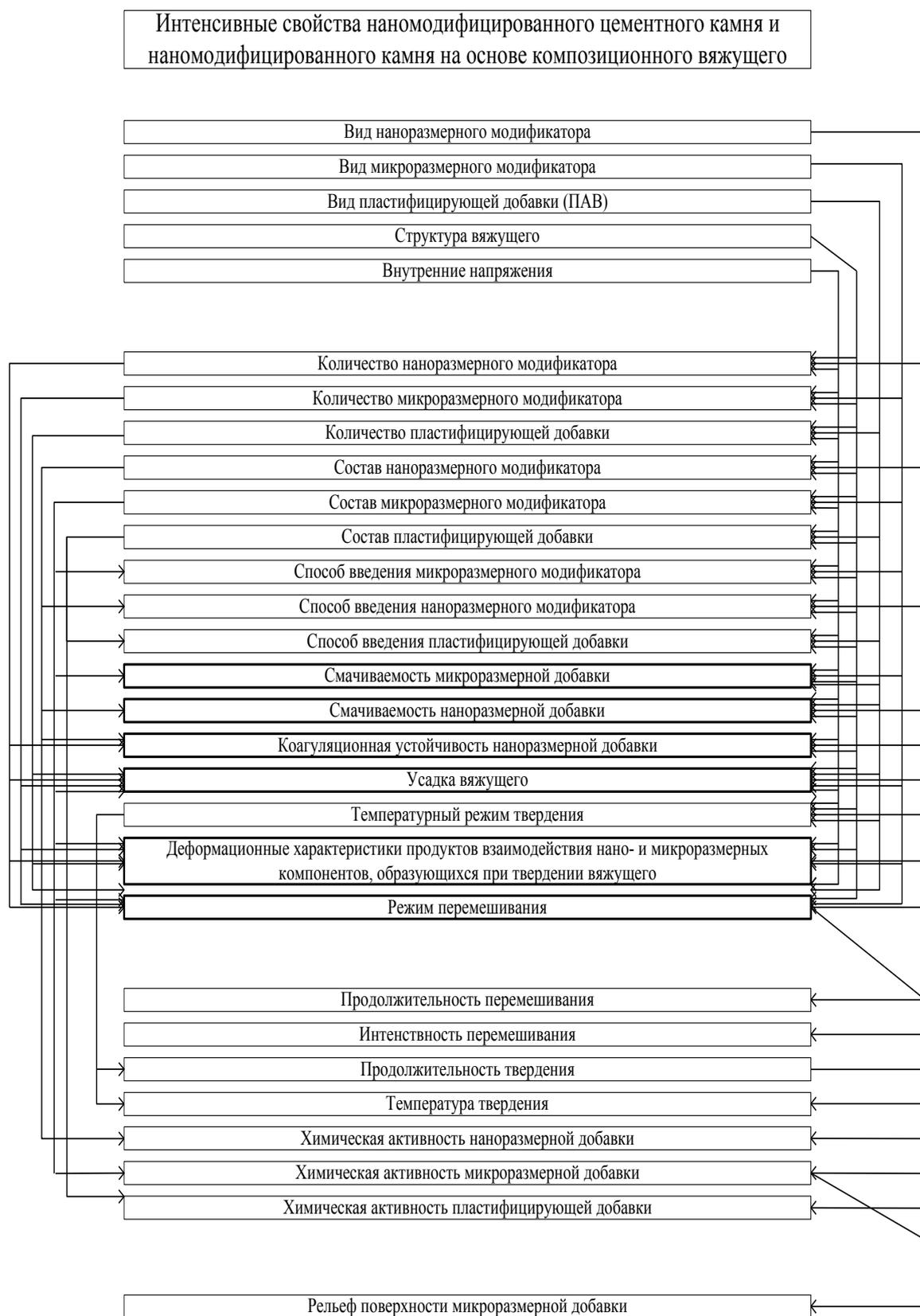


Рисунок 2.4 – Декомпозиция интенсивных свойств наномодифицированного цементного камня и наномодифицированного камня на основе композиционного вяжущего

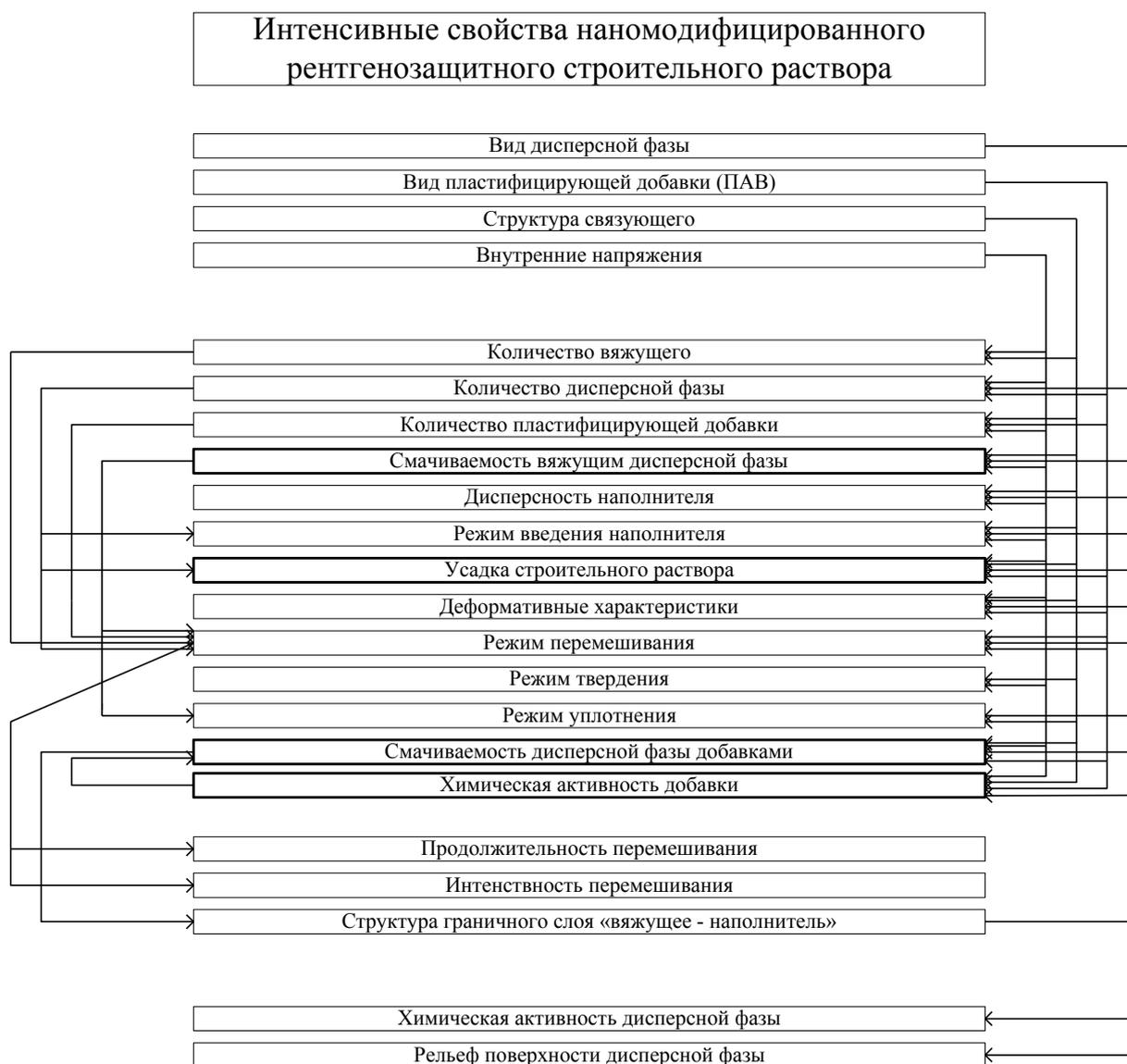


Рисунок 2.5 – Декомпозиция интенсивных свойств наномодифицированного рентгенозащитного строительного раствора

Анализ рисунков 2.4 и 2.5 позволяет выделить элементарные управляющие факторы, которые располагаются в зависимости от значимости на различных уровнях. Чем выше номер уровня, тем значимее фактор. Для наномодифицированного вяжущего и наномодифицированного композиционного вяжущего элементарные рецептурно-технологические факторы приведены в таблице 2.3, а для наномодифицированного рентгенозащитного строительного раствора – в таблице 2.4.

Таблица 2.3 – Перечень элементарных управляющих рецептурных и технологических факторов для наномодифицированного цементного камня и наномодифицированного камня на основе композиционного вяжущего

Уровень	Фактор	
	Рецептурный	Технологический
	Наименование фактора	Наименование фактора
II.	1. Количество наноразмерного и микроразмерного модификаторов, пластифицирующей добавки	1. Способ введения нано-размерного и микроразмерного модификаторов, пластифицирующей добавки
III.	1. Химическая активность наноразмерной добавки	1. Продолжительность перемешивания
	2. Химическая активность микроразмерной добавки	2. Интенсивность перемешивания
	–	3. Продолжительность твердения 4. Температура твердения
IV.	1. Рельеф поверхности микроразмерной добавки	–

Таблица 2.4 – Перечень элементарных управляющих рецептурно-технологических факторов для наномодифицированного рентгенозащитного строительного раствора

Уровень	Фактор	
	Рецептурный	Технологический
	Наименование фактора	Наименование фактора
II.	1. Количество композиционного вяжущего, дисперсной фазы, добавки	1. Режим введения заполнителя
	2. Дисперсность частиц заполнителя	2. Режим твердения
III.	–	1. Продолжительность перемешивания
	–	2. Интенсивность перемешивания
IV.	1. Химическая активность дисперсной фазы	–
	2. Рельеф поверхности дисперсной фазы	

На практике изменение технологии получения материала часто сопряжено с модифицированием технологической линии – заменой узлов и агрегатов. Для повышения технико-экономической эффективности получаемого материала целесообразно управление сосредоточить на изменении его рецептуры. Перечень управляющих рецептурных факторов приведён в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Перечень элементарных управляющих рецептурных факторов для наномодифицированного камня на основе композиционного вяжущего и наномодифицированного рентгенозащитного строительного раствора

Структурный уровень наномодифицированного рентгенозащитного строительного раствора	
Вяжущее	Строительный раствор
Наименование фактора	
1. Количество наноразмерного и микроразмерного модификаторов, пластифицирующей добавки	1. Количество композиционного вяжущего, дисперсной фазы, пластифицирующей добавки
2. Химическая активность нано-размерной добавки	2. Дисперсность частиц заполнителя
3. Химическая активность микроразмерной добавки	3. Химическая активность дисперсной фазы
	4. Рельеф поверхности дисперсной фазы

2.3 Алгоритм синтеза материала

Для исследования влияния различных рецептурных и технологических факторов на свойства строительного материала его рассматривают в виде модели – «черного ящика». Управление качеством получаемого материала часто осуществляют, используя эмпирический подход – фиксируя изменение свойств материала при варьировании вида факторов и интенсивности их влияния. Однако фактический уровень развития науки строительного материаловедения и техники позволяет не только фиксировать изменения свойств материала, но устанавливать причины этих изменений – исследовать процессы структурообразования и закономерности его изменения. Для этого необходимо применение знаний фундаментальных наук.

В полиструктурной теории В.И. Соломатова исследование материала предлагается осуществлять по его структурным уровням [163, 164]. Для этого каждый структурный уровень (микро-, мезо- и макроструктура) рассматриваются индивидуально. Критерии качества определяются декомпозицией системы критериев качества каждого структурного уровня с учетом его назначения. Управляющие рецептурные и технологические факторы устанавливаются на основании анализа результатов декомпозиции интенсивных свойств на каждом структурном уровне. Зависимости влияния управляющих рецептурных и технологических факторов на свойства материала отражают в виде экспериментально-статистических моделей, совокупность которых является общей математической моделью строительного композита.

На основании этого основными этапами в разработке строительного материала являются [41]:

1) определение показателей качества материала и интервалов их варьирования (на основании свойств традиционных материалов или по требованиям Заказчика), установление технологических способов изготовления материала, сведений о технологии традиционно применяемых композитов заданного назначения;

2) формирование качества материала (на основании требований Заказчика) и декомпозиция системы критериев качества с установлением диапазонов варьирования величины каждого свойства (показателя) материала;

3) классификация выделенных свойств и установление управляющих рецептурных и технологических факторов;

4) выбор компонентов – вяжущего вещества, добавок, дисперсных фаз;

5) установление закономерностей влияния управляющих рецептурных и технологических факторов на свойства материала, определенных декомпозицией показателей качества;

6) многокритериальная оптимизация составов и технологического режима изготовления материала с необходимыми свойствами.

Последовательное выполнение перечисленных этапов является алгоритмом синтеза наномодифицированных композиционных вяжущих и рентгенозащитных строительных растворов на их основе.

2.4 Выбор состава наноразмерного модификатора

Анализ наноразмерных модификаторов, использующихся для структурирования и повышения плотности цементных композитов, показывает целесообразность использования наночастиц, содержащих гидросиликаты. Кроме того, использование наноразмерных гидросиликатов позволяет связывать портландит, что приводит к повышению плотности цементного камня и его прочности.

Использование наноразмерных добавок в строительстве подразумевает их транспортировку к месту производства строительного раствора или бетонной смеси и их хранение. Поэтому получаемые наноразмерные гидросиликаты металлов должны быть агрегативно устойчивы. В [166] показано, что технология низкотемпературного синтеза гидросиликатов металлов по энергетическим параметрам является предпочтительной. Синтез наноразмерных коллоидных гидросиликатов проводят из кремнезема, растворов силикатов или кремниевой кислоты. В зависимости от вида используемого кремнезема требуется различное количество энергии для активации процесса синтеза. Очевидно, что более химически активной для низкотемпературного синтеза является кремниевая кислота.

Однако известно, что кремниевая кислота при хранении полимеризуется [167]. Введение в раствор солей-электролитов способствует повышению скорости полимеризации. При этом наименьшая скорость полимеризации кремниевой кислоты наблюдается в изоэлектрической точке (при $\text{pH} \sim 2,2$), а наибольшая при $\text{pH} \sim 9$ [167]. Однако введение не всех электролитов способствует увеличению скорости полимеризации кремниевой кислоты. Так, введение в коллоидный раствор кремниевой кислоты кислот Льюиса приводит к увеличению силы кислотных центров кремниевой кислоты настолько, что скорость реакции полимеризации становится значительно меньше, чем деполимеризации. Процесс деполимеризации протекает следующим образом. На поверхности кремниевой кислоты находится равное количество как кислотных, так и основных центров. Согласно [108], апротонные кислоты по Льюису способны адсорбироваться на основных и кислотных центрах кремниевой кислоты с образованием валентно-ненасыщенных соединений по донорно-

акцепторному механизму. Катионы бария адсорбируются на основных центрах кремниевой кислоты, при этом образуются новые кислотные центры, аналогично OH – группы адсорбируются на кислотных центрах с образованием новых основных центров. Протекание указанных химических реакций способствует повышению химической и энергетической неоднородности поверхности кремниевой кислоты. Образование поверхностных химических соединений приводит к уменьшению кратности связи Si – O, ее ослаблению и разрыву. Таким образом, увеличивается концентрация свободных валентностей и дислокаций, концентрация активных радикальных центров больше, а химическое взаимодействие между ними многоцентровое, что обеспечивает бóльшую прочность самих кристаллов и образование дополнительных химических связей в наномодифицированном материале. Указанное способствует повышению показателей его свойств.

Механизм деполимеризации кремниевой кислоты целесообразно представить следующим образом: в тетраэдрические пустоты кремниевой кислоты внедряются катионы и анионы вводимых соединений, что приводит к деформированию тетраэдров кремниевой кислоты и возникновению микронапряжений. Степень деформирования и интенсивность напряжений определяется видом вводимых ионов. Так, согласно [108], структурно-энергетические коэффициенты эффективности уменьшаются в ряду: $\text{BeCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{BaCl}_2$. Учитывая, что поверхность кремниевой кислоты неоднородна и характеризуется наличием «впадин» и «выступов», то адсорбция катионов бария возможна, преимущественно, только на выступающих участках из-за пространственных затруднений их проникновения во «впадины», обусловленных размером ионов бария ($r = 134$ пм) [168].

2.5 Выбор технологии синтеза наномодификатора

В [166] показано, что технология низкотемпературного синтеза по энергетическим параметрам является предпочтительной. Реализация такой технологии может осуществляться несколькими путями: осаждением; синтезом в низкоконцентрированных водных растворах или применением альтернативных растворителей. Важ-

ными показателями получаемых продуктов синтеза являются размер и распределение по размерам синтезированных наночастиц, агрегативная и седиментационная устойчивость, а также концентрация наночастиц в продукте.

Технология синтеза гидросиликатов методом осаждением описана в [101]. При синтезе гидросиликатов бария методом осаждения средний диаметр кристаллов составляет ~ 47 мкм. Интенсивное измельчение гидросиликатов бария (частота 500 об./мин, продолжительность – 5 мин.) способствует снижению среднего размера \sim до 6 мкм. Увеличение продолжительности измельчения не приводит к существенному изменению среднего диаметра частиц.

Использование разбавленных растворов является более перспективным методом синтеза наноразмерных гидросиликатов металлов, так в [142] приведена методика синтеза гидросиликатов кальция в системе «CaO – SiO₂ – H₂O», имеющих размер от 4 до 80 нм [142]. Концентрация исходных компонентов широко варьируется, что определяет состав образующихся гидросиликатов кальция и их концентрацию, так C_{CaO} составляет от 0,07 до 1,14 г/л, а C_{SiO_2} – от 0,8 до 1,8 мас. частей по отношению к CaO [107]. Синтез гидросиликатов бария аналогичным методом в водных разбавленных растворах также позволяет получать наночастицы. Для синтеза использовали гель кремниевой кислоты, полученный в среде, содержащей наночастицы, по технологии [150, 169]. Концентрация наноразмерного кремнезема составляла 0,48 г/л, а барийсодержащих солей – до 0,25 г/л. Средний диаметр частиц гидросиликатов бария в таких системах составляет от 20 до 80 нм.

Синтез в низкоконтентрированных растворах реализуется при использовании полярных растворителей, в которых соли бария малорастворимы. К таким растворителям относится изопропанол, который известен в качестве среды для синтеза наноразмерных структур [170]. Синтез в течение 60 минут при температуре 100 °С при использовании насыщенных растворов Ba(OH)₂ и Na₂SiO₃·9H₂O позволил получить структуры с диаметром ~ 183 нм. Однако концентрация гидросиликатов бария в таких системах по сравнению концентрацией гидросиликатов бария в водных коллоидных растворах ниже приблизительно на порядок.

Обоснование выбора способа синтеза наноразмерных гидросиликатов бария по технологии низкотемпературного синтеза предлагается проводить с применением обобщенного критерия вида [171]:

$$K_{ef} = \alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2 + \alpha_3 k_3, \quad (2.2)$$

где k_1 – частный критерий, характеризующий концентрацию гидросиликатов бария в продукте;

k_2 – частный критерий, характеризующий концентрацию наноразмерных частиц с размером менее 100 нм в продукте;

k_3 – частный критерий, характеризующий средний размер наночастиц гидросиликатов бария;

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – коэффициенты весомости.

Условием эффективности технологии синтеза гидросиликатов бария является:

$$K_{ef} \rightarrow \max.$$

Расчет частных критериев производили по формулам:

$$k_1 = \frac{V_n}{V_{all}}; \quad k_2 = \frac{C_n}{C_{all}}; \quad k_3 = \frac{d_{ef}}{d_s},$$

где V_n – объем твердофазных веществ, см³;

V_{all} – общий объем веществ (твердой фазы и среды-носителя), см³;

C_n – концентрация наноразмерных гидросиликатов бария ($d \leq 100$ нм), %;

C_{all} – общая концентрация гидросиликатов бария в продуктах реакции, %;

d_{ef} – диаметр наночастиц, для которых наблюдается проявление размерного эффекта ($d_{ef} = 10$ нм);

d_s – средний диаметр синтезированных частиц гидросиликатов бария, нм.

Результаты решения многокритериальной оптимизационной задачи выбора технологии синтеза наноразмерных частиц гидросиликатов бария обобщены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Значения обобщенного критерия качества

Способ синтеза	Значения коэффициентов весомости			
	$\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=0,33$	$\alpha_2=\alpha_3=0,25;$ $\alpha_1=0,5$	$\alpha_1=\alpha_3=0,25;$ $\alpha_2=0,5$	$\alpha_1=\alpha_2=0,25;$ $\alpha_3=0,5$
Осаждение в водных растворах	0,03	0,02	0,04	0,02
Синтез в разбавленных водных растворах	0,47	0,61	0,36	0,47
Синтез в разбавленных растворах альтернативных растворителей	0,21	0,31	0,16	0,17

Анализ таблицы 2.6 показывает, что независимо от величины коэффициентов весомости α_i эффективной технологией является синтез гидросиликатов бария в разбавленных водных растворах: он обеспечивает получение высококонцентрированных коллоидных растворов гидросиликатов бария с меньшим размером частиц. Дисперсный состав получаемых частиц гидросиликатов бария представлен на рисунке 2.6.

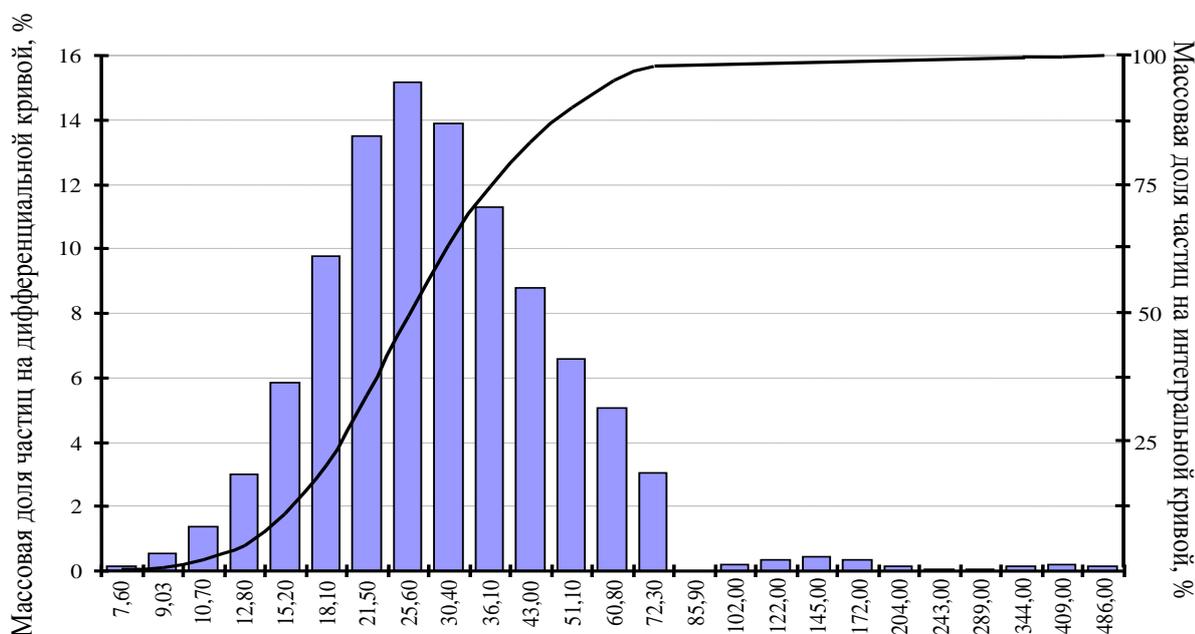


Рисунок 2.6 – Дисперсный состав гидросиликатов бария, синтезированных в разбавленных водных растворах

Анализ рисунка 2.6 показывает, что размеры частиц варьируют в диапазоне от 7,6 до 468 нм. Установлено, что преобладают частицы, расположенные в диапазоне от 7,6 до 72,3 нм. Массовая доля таких частиц составляет 97,98 %. Остальные частицы (массовая доля 2,02 %) расположены в диапазоне от 102,2 до 486 нм. Очевидно, что основная масса синтезируемых гидросиликатов бария является наночастицами. Более 42 % из них имеет размер от 20 до 30 нм. Более 60 % синтезированных гидросиликатов бария имеют размер до 30 нм, около 95% – до 60 нм. Средний диаметр частиц гидросиликатов бария составляет 25,6 нм.

Таким образом, метод синтеза в разбавленных водных растворах позволяет получать коллоидные растворы наноразмерных гидросиликатов бария, представленных, в основном, фазой от 20 до 30 нм и имеющие более высокую концентрацию. Кроме того, использование водных систем предпочтительно для неорганических вяжущих, широко применяемых в строительстве. Для управления составом получаемых гидросиликатов, размером частиц и концентрацией продукта необходима разработка технологии получения наномодификатора, обладающего заданными свойствами.

2.6 Выбор добавок для модифицирования цементных композитов

2.6.1 Выбор соединения бария для синтеза наноразмерных гидросиликатов бария

Размер синтезируемых гидросиликатов бария определяется не только видом катиона, но и видом аниона бариевой соли. Это обусловлено гидролизом бариевой соли, а рН среды определяет скорость полимеризации кремниевой кислоты. Для получения гидросиликатов бария использовали водорастворимые соли бария – $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и BaCO_3 с предельной концентрацией, не вызывающей коагуляцию кремниевой кислоты. Концентрации соединений в среде синтеза приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Концентрации исходных компонентов в среде синтеза

Химическое соединение	Массовая доля в среде синтеза, %
SiO ₂	0,09
Ba(OH) ₂	0,04
Ba(NO ₃) ₂	0,05
BaCl ₂ ·2H ₂ O	0,05
BaCO ₃	0,001/0,002

Примечание – в числителе указана концентрация при температуре раствора 25 °С, в знаменателе – при температуре 100 °С.

Для промышленного применения наноразмерных модификаторов важно обеспечить агрегативную устойчивость золь. Одними из факторов, определяющих стабильность фракционного состава гидросиликатов бария, являются вид соединения бария и температура вводимого раствора соединения бария. Использование нагретых растворов с последующим охлаждением раствора описано в [141]. Описаны также способы синтеза при нормальной температуре [172]. Зависимость изменения размера частиц при введении раствора карбоната бария температурой 25 и 100 °С приведена на рисунке 2.7.

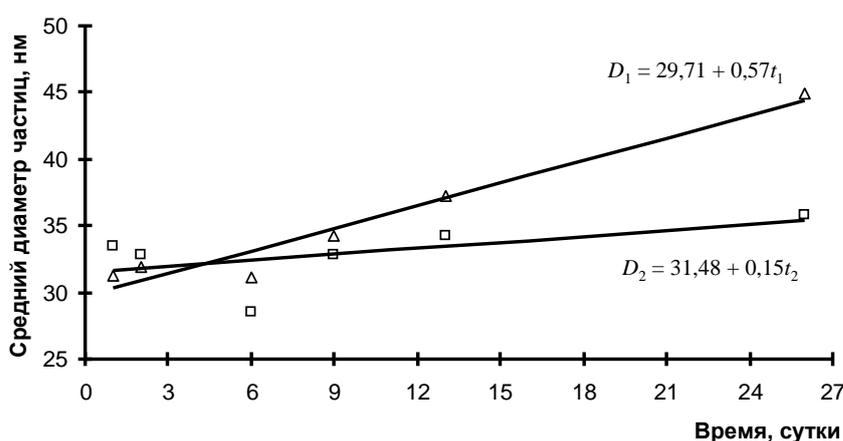


Рисунок 2.7. – Кинетика изменения среднего диаметра наночастиц гидросиликатов бария:

Δ – при добавлении раствора карбоната бария с температурой 100 °С;

□ – то же, с температурой 25 °С

Анализ экспериментальных данных показывает, что гидросиликаты бария, синтезированные при добавлении раствора карбоната бария с температурой 100 °С, интенсивнее агрегируют во времени. Поэтому рационален режим синтеза при температуре 25 °С.

Вид и количество соединения бария, вводимого в коллоидный раствор кремниевой кислоты, также оказывают влияние на фракционный состав продукта синтеза. Зависимость среднего диаметра частиц гидросиликатов бария от вида раствора бария приведена на рисунке 2.8.

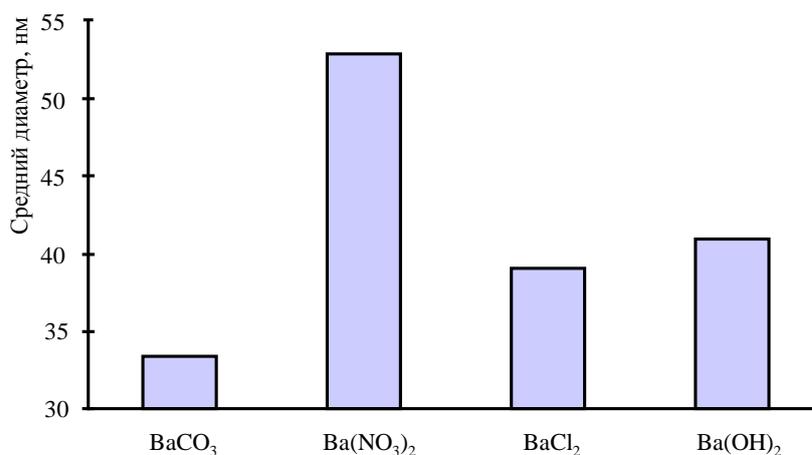


Рисунок 2.8 – Зависимость среднего диаметра частиц гидросиликатов бария от вида раствора соединений бария

Анализ рисунка 2.8 показывает, что использование карбоната, хлорида и гидроксида бария обеспечивает синтез более мелких частиц, применение нитрата бария приводит к синтезу гидросиликатов бария с большим средним диаметром (~ 50...55 нм). Таким образом, по увеличению размера получаемых гидросиликатов бария соли бария располагаются в ряду:



При использовании BaCO₃ концентрация наноразмерных гидросиликатов бария очень мала, из-за низкой растворимости этой соли. Учитывая приблизительно равный размер частиц гидросиликатов бария при использовании BaCl₂·2H₂O и

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ целесообразно использовать для синтеза $\text{Ba}(\text{OH})_2$, так как хлорид ионы могут вызывать коррозию арматуры в наномодифицированных композитах.

Таким образом, синтез наноразмерных гидросиликатов бария из мономеров кремниевой кислоты, полученных по технологии [150, 169], и соединений бария целесообразно проводить при $T = 20\text{ }^\circ\text{C} - 25\text{ }^\circ\text{C}$. Вид аниона оказывает влияние на размер синтезируемых гидросиликатов бария. Наиболее крупные частицы формируются при использовании $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (~ 50...55 нм), а мелкие – при использовании BaCO_3 (~ 30...35 нм). Применение $\text{Ba}(\text{OH})_2$ обеспечит большую концентрацию нанообъектов и безопасно для модифицирования цементного бетона для изготовления железобетонных изделий.

2.6.2 Выбор минеральной добавки

Одними из эффективных химических элементов для ослабления гамма-излучения являются барий и свинец [173, 174]. Однако применение свинецсодержащих минеральных добавок приводит к существенному замедлению сроков схватывания цементных композитов (начало схватывания не наблюдается в течение нескольких суток) [175]. Поэтому целесообразно применение барийсодержащих добавок. Традиционно барий вводится в радиационно-защитные бетоны в виде барита – горной породы, имеющей, в основном, химический состав BaSO_4 . Однако барит и баритовые бетоны имеют недостатки: низкие морозостойкость (не более 25 циклов) и рабочую температуру эксплуатации (не более $80\text{ }^\circ\text{C}$), а также высокое значение усадочных деформаций [176-178]. Причиной указанного являются высокие значения и неравномерность в различных кристаллографических направлениях термических деформаций, а также наличие водорастворимых соединений. Поэтому при выборе дисперсных фаз необходимо учитывать ряд показателей, таких как: плотность материала; растворимость в воде; массовую долю бария в соединении; класс опасности; содержание Cl^- и F^- в соединении; температуру разложения, плавления вещества или другого процесса, сопровождающегося изменением структуры или фазового состояния; стоимость вещества.

Среди соединений бария, которые возможно использовать при создании радиационно-защитных строительных материалов, известны следующие соединения: сульфат, карбонат, нитрат, фторид, фосфат, бромид, хлорид, гидроксид, йодид, ацетат, гидросиликаты. Свойства указанных веществ приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Свойства соединений бария

Наименование соединения	ρ^* , кг/м ³	Растворимость, г/100 г	M^{**} , г/моль	Содержание бария, %	Содержание Cl, F, %	$T_{\text{разл}}$ или $T_{\text{плав}}$, °C
BaSO ₄	4500	$22,2 \cdot 10^{-5}$	233,4	58,84	0,00	1580
BaCO ₃	4430	0,002	197,35	69,59	0,00	1450
Ba(NO ₃) ₂	3240	9,0	261,35	52,55	0,00	595
BaF ₂	4830	0,162	175,34	78,32	21,67	1280
BaCl ₂ ·2H ₂ O	3106	42,8	244,28	56,22	29,03	960
Ba ₃ (PO ₄) ₂	4100	$9,6 \cdot 10^{-5}$	601,93	68,44	0,00	1727
Ba(OH) ₂	4500	1,65	171,35	80,15	0,00	1000
BaBr ₂ ·2H ₂ O	3580	116,0	333,19	41,22	0,00	75
BaI ₂ ·2H ₂ O	5150	200,0	428,18	32,07	0,00	539
(CH ₃ COO) ₂ Ba	2468	58,7	255,43	53,76	0,00	450
BaO·SiO ₂ ·H ₂ O	4399	$1,0 \cdot 10^{-5}$	213,42	64,35	0,00	1604
Примечания: 1. * – плотность; 2. ** – молярная масса.						

Обобщение представленных свойств возможно при применении критерия, учитывающего все указанные показатели. Такие критерии могут иметь вид мультипликативной функции, например:

$$F_k = \sqrt[5]{k_p k_R k_\omega k_T k_C}, \quad (2.3)$$

где F_k – обобщенный критерий качества;

$k_p, k_R, k_\omega, k_T, k_C$ – частные критерии, расчет которых приведен в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Частные критерии качества дисперсной фазы

Показатель	Формула для вычисления	Примечание
Критерий плотности	$k_{\rho} = \frac{\rho_i}{\rho_{\max}}$	ρ_i – средняя плотность материала; ρ_{\max} – максимальная средняя плотность барийсодержащего материала
Критерий растворимости	$k_R = \frac{R_{\min}}{R_i}$	R_i – растворимость соединения в воде; R_{\min} – минимальная растворимость соединения бария в воде
Критерий содержания бария в материале	$k_{\omega} = \frac{\omega_i}{\omega_{\max}}$	ω_i – массовая доля бария в соединении; ω_{\max} – максимальная доля бария в соединении
Критерий температурной стойкости	$k_T = \frac{T_i}{T_{\max}}$	T_i – температура структурного преобразования для соединения; T_{\max} – максимальная температура структурного преобразования для барийсодержащего соединения
Критерий стоимости	$k_C = \frac{C_{\max}}{C_i}$	C_i – стоимость соединения; C_{\max} – максимальная стоимость барийсодержащего соединения (при условии: $\frac{C_{\max}}{C_i} > 1$ принимаем $C = 1$)

При применении в расчетах указанной мультипликативной функции значения обобщенного критерия качества представлены на рисунке 2.9.

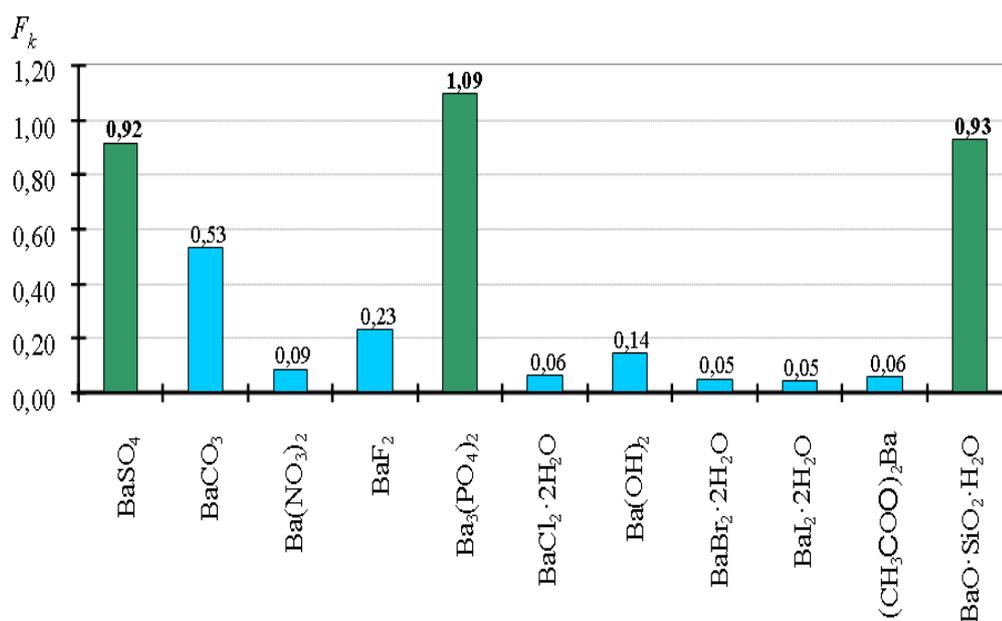


Рисунок 2.9 – Значения обобщенного критерия качества

Анализ рисунка 2.9 показывает, что при равном влиянии перечисленных факторов эффективными бариевыми наполнителями радиационно-защитных композиций являются сульфат, фосфат и гидросиликат бария.

В случае, когда важно обеспечить эффективное ослабление гамма-излучения и эксплуатация строительного материала происходит в условиях защиты от факторов внешней среды выбор барийсодержащего наполнителя рационально проводить по формуле:

$$F'_k = \frac{\rho_i}{\rho_{\max}} \frac{\omega_i}{\omega_{\max}}, \quad (2.4)$$

где ρ_i – средняя плотность материала;

ρ_{\max} – максимальная средняя плотность барийсодержащего материала;

ω_i – массовая доля бария в соединении;

ω_{\max} – максимальная доля бария в соединении.

Результаты расчетов приведены на рисунке 2.10.

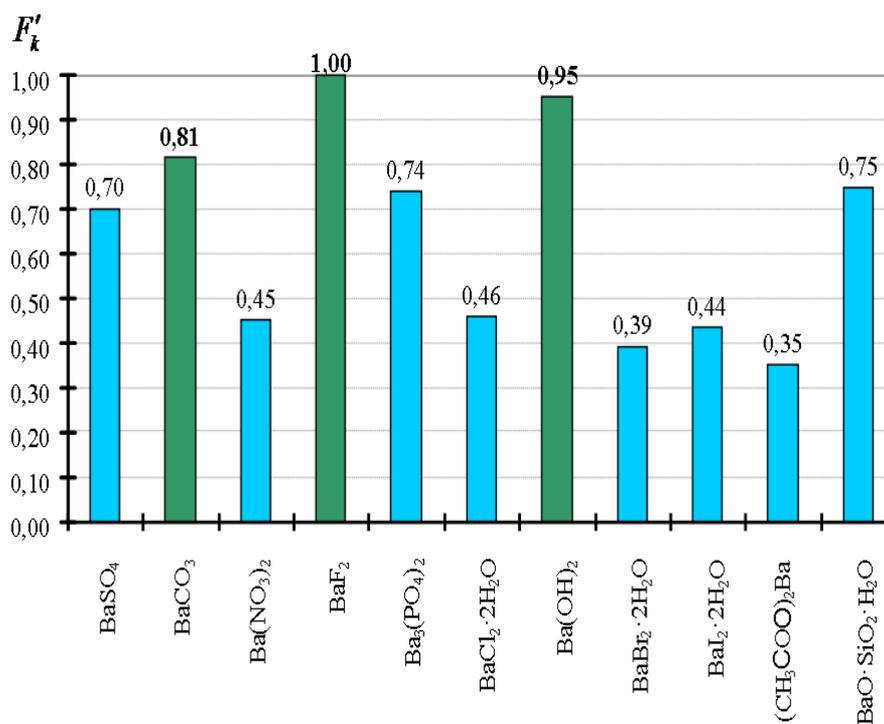


Рисунок 2.10 – Значения обобщенного критерия качества

Анализ рисунка 2.10 показывает, что при указанных условиях эффективно применение карбоната, фторида и гидроксида бария, также возможно использование сульфата, фосфата и гидросиликата бария.

Эксплуатация материала при воздействии мощных источников гамма-излучения приводит к его разогреву, при этом он должен обеспечивать эффективную защиту и быть безопасным для персонала. Поэтому для оценки его эффективности целесообразно учитывать особенности влияния температурного фактора на наполнитель, содержание бария в соединении и плотность наполнителя, а также класс опасности наполнителя, его растворимость в воде и содержание химических элементов, не оказывающих влияние на радиационно-защитные свойства материала, но имеющие ограничения по содержанию согласно государственным стандартам из-за снижения долговечности материала. Отсюда обобщенный критерий качества F_k'' принимает вид:

$$F_k'' = \sqrt[3]{k_T k_{F_k'} k_B}, \quad (2.5)$$

где k_B – критерий безопасности материала, рассчитываемый по формуле):

$$k_B = \sqrt[3]{k_R k_K k_L}, \quad (2.6)$$

где k_K и k_L – частные критерии качества, расчет которых проводился по формулам в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Частные критерии качества дисперсной фазы

Показатель	Формула для вычисления	Примечание
Критерий безопасности	$k_K = \frac{K_i}{K_{\max}}$	K_i – класс опасности вещества; K_{\max} – максимальный класс опасности вещества
Критерий долговечности	$k_L = \omega(CI, F)$	ω – массовая доля, при $\omega = 0$, $L = 1$

Результаты расчетов обобщенного критерия качества F_k'' приведены на рисунке 2.11.

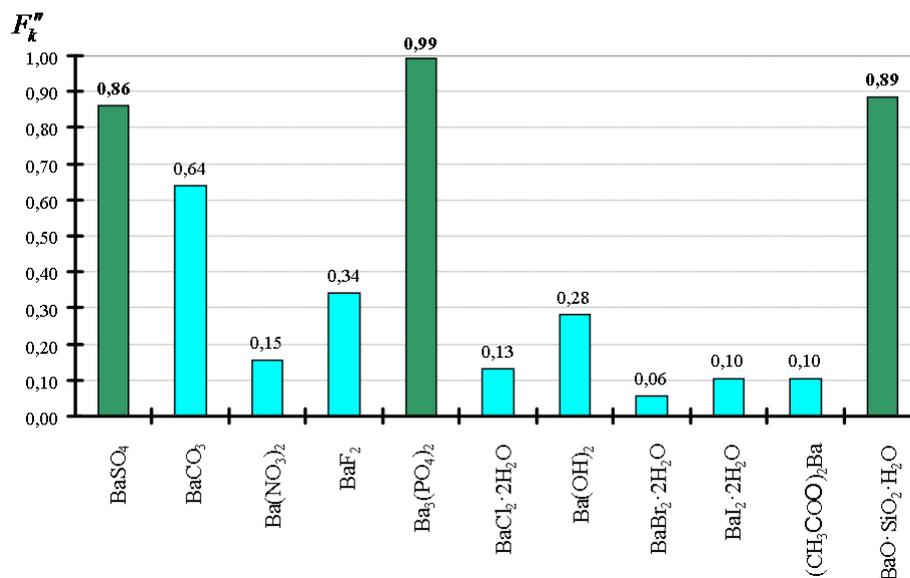


Рисунок 2.11 – Значения обобщенного критерия качества

Анализ рисунка 2.11 показывает, что при воздействии высоких энергий гамма-излучения, сопровождающихся разогревом материала, и обеспечении безопасности персонала в качестве заполнителя специальных бетонов целесообразно использование сульфата, фосфата и гидросиликата бария.

Из рисунков 2.9...2.11 следует, что при всех рассмотренных условиях эксплуатации радиационно-защитного материала эффективными заполнителями являются сульфат, фосфат и гидросиликат бария. Также целесообразно применение карбоната бария. Они отвечают заданным защитным показателям, обеспечивают долговечность эксплуатации материала, безопасность использования и доступность. Следует отметить, что сульфат бария активно используется в качестве заполнителя радиационно-защитных материалов, а фосфат и гидросиликат бария, согласно результатам расчетов, являются более эффективными альтернативными заполнителями.

3 Наномодифицированные рентгенозащитные строительные растворы

3.1 Проектирование составов рентгенозащитных строительных растворов на основе композиционного вяжущего вещества

Анализ литературных источников показывает, что разработано несколько методик проектирования составов специальных строительных растворов [4, 197, 198]. В частности, в СП 82-101-98 «Приготовление и применение растворов строительных» предлагаются методики расчета составов инъекционных, жаростойких и кислотостойких строительных растворов. Однако, указанный документ не предусматривает расчета специальных растворов для защиты от радиации. В работе [4] описан способ расчета составов особоотяжелых и гидратных бетонов, предложенный А.Е. Десовым. В основе расчета положено достижение требуемой прочности бетона при сжатии, на основании которой определяется водоцементное отношение, а затем по эмпирически установленным зависимостям определяют расход воды. Расходы заполнителей рассчитывают по методу абсолютных объемов с применением коэффициента, определяющего оптимальное соотношение между крупным и мелким заполнителями. Очевидным недостатком указанной методики является следующее. Эффективность бетонов указанной области применения определяется их химическим составом и средней плотностью (при прочих равных условиях), то есть проектирование составов таких бетонов должно быть направлено на установление рецептуры, обеспечивающей максимальное содержание дисперсной фазы – основного носителя защитных характеристик бетона.

Указанный недостаток устраняется в методике, разработанной Н.А. Очкиной [198]. Повышение содержания дисперсной фазы достигается за счет проектирования состава с заданной средней плотностью, однако пористость получаемого раствора не учитывается. Расчет составов специальных строительных растворов предлагается проводить, учитывая: плотность проектируемой растворной смеси; количество хи-

мически связанной воды при формировании растворного камня и величину $\left(\frac{B}{C}\right)_K$ – критическое водоцементное отношение, соответствующее предельному содержанию воды в цементном тесте, ниже которого наблюдается резкое возрастание предельного напряжения сдвига. Недостатком указанной методики является то, что пористость получаемого раствора не учитывается.

Дополнительным фактором, обеспечивающим повышение показателей радиационно-защитных свойств, является управление пористостью материала (очевидно, что такое справедливо для материала с заданным элементным химическим составом). Сравнительное изменение коэффициента ослабления гамма-излучения равно:

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \frac{\Pi_0 - \Pi}{1 - \Pi_0} \right)^{\frac{m+1}{m}},$$

где μ_0 и μ – коэффициент ослабления гамма-излучения до и после модификации;

Π_0 – общая пористость материала до модификации;

Π – общая пористость материала после модификации;

m – коэффициент ($m > 1$).

Из представленного выражения следует, что при $\Pi_0 > \Pi$ верно:

$$\mu > \mu_0.$$

Управление пористостью позволяет регулировать другие эксплуатационные свойства материала. Например, из уравнения П.А. Ребиндера [199] следует, что снижение пористости позволяет увеличить прочность материала:

$$R = \gamma f_c N^{2/3},$$

где γ – коэффициент;

f_c – прочность контакта;

N – количество связей.

Преобразование указанного уравнения относительно количества связей в единице объема дает

$$\frac{R}{R_0} = \left(1 - \frac{N_*}{N_0}\right)^{\frac{2}{3}} = \left(1 - \Pi\right)^{\frac{2}{3}},$$

где N_0 – количество связей в бездефектном материале;

N_* – количество связей, исключенных вследствие наличия в объеме дефектов в виде пор и пустот.

Аналогичные заключения следуют из уравнений А.Ф. Полака [200], Х. Тейлора [201] или [3]:

$$R \approx 10^{-2} \frac{\sigma_k}{d_k \varepsilon_k} \left(1 - \Pi\right)^{\frac{2}{3}} [200],$$

$$\frac{R}{R_0} = \exp \left(-k \Pi \right) [201],$$

$$R_{см} = \sigma_p \left(1 - \Pi\right)^{\frac{2}{3}} \sigma_p \nu_f \left(1 - \rho_f S_{уд} h_0 \left(1 - \Pi\right)^{\frac{2}{3}}\right)^{\frac{1}{m}} \sigma'_f \nu_f [3],$$

где ρ_f , $S_{уд}$ – соответственно, средняя плотность материала наполнителя и его удельная поверхность;

h_0 – усредненная толщина прослойки вяжущего, рассчитываемая для оптимальных составов;

$k_m = \sigma_t \sigma_p^{-1}$; σ_p , σ_t – коэффициенты, характеризующие прочности объемной и пленочной фаз вяжущего вещества;

σ_k – поверхностное натяжение кристалла;

ε_k – критическая деформация кристалла;

d_k – средний размер кристаллов;

k – константа.

Уменьшение пористости позволяет повысить химическую стойкость, морозостойкость и другие эксплуатационные свойства. Отсюда очевидно, что управление пористостью материала может использоваться как основа для методики проектирования составов строительных растворов специального назначения. При этом важно обеспечить требуемую подвижность растворной смеси. Отсюда условиями для проектирования составов строительных растворов специального назначения являются:

$$\begin{cases} \Pi_{\text{общ}} \rightarrow \min \\ \Pi_{\text{к}} = \Pi_{\text{к,тр}} \end{cases},$$

где $\Pi_{\text{к}}$ – подвижность растворной смеси;

$\Pi_{\text{к,тр}}$ – требуемая подвижность растворной смеси.

Очевидно, что требуемая подвижность обеспечивается при определенном содержании воды, которое определяется водоцементным отношением $(\text{В}/\text{Ц})_0$. Вода, вводимая в растворную смесь, не полностью вступает в химическое взаимодействие с портландцементом. Ее количество можно оценить величиной ω_x . Оставшаяся вода образует в цементном камне поры и капилляры. Отсюда (без учета усадки и контракции) общая пористость строительного раствора равна:

$$\Pi_{\text{общ}} = \left(1 - \varphi\right) \frac{\text{Ц} \left(\frac{\text{В}}{\text{Ц}}\right) - \omega_x}{\rho_{\text{в}}} \rho_{\text{с}}, \quad (3.1)$$

где φ – объемная доля дисперсной фазы (заполнителя);

ρ – плотность продуктов гидратации вяжущего (для продуктов гидратации портландцемента $\rho_{\text{с}} = 2450 \text{ кг/м}^3$) и гидравлического вяжущего (для портландцемента $\rho_{\text{с}} = 3050 \dots 3150 \text{ кг/м}^3$).

Расход портландцемента (или композиционного вяжущего) можно определить из равенства объема цементного теста (смеси портландцемента и воды) объему пустот заполнителя с учетом коэффициента раздвижки зерен заполнителя α :

$$V_{\text{цт}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha \rho_{\text{ф}}}\right) = \frac{\text{Ц}}{\rho_{\text{ц}}} + \frac{\text{В}}{\rho_{\text{в}}}, \quad (3.2)$$

где $\rho_{\text{н}}$ – насыпная плотность заполнителя;

$\rho_{\text{ф}}$ – плотность зерен заполнителя;

$\rho_{\text{ц}}$ и $\rho_{\text{в}}$ – плотность портландцемента и воды.

Из последнего выражения следует:

$$\text{Ц} = \rho_{\text{ц}} \rho_{\text{в}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha \rho_{\text{ф}}}\right) \cdot \left(\frac{\text{В}}{\text{Ц}} + \frac{\text{В}}{\rho_{\text{в}}}\right). \quad (3.3)$$

Объемная доля заполнителя равна:

$$\varphi = \frac{\rho_H}{\alpha \rho_f}. \quad (3.4)$$

После подстановки формул для определения объемной доли заполнителя и расхода цемента, получим:

$$\Pi_{\text{общ}} = \left(1 - \frac{\rho_H}{\alpha \rho_f}\right)^2 \cdot \frac{\rho_{\text{ц}} \left(\frac{B}{C}\right)_0 - \omega_x \rho_{\text{ц}}}{\rho_{\text{в}} + \left(\frac{B}{C}\right)_0 \rho_{\text{ц}}}. \quad (3.5)$$

Коэффициент раздвижки зерен заполнителя можно определить по формуле:

$$\alpha = \left(\frac{D + h_{\text{цт}}}{D}\right)^3, \quad (3.6)$$

где D – диаметр зерна заполнителя;

$h_{\text{цт}}$ – толщина слоя цементного теста.

В [197] проведен анализ влияния коэффициента α на структурный показатель φ_{st} и показано, что объемная доля заполнителя, равная $v'_f = 0,5$, является границей, разделяющей бетонные смеси на литые и пластичные. Указанную величину можно использовать для установления минимального значения α :

$$\alpha_{\text{min}} = \frac{0,5 \rho_f}{\rho_H} > 1. \quad (3.7)$$

Расходы воды и заполнителя будут равны:

$$B = \rho_{\text{ц}} \rho_{\text{в}} \left(1 - \frac{\rho_H}{\alpha \rho_f}\right) \cdot \left(\frac{B}{C}\right)_0 / \left(\rho_{\text{в}} + \left(\frac{B}{C}\right)_0 \rho_{\text{ц}}\right); \quad (3.8)$$

$$H = \frac{\rho_H}{\alpha}. \quad (3.9)$$

Соотношение между $(B/C)_0$ и ω_x можно установить:

$$\left(\frac{B}{C}\right)_0 = k \omega_x, \quad (3.10)$$

где $k > 1$ (для предварительных расчетов целесообразно принять $k = 4 \dots 5$).

Средняя плотность растворной смеси будет равна:

$$\rho_{\text{рс}} = \text{ц} + \text{в} + \text{н} = \frac{\rho_H}{\alpha} + \rho_{\text{ц}} \rho_{\text{в}} \left(1 - \frac{\rho_H}{\alpha \rho_f}\right) \left(1 + \left(\frac{B}{C}\right)_0\right) / \left(\rho_{\text{в}} + \left(\frac{B}{C}\right)_0 \rho_{\text{ц}}\right). \quad (3.11)$$

а средняя плотность строительного раствора в затвердевшем состоянии –

$$\rho_{cp} = \rho_{ц+в} + \rho_{н} = \frac{\rho_{н}}{\alpha} + \rho_{ц} \rho_{в} \left(1 - \frac{\rho_{н}}{\alpha \rho_f} \right) \left(\omega_x + \frac{\rho_{ц}}{\rho_{в}} \right) \left(\frac{\rho_{ц}}{\rho_{в}} + \frac{\rho_{ц}}{\rho_{ц}} \rho_{ц} \right). \quad (3.12)$$

Величину общей пористости можно вычислить по формуле:

$$P_{общ} = \left(1 - \frac{\rho_{н}}{\alpha \rho_f} \right)^2 \cdot \frac{\rho_{ц} \left(\frac{\rho_{ц}}{\rho_{в}} - \omega_x \right) \rho_{cs}}{\rho_{в} + \frac{\rho_{ц}}{\rho_{ц}} \rho_{ц}}. \quad (3.13)$$

Таким образом, проектирование состава строительных растворов специального назначения производится в следующей последовательности. По величинам $\rho_{н}$ и ρ_f вычисляется коэффициент раздвижки зерен крупного заполнителя α_{min} . При $\alpha_{min} < 1,15$ принимается $\alpha = 1,15$. Далее производится расчет расхода заполнителя H и его объемная доля ϕ . При $\omega_x = (0,2 \dots 0,26)$ принимается $k = 4 \dots 5$, а при $\omega_x = (0,3 \dots 0,35)$ – $k = 2 \dots 3$ и проводится расчет величины $(В/Ц)_0$. С применением указанных данных и сведений по плотностям вяжущего вещества и воды проводится расчет расходов $Ц$ и $В$. Для контроля выполнения условия, положенных в основу методики, производится расчет средней плотности растворной смеси, средней плотности затвердевшего строительного раствора и общей пористости растворного камня.

3.2 Технические характеристики строительных растворов

3.2.1 Технологические свойства

Технологические свойства строительных растворов согласно ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний» определяют по глубине погружения конуса СтройЦНИЛа в смесь строительного раствора. Такой метод применим при ограниченной средней плотности растворной смеси [202]. Это объясняется следующим образом. На погруженный в строительный раствор конус действуют сила тяжести F_g и сила Архимеда F_a , которые уравниваются при определенной глубине погружения конуса, то есть $F_g = F_a$, следовательно:

$$mg = V_T \rho_{ж} g, \quad (3.14)$$

где m – масса конуса;

V_T – объем погруженного конуса;

$\rho_{ж}$ – средняя плотность строительного раствора;

g – ускорение свободного падения.

Из указанного следует, что при изменении средней плотности $\rho_{ж}$ смеси строительного раствора выполняется равенство (при $m = \text{const}$):

$$\frac{V_T}{V'_T} = \frac{\rho'_{ж}}{\rho_{ж}}, \quad (3.15)$$

здесь «'» отмечены плотность смеси и объем погруженного стандартного конуса в стандартный раствор.

Объемы V_T и V'_T равны:

$$V_T = \frac{1}{3} \pi r^2 h \quad \text{и} \quad V'_T = \frac{1}{3} \pi r_0^2 h_0, \quad (3.16)$$

где r_0 и r – радиусы оснований конусов, совпадающих с уровнем поверхности смеси строительного раствора со средней плотностью раствора $\rho'_{ж}$ и $\rho_{ж}$, соответственно;

h_0 и h – глубина погружения конуса в смесь строительного раствора со средней плотностью раствора $\rho'_{ж}$ и $\rho_{ж}$, соответственно.

Из уравнений следует:

$$h = \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 h_0 \frac{\rho'_{ж}}{\rho_{ж}}. \quad (3.17)$$

Учитывая, что конусы, погруженные в строительный раствор при его различной плотности, являются подобными, то введем коэффициент пропорциональности

k , равный $k = \frac{h_0}{h} = \frac{r_0}{r}$, тогда:

$$k = \sqrt[3]{\frac{\rho_{ж}}{\rho'_{ж}}}. \quad (3.18)$$

Таким образом, применение стандартного конуса СтройЦНИЛа для определения подвижности радиационно-защитных строительных растворов при выполнении требований по подвижности (соответствие марке по подвижности Пк) будет приводить к значительному ухудшению их качества (увеличение расхода воды), особенно для радиационно-защитных растворов высокой средней плотности. Отсюда закономерным является использование для таких смесей метода гравитационного расплыва смеси при подводе дополнительной внешней механической энергии (определение подвижности по конусу Хегерманна).

3.2.2 Средняя плотность и пористость

Параметры состояния строительного материала могут быть использованы для качественного прогнозирования их физико-механических и эксплуатационных свойств. Важным фактором повышения эффективности радиационно-защитных материалов является уменьшение пористости, а следовательно, при прочих равных условиях, увеличение средней плотности материала. Очевидно, что для строительных материалов на гидравлических вяжущих управление пористостью осуществляется регулированием расхода воды затворения: уменьшение ее расхода при прочих равных условиях приводит к повышению средней плотности и уменьшению пористости материала. Вода затворения выполняет двойную функцию: на начальном этапе она обеспечивает технологические свойства смеси (подвижность и удобоукладываемость), оказывающие важное влияние на строение затвердевшего материала, и обеспечивает гидратацию и твердение вяжущего вещества, что формирует эксплуатационные характеристики изделия. Поэтому важным является установление величин параметров состояния и пористости с учетом технологических свойств.

3.2.3 Прочность

К прочности наномодифицированных рентгенозащитных строительных растворов не предъявляются повышенные требования. Однако прочность является интегральной характеристикой качества сформированной структуры и, в общем,

следуя формуле П.А. Ребиндера [199], оценивает плотность и прочность сформировавшихся связей в материале, то есть структуру материала:

$$R = \gamma \bar{f}_c \bar{N}^{2/3} = R_0 \left(\frac{\bar{f}_c}{\bar{f}_c^0} \right)^{2/3} \left(\frac{\bar{N}}{\bar{N}_0} \right)^{2/3}.$$

Из последней формулы следует, что при прочих равных условиях ($\bar{f}_c = \text{const}$ и $\gamma = \text{const}$) бездефектный материал обладает максимальной прочностью R_0 только при формировании материала с максимальной плотностью структуры:

$$R_0 = \gamma \bar{f}_c \bar{N}_0,$$

где \bar{N}_0 – максимальная плотность связей в объеме материала.

Изменение плотности связей приводит к закономерному снижению прочности материала, а формирование продуктов гидратации цемента в присутствии нано- и микроразмерных гидросиликатов бария с более высокими показателями прочности – к повышению прочности композита. Поэтому одновременное повышение плотности структуры (снижение пористости посредством уменьшения расхода воды путем введения гиперпластификатора) и формирование прочного искусственного камня из композиционного вяжущего должно обеспечить получение композита с повышенной прочностью.

3.2.4 Химическая стойкость

Химическая стойкость является необходимым свойством, характеризующим сохранность защитного слоя при проведении работ по дезактивации. Согласно п. 3.33 СанПиН 2.6.1.1192-03 «Гигиенические требования к устройству и эксплуатации рентгеновских кабинетов, аппаратов и проведению рентгенологических исследований» после окончания рабочего дня проводится влажная уборка стен с мытьем полов и тщательная дезинфекция элементов и принадлежностей рентгеновского аппарата. Ежемесячно проводится влажная уборка с использованием 1-2 %-го раствора уксусной кислоты. Отсюда очевидно, что целесообразно провести исследования химической стойкости полученного рентгенозащитного строительного раствора в во-

де, растворе уксусной кислоты и моющем средстве, обладающим дезинфицирующим эффектом.

3.2.5 Рентгенозащитные свойства

Рентгенозащитные свойства материалов определяются химическим составом используемых композитов и параметрами их структуры. Очевидно, что с увеличением содержания заполнителя (BaCO_3) содержание бария, при прочих равных условиях, будет возрастать. Это закономерно способствует повышению рентгенозащитных характеристик материала.

Параметры структуры (общая пористость) разрабатываемых строительных растворов также будет оказывать влияние на его рентгенозащитные свойства. Так, известно, что при увеличении средней плотности материала (при прочих равных условиях) его радиационно-защитные свойства возрастают [3].

3.3 Многокритериальная оптимизация

Разработка рецептуры и технологии получения рентгенозащитного материала предполагает установление состава композита, обладающего заданными показателями свойств. Для определения такого состава и допустимых интервалов варьирования содержания компонентов и режимов изготовления в строительном материаловедении используют методы оптимизации и, в частности, методы системного анализа и многокритериальной оптимизации, позволяющие установить оптимальный вариант рецептуры и режима изготовления, в совокупности обеспечивающие получение композита с показателями свойств не менее заданных значений.

Для выбора рецептуры и режима изготовления учитывают свойства, определяющие качество материала: радиационно–защитные свойства, среднюю плотность и пористость, прочность, химическую стойкость, технологические свойства (подвижность), водоудерживающую способность и др.

Частные критерии качества рентгенозащитного строительного раствора представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Частные критерии качества наномодифицированного строительного раствора

Показатель	Формула для вычисления	Примечание
1	2	3
Критерий подвижности	$k_D = \frac{D_i}{D_0}$	D_i – диаметр расплыва рентгенозащитной растворной смеси, мм; D_0 – диаметр расплыва контрольной строительной растворной смеси (заполнитель – барит), мм
Критерий водоудерживающей способности	$k_W = \frac{W_i}{W_0}$	W_i – водоудерживающая способность рентгенозащитной растворной смеси, %; W_0 – водоудерживающая способность контрольной строительной растворной смеси (заполнитель – барит), %
Критерий плотности	$k_\rho = \frac{\rho_i}{\rho_0}$	ρ_i – средняя плотность разработанного материала, кг/м ³ ; ρ_0 – средняя плотность традиционного баритового композита, кг/м ³
Критерий пористости	$k_\Pi = \frac{\Pi_0}{\Pi_i}$	Π_i – пористость разработанного материала, Π_0 – пористость строительного раствора контрольного состава
Критерий прочности	$k_R = \frac{R}{(-\Pi_i)^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{(-\Pi_0)^{\frac{2}{3}}}{R_0} \cdot \frac{\rho}{\rho_0}$	R – предел прочности при сжатии, МПа; R_0 – предел прочности при сжатии контрольного состава, МПа
Критерий радиационно-защитных свойств	$k_\gamma = \frac{\mu_i}{\mu_0}$	μ_i – линейный коэффициент ослабления гамма-излучения разработанным составом, см ⁻¹ ; μ_0 – линейный коэффициент ослабления гамма-излучения традиционным составом, см ⁻¹ ;
Химическая стойкость	$k_{hs} = \sqrt[3]{\frac{k_{вс}}{k_{вс,0}} \frac{k_{кс}}{k_{кс,0}} \frac{k_{мдс}}{k_{мдс,0}}}$	$k_{вс}$, $k_{кс}$, $k_{мдс}$ – коэффициенты водо-, соле- и кислотостойкости, соответственно; $k_{вс,0}$, $k_{кс,0}$, $k_{мдс,0}$ – значение коэффициента химической стойкости, традиционного состава (заполнитель – барит) $k_{вс,0} = 0,72$ $k_{кс,0} = 0,56$ $k_{мдс,0} = 0,68$

Частные критерии по функциональности целесообразно сгруппировать:

- 1) $K_m = \sqrt{k_D k_W}$ – технологические свойства;
- 2) $K_{фм} = \sqrt[3]{k_\rho k_\Pi k_R}$ – группа физико-механических свойств;
- 3) $K_{эк} = \sqrt{k_\gamma k_{hs}}$ – группа эксплуатационных свойств.

Обобщённый критерий качества имеет вид:

$$F_k = \alpha_1 K_m + \alpha_2 K_{фм} + \alpha_3 K_{эк} = \alpha_1 \sqrt{k_D k_W} + \alpha_2 \sqrt[3]{k_\rho k_\Pi k_R} + \alpha_3 \sqrt{k_\gamma k_{hs}}, \quad (3.19)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – коэффициенты весомости.

4 Практические аспекты применения наномодифицированных рентгенозащитных строительных растворов

Технология изготовления наномодифицированных рентгенозащитных строительных растворов должна учитывать требования СП 82-101-98 «Приготовление и применение растворов строительных» и включает несколько этапов: первый – подготовка исходных компонентов; второй – синтез наномодификатора; третий – синтез композиционного вяжущего; четвертый – изготовление растворной смеси; пятый – транспортировка и применение приготовленной растворной смеси (рисунок 4.1).

Подготовка компонентов. Исходные материалы, используемые для изготовления наномодифицированных рентгенозащитных композитов, должны иметь технические паспорта и соответствовать основным требованиям ГОСТ и ТУ. Материалы с просроченным гарантийным сроком допускаются к использованию после проверки пригодности по требованиям соответствующих ГОСТ и ТУ. В случае если заполнитель по гранулометрии не соответствует требованиям, то его домалывают в шаровых мельницах до требуемой дисперсности; высокодисперсные компоненты для использования не пригодны. Допускается применение жидкого стекла для изготовления наномодификатора и микроразмерных гидросиликатов бария с другим силикатным модулем и плотностью, при этом уточняется его расход.

Синтез наномодификатора. Для изготовления наномодифицированных рентгенозащитных строительных растворов синтезируется коллоидный раствор гидросиликатов бария. Синтез наноразмерных гидросиликатов бария осуществляют следующим образом. Изготавливают золь гидроксида железа (III) по традиционной технологии – введение раствора хлорида железа и кипящую дистиллированную воду. В охлажденный золь гидроксида железа при перемешивании вводят отдозированное количество жидкого стекла. Смесь разводят дистиллированной водой из расчета 1:9. В полученный коллоидный раствор вводят при перемешивании равную массу раствора гидроксида бария, концентрацией $C(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,08 \%$. Наномодификатор пригоден для применения с момента изготовления в течение минимум 4 месяцев. По окончании этого срока разрешается применение наномодификатора

при определении размера его частиц, рН среды и проверке эффективности его действия на цементные композиты.

Приготовление композиционного вяжущего. Для приготовления композиционного вяжущего используют микроразмерные гидросиликаты бария, которые синтезируют по следующей технологии. В раствор жидкого стекла, разбавленного водой 1 : 5 по массе, при перемешивании вводят раствор хлорида бария концентрацией $C(\text{BaCl}_2) = 9,43 \pm 1\%$. При перемешивании не допускают воздухововлечения. Полученные гидросиликаты бария отмывают от хлорида натрия. Содержание хлорид-иона определяют качественно раствором нитрата серебра (не должно наблюдаться помутнения отфильтрованной воды из массы гидросиликатов бария). Гидросиликаты бария сушат при температуре до 80°C . Для применения допускается использовать микроразмерные гидросиликаты бария влажностью до 5 %. Отдозированное количество гидросиликатов бария смешивают с портландцементом и совмещают совместным помолом в течение 5...10 минут. Возможно введение микроразмерных гидросиликатов бария вместе с гипсовым камнем в процессе изготовления композиционного вяжущего. Сроки и условия хранения композиционного вяжущего аналогичны условиям и срокам хранения цемента.



Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема изготовления наномодифицированных рентгенозащитных строительных растворов

Приготовление растворной смеси. Растворную смесь приготавливают путем последовательного совмещения компонентов материала. Первоначально перемешивают композиционное вяжущее с дисперсной фазой. Затем порциями при непрерывном перемешивании массы добавляют коллоидный раствор наноразмерных гидросиликатов бария. Продолжительность перемешивания компонентов должна быть не менее 3...4 минут. Транспортирование растворной смеси осуществляется с помощью специально оборудованных автоцистерн и самосвалов. Рекомендуется доставка сухой смеси на строительный объект, на котором производится приготовление строительного раствора.

Изготовление покрытий. Изготовление радиационно-защитных наномодифицированных покрытий на композиционном вяжущем, наполненном карбонатом бария, осуществляется аналогично нанесению традиционных составов на основе барита: нанесение состава осуществляется слоями, толщиной 10...12 мм с использованием арматурной сетки с ячейками 150×150 мм или 200×200 мм. Толщина защитного слоя варьируется в зависимости от напряжения на рентгеновской трубке.

Твердение, проверка ОТК. Твердение покрытия осуществляется при нормальных физических условиях температура (20 ± 2) °С, относительная влажность (60 ± 5) %.

Обязательно проводится определение коэффициента поглощения гамма-излучения защитным покрытием. По требованию заказчика для определения физико-технических показателей рентгенозащитных штукатурных покрытий проводят испытания контрольных образцов по методикам, утвержденным в соответствующей нормативной документации.

Заключение

На основе анализа механизмов взаимодействия фотонов различной энергии с веществом при прочих равных условиях (энергетический спектр излучения, толщина слоя, энергия возбуждения электронов) эффективность поглощения возрастает при увеличении плотности вещества защиты и соотношения z/A (z , A – порядковый номер и атомная масса химического элемента). Указанное целесообразно использовать при проектировании и конструировании состава защитного композитного материала.

Опыт разработки и применения радиационно-защитных строительных материалов показывает, что проектирование их состава производится на основе метода абсолютных объемов, то есть аддитивного сложения вкладов от каждого компонента. Основной вклад оказывает дисперсная фаза, которая может быть представлена как природными, так и техногенными веществами. Многообразие компонентов предполагает большое число вариантов радиационно-защитных материалов. Однако на практике количество таких материалов существенно меньше.

Для получения композиционных цементных вяжущих используются различные минеральные добавки как техногенного и природного происхождения, так и искусственно синтезированные. Минеральные добавки могут вводиться в количестве до 70 % от массы цементного клинкера. Выбор минеральных добавок проводится как по принципу доступности, так и требуемого химического состава (как правило, значительного содержания оксида кремния (пуццолановая активность) или других соединений, способных взаимодействовать с продуктами гидратации, с образованием новых соединений и уменьшения концентрации портландита). Отсюда очевидно, что указанным требованиям будет соответствовать значительное количество компонентов как природного, так и техногенного происхождения.

Современный этап развития нанотехнологии в строительном материаловедении заключается во введении первичных наноматериалов. Такие модификаторы в строительные материалы добавляют в виде коллоидных дисперсных систем.

Независимо от гипотезы влияния первичных наноматериалов на структурообразование строительных композитов для формирования их структуры с наноразмер-

ными параметрами необходимо использовать первичные наноматериалы с характерными размерами менее 100 нм, объемная доля которых должна быть близкой к 10 %. Уменьшение размеров применяемых первичных наноматериалов способствует существенному снижению их концентрации.

В настоящее время широко применяют углеродные наносистемы, введение которых в цементные композиты позволяет повысить их прочность до 40 %. Однако технологические трудности при диспергировании углеродных наносистем приводят к высокой вариативности показателей эксплуатационных свойств.

Применение коллоидных дисперсных систем является более энергоэффективной технологией наномодифицирования – снижаются затраты на синтез наночастиц, увеличивается их устойчивость в коллоидных растворах. При этом прочность цементного композита может быть повышена до 2,5 раз. Это указывает на целесообразность синтеза коллоидных дисперсных систем, в которых дисперсной фазой являются гидросиликаты различных металлов, в частности, бария (с учетом области применения композиционного вяжущего).

На основе системно-структурной методологии строительного материаловедения используется алгоритм синтеза наномодифицированных композиционных вяжущих, состоящих из портландцемента и гидросиликатов бария, а также рентгенозащитных строительных растворов на их основе. Алгоритм включает:

- декомпозицию системы критериев качества композиционного вяжущего и строительного раствора на его основе, обеспечивающих их функционирование в заданной области применения;
- установление управляющих рецептурных и технологических факторов, обеспечивающих регулирование структурообразование композиционного вяжущего и рентгенозащитного строительного раствора;
- определение влияния управляющих рецептурных и технологических факторов на параметры структуры и эксплуатационные свойства (показатели качества) как композиционного вяжущего, так и рентгенозащитного строительного раствора на его основе;
- определение диапазонов варьирования управляющих рецептурных и технологических факторов, обеспечивающих получение рентгенозащитного строи-

тельного раствора с повышенными показателями качества, посредством проведения многокритериальной оптимизации.

При применении наноразмерных гидросиликатов бария в качестве наномодификатора, значения структурно-энергетического коэффициента уменьшаются в ряду: $\text{BeCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{BaCl}_2$. Отсюда следует, что для получения стабильного наномодификатора целесообразно использовать барийсодержащие соединения.

Синтез наноразмерных гидросиликатов бария целесообразно осуществлять методом синтеза в разбавленных водных растворах. Такая технология синтеза позволяет получать системы с дисперсностью, в основном, от 20 до 30 нм и имеющие сравнительно более высокую концентрацию. Кроме того, использование водных систем предпочтительно для минеральных вяжущих. Синтез наноразмерных гидросиликатов бария из мономеров кремниевой кислоты и соединений бария целесообразно проводить при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} - 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Вид аниона оказывает влияние на размер синтезируемых гидросиликатов бария. Наиболее крупные частицы формируются при использовании $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (~ 50...55 нм), а мелкие – при использовании BaCO_3 (~ 30...35 нм). Показано, что применение $\text{Ba}(\text{OH})_2$ обеспечит большую концентрацию нанообъектов и безопасно для модифицирования цементного бетона железобетонных изделий.

Эффективными веществами, которые могут использоваться как в качестве микроразмерных добавок, так и дисперсных фаз являются сульфат, фосфат и гидросиликаты бария. Также целесообразно применение карбоната бария. Они отвечают требованиям по обеспечению радиационно-защитных свойств, обеспечивают долговечность эксплуатации материала, безопасность использования и доступность.

Приведена методика проектирования составов радиационно-защитного строительного раствора с минимальной общей пористостью и требуемой подвижностью растворной смеси.

Требуемая подвижность растворной смеси определяется по конусу Строй-ЦНИЛа и диаметру расплыва с плотностью выше 2200 кг/м³, минимальная общая пористость - на основании многокритериальной оптимизации состава по показателям технологических, физико-механических и эксплуатационных свойств.

Список использованных источников

1. Батурицкий, М.А. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом / М.А. Батурицкий, И.Я. Дубровская. – Минск : РИВШ, 2010. – 220 с.
2. Своллоу, А. Радиационная химия органических соединений / А. Своллоу. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 408 с.
3. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, А.И. Альбакасов. – М.: Издательство Пенза – Оренбург, 2010. – 364 с.
4. Баженов, Ю.М. Способы определения состава бетона различных видов : учебное пособие для вузов / Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1975. – 268 с.
5. Баженов, Ю.М. Технология бетона : учебник для студентов высших учебных заведений / Ю. М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2011. – 524 с.
6. Бибергаль, А.В. Защита от рентгеновских и гамма-лучей / А.В. Бибергаль, У.Я. Маргулис, Е.И. Воробьев. – М.: Медгиз, 1960. – 274 с.
7. Комаровский, А.Н. Строительные материалы для защиты от излучений ядерных реакторов и ускорителей / А.Н. Комаровский. – М.: Атомиздат, 1958. – 116 с.
8. Дубровский, В. Б. Радиационная стойкость строительных материалов : монография / В. Б. Дубровский. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
9. Егер, Т. Бетоны в технике защиты от излучений : монография / Т. Егер. – М.: Атомиздат, 1960. – 84 с.
10. Кузнецова, Т.В. Глиноземистый цемент : монография / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1989. – 524 с.
11. Рояк, С.М. Специальные цементы: монография / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1993. – 392 с.
12. Виноградов, Б.Н. Влияние заполнителей на структуру и свойства бетонов : монография / Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1986. – 249 с.

13. Гусев, Н.Г. Защита от гамма-излучения продуктов деления : монография / Н.Г. Гусев. – М.: Атомиздат, 1968. – 319 с.
14. Худяков, В.А. Разработка и исследование свойств модифицированных эпоксидных композитов для защиты от радиации : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Худяков Владислав Анатольевич. – Пенза, 1994. – 160 с.
15. Круглова, А.Н. Структура и свойства радиационно-защитных эпоксидных композитов на аппретированном наполнителе : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Круглова Альбина Николаевна. – Пенза, 2011. – 270 с.
16. Хоанг, Т. В. Разработка композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров с улучшенными свойствами : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Хоанг Тхе Ву. – М., 2009. – 18 с.
17. Баннов, А.Г. Влияние нановолокнистого углеродного наполнителя на электрофизические свойства и термоокислительную стабильность эпоксидной композитов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Баннов Александр Георгиевич. – М., 2012. – 18 с.
18. Гаврилов, М.А. Эпоксидные пресс-композиты на основе отходов производства с применением ультрадисперсных модификаторов / М.А. Гаврилов, В.А. Худяков, Н.Г. Лесова, Н.Н. Иванкина // Региональная архитектура и строительство. – 2009. – № 2. – С. 10-16.
19. Перекальский, О.Е. Строительные композиты на основе полибутадиеновых олигомеров для защиты от радиации : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.23.05 / Перекальский Олег Евгеньевич. – Воронеж , 2006. – 24 с.
20. Патент № 2266876 Полимербетонная смесь / Ю.М. Борисов, Д.В. Панфилов, В.А. Чмыхов, А.Э. Поликутин, О.Е. Перекальский, В.А. Говоров, А.В. Воронов, А.И. Хрячков, К.Н. Дудин, С.А. Пискунов; патентообладатель ГОУ ВПО Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; опубл. 27.12.2005.
21. Патент № 2138865 Рентгенозащитная композиция / Р.В. Кушникова, К.А. Капитанов, Г.Ф. Пряникова; патентообладатель Российский федеральный

ядерный центр «Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики»; опубл. 27.09.1999.

22. Патент № 2081463 Рентгенозащитный материал / В.И. Павленко, И.И. Кириак, А.Е. Курцев; патентообладатель В.И. Павленко, И.И. Кириак; опубл. 10.06.1997.

23. Патент № 94017973 Рентгенозащитный материал / В.И. Павленко, И.И. Кириак, А.Е. Курцев; патентообладатель В.И. Павленко, И.И. Кириак; опубл. 10.04.1996.

24. Xenolite. About Us [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.xenolitexray.com/about-us/>, свободный: дата обращения: 02.01.2014.

25. Mariam Al-Ma'adeed, N.J. Al-Thani Effect of Gamma Irradiation on the Microstructure and Morphology of Polyethylene Oxide and Polyvinyl Alcohol Blends / Mariam Al-Ma'adeed, N.J. Al-Thani // *Advanced Materials Research*. – 2009. – V. 83-86. – P. 524-529.

26. Патент № 93042129 Композиционный материал для рентгенозащитных экранов / Ю.П. Лосев, А.Л. Ганцевич, А.О. Хасеневич; патентообладатель Ю.П. Лосев, А.Л. Ганцевич, А.О. Хасеневич; опубл. 20.10.1996.

27. Nambiar, S., Osei, E. K. and Yeow, J. T. W. Polymer nanocomposite-based shielding against diagnostic X-rays / S. Nambiar, E. K. Osei, and J. T. W. Yeow // *Journal of Applied Polymer Science*. – Vol. 127. – P. 4940-4955.

28. Второв, Б.Б. Резорциновые композиты для защиты от радиации : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Второв Борис Борисович. – Пенза, 1998. – 201 с.

29. Тарасов, Д.Г. Радиационная стойкость фторопластового композита к ионизирующему излучению в условиях магнитосферных возмущений : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / Тарасов Дмитрий Геннадьевич. Белгород, 2012 – 147 с.

30. Патент № 2102352 Композиция для защиты от радиации / А.П. Прошин, Т.Т. Свечникова; патентообладатель Пензенский государственный архитектурно-строительный институт; опубл. 20.01.1998.

31. Кутайцева, О.Н. Радиационно-защитные полистирольные покрытия: дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Кутайцева Ольга Николаевна. – Пенза, 2001.– 163 с.

32. Патент № 2197024 Композиция для защиты от ионизирующих излучений / А.П. Прошин, А.А. Володин, Е.В. Королев; патентообладатель Пензенский государственный архитектурно-строительный институт; опубл. 20.01.2003.
33. Королев, Е.В. Глетглицериновые строительные материалы для защиты от радиации / Е.В. Королев, А.А. Бормотов, А.С. Иноземцев, С.С. Иноземцев // Строительные материалы. – 2009. – № 12. – С. 69–71.
34. Дубровский, В.Б., Строительство атомных электростанций / В.Б. Дубровский, П.А. Лавданский, И.А. Енговатов. – М.: Издательство Ассоциации строительных ВУЗов, 2010. – 368 с.
35. Воронов, Д.В. Радиационная стойкость защитного конструкционного композита на основе цементного вяжущего и железистого наполнителя : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / Воронов Денис Владимирович. – Белгород, 2009 –142 с.
36. Прошин, А.П. Строительные растворы для защиты от радиации / А.П. Прошин, Е.В. Королев, Н.А. Очкина, С.М. Саденко. – Пенза : Изд-во ПГАСА, 2002. – 202 с.
37. Патент № 2200718. Композиция для изготовления строительных изделий / Е.В. Королев, Н.А. Очкина, А.П. Прошин; патентообладатель Пензенский государственный архитектурно-строительный институт; опубл. 20.03.2003.
38. Патент № 2179160 Бетонная смесь / А.П. Прошин, Е.В. Королев, Н.А. Очкина, Н.А. Прошина; патентообладатель Пензенский государственный архитектурно-строительный институт; опубл. 10.02.2002.
39. Патент № 2176221 Композиция для изготовления строительных изделий / А.П. Прошин, С.М. Саденко, Н.А. Очкина; патентообладатель Пензенский государственный архитектурно-строительный институт; опубл. 27.11.2001.
40. Козлов, Н.А. Комплексный органоминеральный модификатор для быстротвердеющего и высокопрочного бетона: автореферат дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Козлов Николай Алексеевич. – Волгоград, 2012. – 22 с.
41. Гришина, А.Н. Структура и свойства радиационно-защитных жидкостекольных композиционных материалов повышенной плотности : дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Гришина Анна Николаевна. – Пенза, 2010. – 230 с.

42. Четвериков, Н.А. Низкотемпературный синтез конструкционных свинцово-силикатных материалов на основе тонкодисперсных стекольных суспензий : дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.11 / Четвериков Николай Анатольевич. – Белгород, 2010. – 147 с.
43. Патент № 2105363 Композиция для защиты от радиации / А.П. Прошин, В.Р. Гелашвили; патентообладатель Пензенский государственный архитектурно-строительный институт; опубл. 20.02.1998.
44. Гелашвили, В.Р. Пленочные материалы для защиты от радиации : дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Гелашвили Венера Рифатьевна. – Пенза, 1997 – 137 с.
45. Королев, Е.В. Серные композиционные материалы специального назначения : дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Королев Евгений Валерьевич. – Пенза, 2005. – 491 с.
46. Болтышев, С.А. Структура и свойства сверхтяжелых серных бетонов для защиты от радиации : дис... канд. техн. наук : 05.23.05 / Болтышев Сергей Алексеевич. – Пенза, 2003. – 196 с.
47. Евстифеева, И.Ю. Структура и свойства коррозионно-стойких серных композитов на аппретированном кварцевом наполнителе: дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Евстифеева Инна Юрьевна. – Пенза, 2007. – 255 с.
48. Королева, О.В. Структура и свойства радиационно-защитных серных бетонов вариативно-каркасной структуры : дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Королева Олеся Владимировна. – Пенза, 2007. – 256 с.
49. Киселев Д.Г. Комплексный способ управления структурой и свойствами серных радиационно-защитных строительных материалов / Д.Г. Киселев, Е.В. Королев, Н.А. Прошина, А.И. Альбакасов // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 1. – С. 4-10.
50. Самошин, А.П. Структура и свойства каркасных металлобетонов для защиты от радиации: дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Самошин Андрей Павлович – Пенза, 2008. – 188 с.

51. Горшенков, М.В. Высоконаполненные алюминиевые композиты, упрочненные борсодержащими частицами: структура и свойства : дисс. ... канд. техн. наук : 05.16.09 / Горшенков Михаил Владимирович. – Москва, 2013. – 200 с.
52. Соломатов, В.И. Метон – новый конструкционный материал / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов // Строительные материалы. – 1978. – №3. – С. 11.
53. Патент № 614069 Металлобетонная смесь / Ю.Б.Потапов, В.И. Соломатов, Г.А. Лаптев, Е.П. Романов; патентообладатель Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева опуб. 05.07.78.
54. A. Emran Ismail, A. Mode III Stress Intensity Factors of Surface Crack in Round Bars / A. Emran Ismail, Ahmad Kamal Ariffin, Shahrum Abdullah, Mariyam Jameelah Ghazali, Ruslizam Daud // Advanced Materials Research. – 2011, Advanced Materials Research. – Vol. 214. – P. 192-196.
55. Патент № 2467964 Шлакощелочное вяжущее для радиационно-защитных строительных материалов / Е.В. Королев, Р.В. Тарасов, А.С. Сомкин; патентообладатель ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» опубл. 27.11.2012.
56. Королев, Е.В. Выбор шлака для радиационно-защитных композитов на шлакощелочном вяжущем / Е.В. Королев, Р.В. Тарасов, А.С. Сомкин // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – № 2. – С. 30-35.
57. Королев, Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении / Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2013. – №6. – С. 60-64.
58. 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.
59. Гордина, А.Ф. Различия в формировании структуры гипсового вяжущего, модифицированного углеродными нанотрубками и известью / А.Ф. Гордина, Ю.В. Токарев, Г.И. Яковлев, Я. Керене, Э. Спудулис // Строительные материалы. – 2013. – №2. – С. 34-37.

60. 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.
61. Шайбадуллина, А.В. Отделочная фасадная композиция, модифицированная углеродными нанотрубками, для защиты от электромагнитных полей / А.В. Шайбадуллина, Г.И. Яковлев, В.С. Бурдин // Строительные материалы. – 2013. – №2. – С. 41-43.
62. Федорова, Г.Ф. Оценка полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК в качестве сурфактанта при диспергации углеродных нанотрубок / Г.Ф. Федорова, А.Е. Саввина, Г.И. Яковлев, И.С. Маева, С.А. Сеньков // Строительные материалы. – 2013. – №2. – С. 48-51.
63. Сватовская, Л.Б. Повышение качества неавтоклавного пенобетона добавками наноразмера / Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, Н.Н. Елисеева // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2011. – № 1. – С. 50-62.
64. Старчуков, Д.С. Разработка высокопрочного тяжелого бетона на основе зольсодержащей добавки гидроксида железа (III), отличающейся повышенным активизирующим и пластифицирующим эффектами действия / Д.С. Старчуков, Д.П. Мандрица, Ю.Ф. Вильчинский // Технологии бетонов. – 2013. – № 2 (79). – С. 10-11.
65. Патент № 2433099 Высокопрочный бетон / Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, И.В. Степанова, Н.В. Коробов, Д.С. Старчуков, П.В. Беляев, М.В. Чертков, А.Ю. Иванова; патентообладатель ФГОУ ВПО "Петербургский государственный университет путей сообщения" опубл. 10.11.2011.
66. Старчуков, Д.С. Разработка комплексной добавки на основе золя гидроксида железа, отличающейся повышенным активизирующим и пластифицирующим эффектами действия [Текст] / Д.С. Старчуков // Бетон и железобетон. – 2012. – № 3. – С. 11-12.
67. Матвеева, Е.Г. Повышение эффективности бетона добавкой нанодисперсного кремнезема : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Матвеева Елена Геннадьевна. – Белгород, 2011. – 196 с.

68. Логанина, В.И. Оптимизация состава композитов общестроительного назначения, модифицированных наноразмерными добавками / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Р.В. Тарасов, О.А. Давыдова // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 2. – С. 53-57.
69. Логанина, В.И. Исследования закономерностей влияния золя кремниевой кислоты на структуру и свойства диатомита / В.И. Логанина, О.А. Давыдова, Е.Е. Симонов // Строительные материалы. – 2011.– № 12. – С. 62-65.
70. Архинчеева, Н.В. Золи кремнекислоты – модификаторы цементного камня / Н.В. Архинчеева, Е.В. Гончигова, Е.В. Доржиева // Вестник ВСГУТУ. – 2012. – № 4 (39). – С. 75-79.
71. Гончигова, Е.В. Исследования свойств цементного камня, модифицированного золями / Е.В. Гончигова, Н.В. Архинчеева, З.М. Гончиков, Е.В. Доржиева // Сборник трудов международной научно-технической конференции «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов». – Пенза, 2011. – С. 44-48.
72. Иноземцев, А.С. Структура и свойства наномодифицированных высокопрочных легких бетонов : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Иноземцев Александр Сергеевич. – Москва, 2013. – 188 с.
73. Иноземцев, А.С. Структурообразование и свойства конструкционных высокопрочных легких бетонов с применением наномодифициатора BISNANO-ACTIVUS / А.С. Иноземцев, Е.В. королев // Строительные материалы. – 2014. – №1-2. – С. 33-37.
74. Ушеров-Маршак, А.В. Современный бетон и его технологии / А.В. Ушеров-Маршак // Бетон и железобетон. – 2009. – С. 20-25.
75. Ушеров-Маршак, А.В. Химические и минеральные добавки в бетон / А.В. Ушеров-Маршак. – Харьков: Колорит, 2005. – 280 с.
76. Вишневская, Я.Ю. Оптимизация условий твердения композиционных вяжущих в зависимости от генезиса кремнеземсодержащего компонента : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Вишневская Яна Юрьевна. – Белгород, 2011. – 160 с.

77. Бондаренко, А.И. Сухие строительные смеси для самовыравнивающихся полов на основе композиционного вяжущего : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Бондаренко Александра Игоревна. – Белгород, 2012. – 186 с.
78. Сулейманова, Л.А. Газобетон неавтоклавного твердения на композиционных вяжущих : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Сулейманова Людмила Александровна. – Белгород, 2013. – 39 с.
79. Глаголев, Е.С. Высокопрочный мелкозернистый бетон на композиционных вяжущих и техногенных песках для монолитного строительства : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Глаголев Евгений Сергеевич. – Белгород, 2010. – 20 с.
80. Ильинская, Г.Г. Сухие отделочные строительные смеси на композиционных вяжущих : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Ильинская Галина Геннадьевна. – Белгород, 2012. – 21 с.
81. Ракитченко, К.С. Фибробетон с использованием композиционных вяжущих и сырьевых ресурсов КМА для ремонта мостовых конструкций : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Ракитченко Константин Сергеевич. – Белгород, 2011. – 25 с.
82. Сайдумов, М.С. Отсевы дробления бетонного лома и горных пород для получения бетонных композитов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Сайдумов Магомед Саламувич. – Белгород, 2012. – 24 с.
83. Шейченко, М.С. Мелкоштучные изделия на основе композиционных вяжущих с использованием отходов Ковдорского месторождения : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Шейченко Михаил Сергеевич. – Белгород, 2011. – 20 с.
84. Тарасеева, Н.И. Структурообразование и твердение цементных материалов, модифицированных солевыми и шламовыми отходами предприятий энергетики : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Тарасеева Нелли Ивановна. – Пенза, 2005. – 22 с.
85. Медяник, Ю.В. Смешанное вяжущее с наполнителем из шлама водоподготовки для сухих штукатурных смесей : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Медяник Юлия Владиславовна. – Казань, 2003. – 18 с.

86. Кучеров, Д.Е. Композиционные вяжущие с минеральными добавками различного генезиса и бетоны на их основе : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Кучеров Дмитрий Евгеньевич. – Белгород, 2011. – 22 с.

87. Убонов, А.В. Эффективные бетоны с использованием смешанных вяжущих на основе вулканических шлаков Забайкалья : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Убонов Алексей Валерьевич. – Улан-Удэ, 2007. – 23 с.

88. Демьянова, В.С. Высококачественные бетоны для дорожных и аэродромных покрытий / В.С. Демьянова, В.И. Калашников, И.Е. Ильина, А.А. Краснощек // Строительные материалы. – 2006. – №7. – С. 34-35.

89. Жерновой, Ф.Е. Композиционные вяжущие с использованием перлита : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Жерновой Федор Евгеньевич. – Белгород, 2010. – 25 с.

90. Володин, В.М. Порошково-активированный высокопрочный песчаный бетон и фибробетон с низким удельным расходом цемента на единицу прочности : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Володин Владимир Михайлович. – Пенза, 2012. – 24 с.

91. Крылова, А.В. Эффективные модификаторы цементных систем на основе техногенных отходов / А.В. Крылова, Т.Ф. Ткаченко, В.Т. Перцев // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2012. – № 5. – С. 61-63.

92. Дудынов, С.В. Совершенствование структуры цементных систем экологически безвредными модификаторами / С.В. Дудынов, Д.Ю. Александров, В.В. Егоров, Е.А. Журавлёва, А.А. Кострюкова // Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе. – 2012. – Том 3. – С. 68-73.

93. Сулейманов, А.Г. Неавтоклавные газобетоны на композиционных вяжущих : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Сулейманов Абдулла Гасанович. – Белгород, 2010. – 20 с.

94. Калашников, В.И. Новые направления использования зол ТЭЦ в порошково-активированных бетонах нового поколения / В.И. Калашников, О.В. Тарака-

нов, Е.А. Белякова, М.Н. Мороз // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 3. – С. 22-27.

95. Корсун, В.И. Деформативные свойства мелкозернистых высокопрочных бетонов с органоминеральным модификатором на основе минеральных отходов промышленности Донбасса / В.И. Корсун, Н.М. Зайченко, А.С. Волков // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2008. – Том 4. – № 2. – С. 83-91.

96. Селяев, В.П. Многофункциональные модификаторы цементных композитов на основе минеральных добавок и поликарбонатных пластификаторов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, А.В. Балбалин // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2013. – № 31-2 (50). – С. 156-163.

97. Кирсанова, А.А. Комплексный модификатор с метаксаолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Т.М. Аргынбаев, З.В. Стафеева // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2013. – Том 13. – № 1. – С. 49-56.

98. Ткаченко, Т.Ф. Активированный отход на основе «отбеленной глины» - эффективный модификатор цементных систем / Т.Ф. Ткаченко, А.В. Крылова // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. – 2012. – № 1. – С. 118-121.

99. Тараканов, О.В. Противоморозные добавки на основе суперпластификаторов, минеральных и ускоряющих модификаторов / О.В. Тараканов, Е.А. Белякова, В.И. Горшков // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 1. – С. 53-58.

100. Сергеева, К.А. Сухие строительные смеси с применением композиционного известкового вяжущего для отделки и реставрации зданий и сооружений : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Сергеева Кристина Анатольевна. – Пенза, 2013. – 17 с.

101. Ярусова, С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Ярусова Софья Борисовна. – Владивосток, 2010. – 129 с.
102. Логанина, В.И. Применение синтезированных алюмосиликатов в рецептуре плиточного клея / В.И. Логанина, К.В. Жегера. // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 1. – С. 59-63.
103. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебное пособие / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2000. – 728 с.
104. Меледина, Л.А. Новые наполнители и промоторы адгезии для резин, полученные на основе синтетических слоистых силикатов : дисс. ... канд. хим. наук : 05.17.06 / Меледина Людмила Афанасьевна. – Москва, 2006. – 166 с.
105. Макридин, Н.И. О микроструктуре и синтезе прочности цементного камня с добавками ГСК / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2003. – № 8. – С. 37-42.
106. Макридин, Н.И. Особенности фазового состава гидросиликатов кальция в зависимости от вида суперпластификатора / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсякова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2009. – № 6. – С. 11-17.
107. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ / В.Н. Вернигорова. – Пенза: 2001.– 391 с.
108. Вернигорова, В. Н. Физико-химические основы материаловедения дисперсных строительных материалов Часть 2. Взаимодействие компонентов. Вода. Добавки. Наногидросиликаты кальция. Бетон. / В. Н. Вернигорова, С. М. Саденко. – Пенза : ПГУАС, 2011. – 229 с.
109. Прокофьева, Н.И. Физические эффекты нанотехнологий : учебное пособие / Н.И. Прокофьева, Л.А. Грибов. – Москва : Издательство МГСУ, 2013. – 100 с.
110. Королев, Е.В. Введение в нанотехнологию : курс лекций / Е.В. Королев, В.И. Логанина. – Пенза : ПГУАС, 2009. – 78 с.

111. Акатенков, Р.В. Влияние малых добавок функционализированных многослойных углеродных нанотрубок на кинетику отверждения и свойства эпоксидных композитов / Р.В. Акатенков, В.Н. Алексашин, И.В. Аношкин, В.А. Богатов, В.П. Грачев, С.В. Кондрашов, Э.Г. Раков // Сборник тезисов Rusnanotech'09. – М., 2009. – С. 302–303.
112. Du1, J-H. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites // J-H. Du1, J. Bai, H-M. Cheng // Express Polymer Letters. – 2007. – V. 1. – № 5. – P. 253–273.
113. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
114. Королев, Е.В. Модифицирование строительных материалов нанокремнеземными трубками и фуллеренами / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А.Береговой // Строительные материалы. Наука. – 2006. – № 9. – С. 76–79.
115. Баженов, Ю.М. Исследование наномодифицированного мелкозернистого бетона / Ю.М. Баженов, Н.П. Лукутцова, Е.Г. Матвеева // Вестник МГСУ. – 2010. – Том 2. – №4. – С. 415-420.
116. Мубаракшина, Л.Ф. Наномодификация карбамидоформальдегидных смол для производства строительных материалов / Л.Ф. Мубаракшина, В.Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова, В.М. Зарипова // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2010. – №2(14). – С. 239-244.
117. Халикова, Р.А. Оптимизация технологических параметров приготовления модифицированных органо-неорганических связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия / Р.А. Халикова, И.А. Старовойтова, А.И. Муртазина, Э.П. Хадеев // Известия Казанского архитектурно-строительного университета. – 2012. – №2. – С.207-213.
118. Сватовская, Л.Б. Нанодобавки из кремне- и железосодержащего (Ш) золя для тяжелого бетона на рядовых цементах / Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, И.В. Степанова, Д.С. Старчуков // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. –2010. – №5. – С. 61-68.

119. Сватовская, Л.Б. Повышение качества неавтоклавногo пенобетона добавками наноразмера / Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, Н.Н. Елисеева // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2011. – №1. – С. 50-62.

120. Королев, Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов / Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2014. – №6. – С. 31-34.

121. Королев, Е.В. Методика оценки экономической целесообразности внедрения нанотехнологии / Е.В. Королев, А.А. Чевычалов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2012. – №2. – С. 25-32.

122. Королев, Е.В. Техничко-экономическая эффективность и перспективные строительные материалы / Е.В. Королев // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №3. – С. 9-14.

123. Королев, Е.В. Некоторые аспекты формирования системы критериев оценки нанотехнологии / Е.В. Королев, А.А. Чевычалов // Сборник трудов по материалам международной молодежной конференции «Оценка рисков и безопасность в строительстве. Новое качество и надежность строительных материалов на основе высоких технологий». – М.: МГСУ, 2012. – С 336-341.

124. Старовойтова, И.А. Структурoобразование в органо-неорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок / И.А. Старовойтова, В.Г. Хозин, А.А. Корженко, Р.А. Халикова, Е.С. Зыкова // Строительные материалы. – 2014. – №1-2. – С. 12-20.

125. Яковлев, Г.И. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавногo 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.

126. 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. – Том 16. – №5. – С. 115-118.

127. Хузин, А.Ф. Цементные композиты с добавками многослойных углеродных нанотрубок : автореф. дис. ... кандю техню наук : 05.23.05 / Хузин Айрат Фаритович. – Казань, 2014. – 19 с.
128. Хрусталёв, Б.М. Дисперсии многослойных углеродных нанотрубок в строительном материаловедении / Б.М. Хрусталёв, С.Н. Леонович, Б.А. Якимович, Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, И.С. Полянских, И.А. Пудов, Д.Р. Хазеев, А.В. Шайбадуллина, А.Ф. Гордина, Мохамед Али Эль Саид, Я. Керене // Наука и техника. – 2014. – №1. – С. 44-52.
129. Хозин, В.Г. Наномодифицированные полимерные связующие для конструкционных композитов / В.Г. Хозин, И.А. Старовойтова, Н.В. Майсурадзе, Е.С. Зыкова, Р.А. Халикова, А.А. Корженко, В.В. Тринеева, Г.И. Яковлев // Строительные материалы. – 2013. – №2. – С. 4-10.
130. 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.
131. Яковлев, Г.И. Модификация ангидритовых композиций многослойными углеродными нанотрубками / Г.И.Яковлев, Г.Н. Первушин, И.С. Маева, А. Корженко, А.Ф. Бурьянов, Р. Мачюлайтис // Строительные материалы. – 2010. – № 7. – С. 25–27.
132. Wang, H. Hybrid Effect of Carbon Fiber on Piezoresistivity of Carbon Nanotube Cement-Based Composite / H. Wang, B.J. Zhang, X.Z. Liu, D.Z. Luo, S.B. Zhong // Advanced Materials Research. – 2010. – V. 143-144. – P. 639-643.
133. Jian, L.L. Effect of Compressive Strain on Electrical Resistivity of Carbon Nanotube Cement-Based Composites / Jian Lin Luo, Zhong Dong Duan, Tie Jun Zhao, Qiu Yi Li // Key Engineering Materials. – 2011. – V. 483. – P. 579-583.
134. Jin, T.L. Compressive Strength and Microstructure of Multi-Wall Carbon Nanotubes Reinforced Cement Composites / Jin Tao Liu, Dong Ming Yan, Shi Lang Xu // Advanced Materials Research. – 2012. – V. 450-451. – P. 594-599.

135. Luigi, C. Electrical Properties of Carbon Nanotubes Cement Composites for Monitoring Stress Conditions in Concrete Structures / Luigi Coppola, Alessandra Buoso, Fabio Corazza // Applied Mechanics and Materials. – 2011. – V. 82. – P. 118-123.

136. Wang, B.M. Research Progress on Carbon Nanotubes Reinforced Cement-Based Materials / Bao Ming Wang, Shuai Liu, Yu Han // Key Engineering Materials. – 2014. V. 629-630. – P. 487-493.

137. Li, Y.F. Smart Behavior of Carbon Nanotubes Cement-Based Composites / Yun Feng Li, Shu Li Hu, Quan Xiang Wang // Applied Mechanics and Materials. – 2014. V. 548-586. – P. 1742-1745.

138. Королев, Е.В. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами / Е.В. Королев, М.И. Кувшинова // Строительные материалы. – 2010. – №9. – С. 85-88.

139. Королев, Е.В. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов / Е.В. Королев, А.С. Иноземцев // Строительные материалы. – 2012. – №4. – С. 76-79.

140. Яковлев, Г.И. Устойчивость водных дисперсий многослойных углеродных нанотрубок / Г.И. Яковлев, А.И. Политаева, А.В. Шайбадуллина, А.Ф. Гордина, Т.А. Абалтусова, Г.Д. Федорова // Строительные материалы. – 2014. – №1-2. – С. 8-11.

141. Шапорев А.С. Фотокаталитическая активность нанодисперсного оксида цинка, синтезированного гидротермально-микроволновым методом / А.С. Шапорев, В.К. Иванов, В.А. Лебедев, Б.Р. Чурагулов Ю.Д. Третьяков // Доклады академии наук. – 2010 – Том 43. – № 1. – С. 70-72.

142. Патент № 2009142365 Способ получения тонкодисперсных гидросиликатов кальция / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ПГУАС. – опубл. 20.03.2012 г.

143. Макридин, Н.И. Структурообразование и конструкционная прочность цементных композитов : монография / Н.И. Макридин, Е.В. Королев, И.Н. Максимова. – Москва : МГСУ, 2013. – 152 с.

144. Малоугловой рентгеновский дифрактометр SAXSESS mC² [Электронный ресурс] <http://www.nocnt.ru/oborudovanie/laboratoriya-struktur-i-svoistv/230-saxsess-mc>: дата обращения: 02.10.2014.

145. Старчуков, Д.С. Проектирование составов высокопрочных бетонов с зольдодержащими добавками для сооружений ракетно-космических комплексов методами регрессионного анализа / Д.С. Старчуков, П.Н. Садов, В.В. Кожин // Труды Военно-космической академии им. А.Ф. Можайского. – 2012. – №636. – С. 19-29.

146. Давыдова, О.А. Известковые отделочные составы, модифицированные комплексной добавкой на основе золя кремниевой кислоты : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Давыдова Ольга Александровна. – Пенза, 2010. – 16 с.

147. Патент № 2478469 Способ изготовления изделий из неавтоклавногo пенобетона / Сватовская Л.Б, Сычева А.М., Елисеева Н.Н., Мартынова В.Д.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения». – опубл. 10.04.2013 г.

148. Патент № 2377207 Комплексная добавка / Сватовская Л.Б, Сычева А.М., Елисеева Н.Н., Мартынова В.Д.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения». – опубл. 27.12.2009 г.

149. Назаров, В.В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебное пособие для вузов / В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов, Н.А. Шабанова, А.Ф. Кривощепов, А.Ю. Колосов; под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.

150. Королев, Е.В. Синтез и исследование наноразмерной добавки для повышения устойчивости пен на синтетических пенообразователях для пенобетонов / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Строительные материалы – 2013 – №2 – С. 30-33.

151. Гришина, А.Н. Структурообразование и свойства композиции «жидкое стекло-хлорид бария» для изготовления радиационно-защитных строительных материалов / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2009. – №4. – С. 70-77.

152. Научно-образовательный центр «Наноматериалы и нанотехнологии» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nocnt.ru/oborudovanie>: дата обращения: 02.02.2014.
153. Тейлор, Дж. Введение в теорию ошибок / Дж. Тейлор. – М.: Мир, 1985. – 272 с.
154. Вознесенский, В.А. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков. – Киев: «Высшая школа», 1989. – 326 с.
155. Вознесенский, В.А. Оптимизация состава многокомпонентных добавок в композитах : брошюра / В.А. Вознесенский. – Киев: Общество «Знание» УССР, 1981. – 20 с.
156. Данилов, А.М. Строительные материалы как системы / А.М. Данилов, Е.В. Королев, И.А. Гарькина // Строительные материалы. – 2006. – №7. – С. 55-57.
157. Королев, Е.В. Методики и алгоритм синтеза радиационно-защитных материалов нового поколения : учебное пособие / Е.В. Королев, А.П. Самошин, В.А. Смирнов, О.В. Королева, А.Н. Гришина. – Пенза: ПГУАС, 2009. – 132 с.
158. Соколова, Ю.А. Методологические принципы создания радиационно-защитных каркасных бетонов : учебное пособие / Ю.А. Соколова, О.В. Королева, А.П. Самошин, Е.В. Королев. – М.: ГАСИС, 2006. – 54 с.
159. Королев, Е.В. Методологические принципы создания радиационно-защитных композиционных материалов на основе жидкого стекла / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Труды международного форума по проблемам науки, техники и образования. – М.: Академия наук о Земле, 2007. – С. 42-43.
160. Антонов, А.В. Системный анализ : учебник для студентов высших учебных заведений / А. В. Антонов. – М.: Высшая школа, 2004. – 454 с.
161. Дегтярев, Ю.И. Системный анализ и исследование операций / Ю.И. Дегтярев. – М.: Высшая школа, 1996. – 334 с.

162. Баженов, Ю.М. Системный анализ в строительном материаловедении : монография / Ю.М. Баженов, И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев. – Москва : МГСУ, 2012. – 432 с.
163. Соломатов, В. И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Материалы юбилейной конференции. – М.: МИИТ, 2001. – С. 56–66.
164. Соломатов, В.И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов // Материалы юбилейной конференции. – М.: МИИТ, 2001. – С. 41–56.
165. Юнг, В.Н. Введение в технологию цемента / В.Н. Юнг.– М.: Госстройиздат, 1938. – 297 с.
166. Гришина, А.Н. Выбор технологии радиационно-защитных материалов на основе силикатов или гидросиликатов тяжелых металлов / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Строительство: наука и образование. – 2011. – №2. – С. 3.
167. Шабанова, Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем : Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. – 328 с.
168. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
169. Гришина, А.Н. Эффективная наноразмерная добавка, повышающая устойчивость пен для пенобетонов / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Вестник МГСУ. – 2012. – №10. – С. 159-165.
170. Шаляпина, А.Я. Синтез и исследование свойств наночастиц на основе оксида цинка / А.Я. Шаляпина, Э.М. Хохлов, Л.А. Полякова, А.Ю. Соловьева // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2011. – Том 6. – №6. – С. 102-104.
171. Гришина, А.Н. Выбор технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2013. – Т.5. – №4. – С. 111-119.
172. 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.

173. Королев, Е.В. Основные принципы создания радиационно-защитных материалов. Определение эффективного химического состава / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2009. – №1(11). – С. 261-265.
174. Рамачандр, В.С. Добавки в бетон : справочное пособие / В.С. Рамачандр, Р.Ф. Фельдман, М. Коллепарди. – М.: Стройиздат, 1988.—575 с.
175. Эмсли, Дж. Элементы: справочник / Дж. Эмсли – М.: Мир,1993. – 156 с.
176. Прошин, А.П. Особо тяжелый высокопрочный бетон для защиты от радиации с использованием вторичных ресурсов : монография / А.П. Прошин, В.С. Демьянова, Д.В. Калашников. – Пенза : ПГУАС, 2004. – 139 с.
177. Дубровский, В. Б. Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений / В. Б. Дубровский, З. Аблевич. – М.: Стройиздат, 1983. – 240 с.
178. Комаровский, А.Н. Защитные свойства строительных материалов / А.Н. Комаровский. – М.: Атомиздат, 1971. – 238 с.
179. Иванов, К.В. Жидкофазный синтез ацетато-, оксалато- и гидроксотитанилов некоторых nS^2 металлов, физико-химические характеристики их термических превращений и электрореологические свойства : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Иванов Константин Викторович. – Иваново, 2011. – 18 с.
180. Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г.Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
181. Шишелова, Т.И. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах / Т.И. Шишелова, Т.В. Созинова, А.Н. Коновалова. – М.: Издательство «Академия Естествознания», 2010. – 88 с.
182. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
183. Карбонат бария [электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Карбонат бария](http://ru.wikipedia.org/wiki/Карбонат_бария), свободный. – (Дата обращения 02.10.2014).

184. Хлорид бария [электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Хлорид бария](http://ru.wikipedia.org/wiki/Хлорид_бария), свободный. – (Дата обращения 02.10.2014).

185. Королев, Е.В. Проблемы и перспективы нанотехнологии в строительстве / Е.В. Королев // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2011. № 2 (16). С. 200-208.

186. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов В.В., П.Д. Саркисов – М.: ИКЦ «Академия», 2006 – 309 с.

187. Баженов, Ю.М. Мелкозернистый бетон, модифицированный комплексной микродисперсной добавкой / Ю.М. Баженов, Н.П. Лукутцова, Е.Г. Карпиков // Вестник МГСУ. – 2013. – №2. – С. 94-100.

188. Баженов, Ю.М. Бетон: технологии будущего / Ю.М. Баженов // Строительство: новые технологии – новое оборудование. – 2009.– № 8. – С. 29.

189. Калашников, В.И. Бетоны нового поколения на основе сухих тонкозернисто-порошковых смесей / В.И. Калашников, О.В. Тараканов, Ю.С. Кузнецов, В.М. Володин, Е.А. Белякова // Инженерно-строительный журнал. –2012. – №8 – (34). – С. 47-53.

190. Калашников, В.И. Влияние вида супер- и гиперпластификаторов на реотехнологические свойства цементно-минеральных суспензий, порошковых бетонных смесей и прочностные свойства бетонов / В.И. Калашников, Е.В. Гуляева, Д.М. Валиев // Известия высших учебных заведений. Строительство. –2011. – №12. – С. 40-45.

191. Калашников, В.И. Влияние вида и дозировки суперпластификатора на реотехнологические свойства цементных суспензий, бетонных смесей и порошково-активированных бетонов / В.И. Калашников, Е.В. Гуляева // Цемент и его применение. – 2012. – №2. – С. 66-68.

192. Калашников, В.И. Применение водных суспензий природных пуццоланических добавок в производстве бетонов / В.И. Калашников, О.В. Тараканов, Р.Н. Москвин, М.Н. Мороз, Е.А. Белякова, В.С. Белякова, Р.И. Спиридонов // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – №1(17). – С. 103-107.

193. Волженский, А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.Н. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат. – 1971. – 317 с.
194. Артамонова, О.В. Исследование количественного состава наноразмерных систем $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, синтезированных золь - гель методом / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2011. – № 3-4. – С. 13-21.
195. Немец, О.Ф. Справочник по ядерной физике / О.Ф. Немец, Ю.В. Гофман. – Киев : Наукова думка, 1975. – 417 с.
196. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
197. СП 82-101-98 Приготовление и применение растворов строительных. – М.: Росстрой России, 1999.
198. Прошин, А. П. Строительные растворы для защиты от радиации : монография / А. П. Прошин, Е. В. Королев, Н. А. Очкина, С. М. Саденко. – Пенза: ПГА-СА, 2002. – 202 с.
199. Ребиндер, П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур : учебное пособие / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1966. – 347 с.
200. Полак, А.Ф. К теории прочности пористых тел / А.Ф. Полак, В.В. Бабков // Физико-химическая механика дисперсных структур. – М.: Наука, 1966. – С. 28-31.
201. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 506 с.
202. Леонтьев, А.А. Методическое руководство по выбору составов кладочных материалов на рудниках ГМК «Печенганикель» / А.А. Леонтьев, В.П. Конохов, И.И. Бессонов, Г.Ф. Юркевич. – Апатиты : КФАН СССР, 1987. – С. 55.
203. Береговой, В.А. Эффективные теплоизоляционные пенокерамобетоны / В.А. Береговой, Е.В. Королев, Ю.М. Баженов. – Москва: МГСУ, 2011. – 264 с.
204. Рыбьев, И. А. Строительное материаловедение : учебное пособие / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 2002. – 701 с.