

Оренбургский государственный университет

Россия, 460018, г.Оренбург,
пр.Победы, д.13,
тел./факс 8(3532) 72-37-01

Альбакасов Азамат Илькинович,
кандидат технических наук, доцент, декан
архитектурно-строительного факультета
E-mail: post@mail.osu.ru

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Россия, 440028, г. Пенза, ул. Титова, д. 28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77

Гарькина Ирина Александровна,
доктор технических наук, доцент кафедры
«Математика и математическое
моделирование».
E-mail: fmatem@pguas.ru

Данилов Александр Максимович,
доктор технических наук, профессор,
советник РААСН, зав. кафедрой
«Математика и математическое
моделирование»
E-mail: fmatem@pguas.ru

Московский государственный строительный университет

Россия, 129337, г.Москва,
Ярославское шоссе, д. 26,
тел./факс: +7 (495) 781-80-07

Королев Евгений Валерьевич,
доктор технических наук, профессор,
директор Научно-образовательного центра
«Нанотехнологии»
E-mail: korolev_ev@rambler.ru

Orenburg State University

Russia, 460018, Orenburg,
13, prospect Pobedy,
tel./ fax 8(3532) 72-37-01

Albakasov Azamat Ilkinovich,
Candidate of Sciences, Associate Professor,
Dean of the Faculty of Architecture
and Construction
E-mail: post@mail.osu.ru

Penza State University of Architecture and Construction

Russia, 440028, Penza, 28, Titov St.,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77

Garkina Irina Aleksandrovna,
Doctor of Sciences.
Associate Professor of the department
«Mathematics and Mathematical Modeling»
E-mail: fmatem@pguas.ru

Danilov Alexander Maksimovich,
Doctor of Sciences. Professor. Adviser of the
Russian Academy of Architectural and
Building Science. Head of the department
«Mathematics and Mathematical Modeling»
E-mail: fmatem@pguas.ru
Moscow State University of Civil Engineering

Russia, 129337, Moscow, 26,
Yaroslavskoe shosse,
tel./fax: +7 (495) 781-80-07

Korolev Evgeniy Valeryevich,
Doctor of Sciences, Professor,
Director of Research and Education Center
«Nanotechnology»
E-mail: korolev_ev@rambler.ru

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.И. Альбакасов, И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев

Приводятся результаты исследований по влиянию тонких (до 75 нм) слоев аппрета на процессы структурообразования и эксплуатационные свойства серных композиционных материалов. Осуществляется разработка составов, технологии изготовления и многокритериальной оптимизации структуры и свойств коррозионно-стойких серных композиционных материалов на аппретированном кварцевом наполнителе, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах. Указываются методологические принципы создания композиционных материалов с использованием системного подхода, модификаций метода ПАТТЕРН и Сатурн-технологии при компьютерном моделировании.

Ключевые слова: материалы специального назначения, управление качеством, системный подход.

MANAGEMENT OF NANOMODIFIED BUILDING MATERIALS STRUCTURE AND PROPERTIES

A.I. Albakasov, I.A. Garkina, A.M. Danilov, E.V. Korolev

The authors give research results of thin (up to 75 nm.) finishing layers influence on the sulphur composite materials structure formation and use. They are developing structures, technology of production and many criteria structure and properties optimization of corrosion resistant composite materials on finished quartz filler intended for use in aggressive environment. Methodological principles of making composite materials are defined using systematic attitude, modification of ПАТТЕРН method, Saturn-technology at computer modeling.

Keywords: special-purpose materials, quality control, system concept.

Процесс исследования материала как сложной системы представляет собой организованную в соответствии с технологией системного анализа последовательность многовариантных экспериментов (в том числе вычислительных), на каждом шаге которой для исследования и поиска приемлемых решений варьируются структура и значения параметров модели; производится оценка результатов и принимается решение о дальнейшем направлении исследования. С теоретической точки зрения необходимы автоматизированная интеллектуальная технология и системная среда машинного исследования материалов как систем. Фундаментальную роль играют алгоритмическое знание и методы доказательного программирования на основе регулярного применения логических уравнений в качестве основного формализма представления модели проблемной области – САТУРН-технология [1]. В известной мере САТУРН-технология можно рассматривать как модификацию метода ПАТТЕРН (успешно использовался при исследовании динамики и проектировании систем управления сложными объектами с системных позиций [2,3,4]).

Методологической основой построения математических моделей сложных систем здесь является *модульность структурных свойств* (сложная система представляется в виде совокупности взаимодействующих элементов). Алгоритмическое знание о математических моделях, методах и методиках исследования имеет сложную иерархическую модульную структуру. Используются три концептуально обособленных слоя: вычислительный, схемный и продукционный (примеры реализации в [2], [5]).

В соответствии с [1] в иерархии слоев понятия *продукционного слоя* (определяют технологию решения задач анализа и проектирования материала) раскрываются через понятия *схемного слоя* (система согласованных объектов, в качестве которых выступают операции и параметры для описания модульной структуры математической модели и алгоритмов ее исследования; схемные знания отражают весь интересующий исследователя набор понятий, необходимых для описания структурных особенностей и характеристик блоков математических моделей и методов их исследования), которые, в свою очередь, раскрываются через понятия *вычислительного слоя* (является основанием всей пирамиды знаний в виде библиотек, снабженных спецификациями, а также автономно транслируемых и отлаживаемых модулей подпрограмм).

При рассмотрении материалов как систем сложность подразумевается на модельном уровне (прежде всего составной характер математической модели). Это означает представление сложной модели в виде взаимодействующих подсистем, модулей и элементов и связей между ними. Важно указать наиболее часто используемые на практике алгоритмические модели, когда описывающие сложные системы уравнений оформляются в виде множества взаимосвязанных процедур, а организованный на этой основе вычислительный процесс в определенном смысле позволяет описать поведение моделируемой системы. При компьютерном моделировании база алгоритмических знаний определяется как совокупность понятий «модель – метод – методика».

Рассмотрим приложение указанного подхода к *разработке наномодифицированных коррозионно-стойких серных строительных материалов*. При управлении структурой и свойствами предполагается их представление в виде *совокупности модулей, каждый из которых описывает выделенное свойство материала* (плотность, пористость, сопротивление удару и истиранию, стойкость в агрессивных средах, водо-

стойкость, морозостойкость, атмосферостойкость, термостойкость, адгезионная стойкость и др.).

Прежде всего отметим, что для получения химически стойкого композита целесообразно использовать компоненты, устойчивые в эксплуатационных средах. Высокой стойкостью должны обладать не только основные ингредиенты (наполнители и вяжущее), но и химические соединения, образующиеся на границе раздела фаз. Распространенные соединения, входящие в состав минералов, по отношению к сере являются химически активными, что во многих случаях приводит к образованию растворимых веществ, снижающих показатели эксплуатационных свойств.

Почти *универсальной стойкостью* к действию различных кислот и солей обладает кварцевый наполнитель, который в измельченном состоянии является химически активным по отношению к сере (образуется растворимый в воде дисульфид кремния). В технологии стекло- и углепластиков широко применяется для повышения эксплуатационных свойств способ аппретирования; аналогичный способ разрабатывается и для серных композитов. Предполагается, что *формирование на границе раздела фаз «серное вяжущее – дисперсная фаза (кварцевый порошок)» наноразмерного слоя модификатора, образующегося в результате физико-химических превращений прекурсора в процессе получения материала, позволит предотвратить образование водорастворимых сульфидов кремния и существенно повысить показатели эксплуатационных свойств, включая долговечность материала.*

Что касается *традиционных химически стойких композитов*, то по ГОСТ 25246-82** бетоны оцениваются коэффициентом K_{xc} химической стойкости: $K_{xc} \geq 0,8$ – высокостойкие, $0,5 \leq K_{xc} < 0,8$ – стойкие, $0,3 \leq K_{xc} < 0,5$ – относительно стойкие, $K_{xc} < 0,3$ – нестойкие; по виду вяжущего они подразделяются на фурановые (смолы ФАМ, ФА), полиэфирные (смола ПН-1), фураново-эпоксидные (смола ФАЭД-20), карбамидные (смола КФ-Ж), акриловые (мономер ММА) и жидкостекольные (жидкое натриевое или калиевое стекло).

Многолетняя практика использования традиционных химически стойких бетонов показала, что они не обладают универсальной стойкостью. Область их применения, как правило, определяется индивидуальными свойствами вяжущего вещества; для обеспечения направленного структурообразования, повышения физико-механических и эксплуатационных свойств композитов вводятся дисперсные фазы.

На практике используются и другие *органические и неорганические вяжущие*: каучуки, сера, глётглицериновый цемент и др.; заполнители – как плотные, так и пористые. При применении *минеральных вяжущих* часто используются жидкое стекло и различные виды цементов.

Под воздействием агрессивных растворов и газов бетон на основе портландцемента подвергается коррозии (разрушается как в кислых, так и в щелочных средах). Некоторые направления повышения долговечности бетонов приводятся на рис. 1.

Механизм разрушения цементного камня состоит в постепенном взаимодействии портландита и силикатов кальция с агрессивной средой с удалением соединений кальция в результате их вымывания из тела бетона или образования труднорастворимых соединений, приводящих к возрастанию внутреннего напряжённого состояния.

Для повышения химической стойкости используются шлакопортландцементы, пуццолановые, сульфатостойкие цементы и др.

Для увеличения *плотности структуры* цементного камня применяют упрочняющие, кольматирующие и пластифицирующие добавки (повышаются водонепроницаемость, химическая стойкость, морозостойкость бетонов и растворов). В частности, введение пластифицирующей добавки, модифицированной азотной кислотой (лигносульфанат), приводит к улучшению поровой структуры бетона, росту его прочности и химической стойкости.

Для *повышения долговечности* бетона используются ингибиторы коррозии и кремнийорганические соединения: силиконаты натрия (жидкости) – ГКЖ-10, ГКЖ-11, порошки – ГКП-10, ГКП-11.



Рис. 1. Способы повышения химической стойкости портландцементного камня

Основные технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства серных композиционных материалов зависят от различных рецептурно-технологических факторов. Особое место среди них занимают *подвижность* и *удобоукладываемость* смеси. Так, технологические свойства смесей на основе серного вяжущего можно регулировать, изменяя вид и количество модифицирующей добавки, вид и дисперсность наполнителя, степень наполнения материала, температуру компонентов при их совмещении, способ и условия изготовления композита; существенное влияние на подвижность серных мастик оказывают физико-химические взаимодействия, происходящие на границе раздела фаз «сера – наполнитель» [6]. При постоянной толщине h вяжущего наполнителя $S_{уд}$ приводит к снижению энергии E_{Σ} , затрачиваемой на перемещение частиц, и, следовательно, к уменьшению предельного напряжения сдвига τ :

$$E_{\Sigma} = A \cdot \left(1 + \frac{h}{d_f}\right)^{-1} = A \cdot \sqrt[3]{\frac{v_f}{\eta}}, \quad \tau = a \cdot \left(\frac{h}{d_f}\right)^{-b} = ae^{bv_f},$$

где $\frac{h}{d_f} = \sqrt[3]{\frac{\eta}{v_f}} - 1$ определяет степень наполнения материала; η – предельная плотность упаковки частиц наполнителя (для монодисперсного наполнителя $\eta=0,74$); v_f – объёмная степень наполнения; A – константа; a, b – эмпирические коэффициенты.

Серные мастики являются типичными дисперсными системами, полученными на основе маловязкой дисперсионной среды и тонкомолотых дисперсных фаз. *Эволюция таких систем* определяется взаимодействиями между структурообразующими элементами, в результате которых могут образовываться флокулы, оказывающие значительное влияние на реологические свойства смеси и эксплуатационные свойства композиционных материалов. Одним из условий, определяющих возможность *флокулообразования (коагуляцию)*, является смачиваемость поверхности наполнителя вяжущим; результаты машинного моделирования процессов флокулообразования в серных мастиках, изготовленных на лиофильных и лиофобных дисперсных фазах, подробно рассматриваются в [7].

Формирование структуры и свойств серных композитов определяется однородностью распределения частиц дисперсной фазы и физико-химическими взаимодей-

ствиями на границе раздела фаз (прежде всего интенсивность указанных взаимодействий; незавершенность процессов поверхностного физико-химического взаимодействия приводит к образованию развитой поровой структуры с невысокой прочностью).

Введение модифицирующих добавок снижает интенсивность протекания химических реакций на границе раздела фаз и способствует формированию плотной мелкокристаллической структуры.

В связи с большими методологическими и техническими проблемами *экспериментальное определение внутренних напряжений* в серных материалах практически невозможно (в частности, датчиками, введенными в расплавленную смесь, фиксируются только их локальные изменения).

Оптимизация рецептурно-технологических параметров в соответствии с [8] осуществлялась в области наполнения $v_f \in (0,35...0,4)$ и дисперсности наполнителя $S_{уд} > 125...150 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Средняя плотность и пористость серных композитов определяется видом, количеством и удельной поверхностью наполнителя; видом и концентрацией модификаторов; процессами на границе раздела фаз; технологией изготовления и уплотнения. Наибольшее повышение средней плотности наблюдается при введении наполнителя с высокой собственной плотностью (при увеличении степени наполнения на $\Delta v_f = 0,1$ прирост средней плотности мастик на оксиде свинца составляет $\sim 350 \text{ кг/м}^3$; мастик на барите – 206 кг/м^3). *Зависимости пористости* серных мастик от степени наполнения соответственно для *инертных* и *химически активных* наполнителей аппроксимируются в виде:

$$\Pi = a + bv_f + cv_f^2, \quad \Pi = \frac{a + bv_f}{1 + cv_f + dv_f^2},$$

a, b, c, d – эмпирические коэффициенты.

Прочность серного бетона аппроксимируется функцией

$$R_6 = A R_{см} (v_{см} \pm B),$$

где $R_{см}$ – прочность серной мастики; $v_{см}$ – объёмная доля серной мастики в бетоне; A (характеризует вид и качество вводимого заполнителя) и B («структурный» коэффициент, характеризует изменение пористости бетона при введении в его состав заполнителей) – эмпирические коэффициенты. Для *армированных* (волокнами) материалов *ударная прочность* описывается функцией

$$R_{уд} = R_{\max} - ae^{-b\mu},$$

где R_{\max} – максимальная ударная прочность; μ – коэффициент армирования (% от массы серы); a, b – эмпирические коэффициенты.

Стойкость серных композитов в воде зависит от глубины ее проникновения в структуру материала. Гидрофобность серы приводит к медленному процессу водопоглощения, определяемому функцией вида

$$W_m = a \cdot (1 - e^{-b\tau}),$$

где a, b – эмпирические коэффициенты; b характеризует скорость сорбции воды материалом. Регулирование водостойкости в небольших пределах возможно введением модифицирующих добавок (введение парафина и стеариновой кислоты в серные мастики приводит к повышению водостойкости; добавление керосина, барита и тиокола снижает этот показатель).

Морозостойкость серных композитов в основном определяется структурой серного вяжущего (формирование мелкокристаллической структуры серы приводит к увеличению устойчивости материала к воздействиям отрицательных температур). С

повышением температуры прочность серных композитов уменьшается; *стойкость при циклическом изменении* определяется моделью термостойкости вида

$$k_T = (a + bN)^c,$$

где N – количество циклов; a, b, c – эмпирические коэффициенты.

Прогнозирование химической стойкости серных композитов проводят посредством анализа кинетических и энергетических параметров процесса деструкции материала:

$$k_d = \frac{b}{c} F_0^{-c}; \quad \Delta S = R \ln(F_0^{-1-c}); \quad B_E = RT_3 \ln\left(\frac{b}{c} F_0^{-2c-1}\right); \quad U = RT_3 \ln\left(\frac{c}{b} F_0^c\right),$$

где ΔS – удельное количество энергии, поглощенной материалом; B_E – энергетический показатель процесса деструкции; k_d – константа, характеризующая динамику и интенсивность протекания структурообразующих процессов; U – энергия активации процесса деструкции; a, b, c – эмпирические коэффициенты; T_3 – температура среды.

Способность материала сопротивляться внешним воздействиям определяется коэффициентом:

$$k_E = \frac{U}{|\Delta S|}.$$

Материал, обладающий высокой стойкостью, соответствует условиям: $k_E = \max$ и $|\Delta S| = \min$.

При изучении формирования физико-механических характеристик рассматриваемых материалов широко использовалась приведенная в [2] методика.

Модульная структура серных композитов определялась на основе их *когнитивного моделирования*. В частности, *декомпозиция интенсивных свойств* коррозионно-стойких серных композитов на аппретированном кварцевом наполнителе проводилась в соответствии с рис.2.

Многокритериальная оптимизация осуществлялась в соответствии с [10].

Результаты многокритериальной оптимизации приводятся в таблице.

Основные свойства разработанного коррозионно-стойкого серного композита на аппретированном кварцевом наполнителе

Наименование показателя	Значение показателя
Предельное напряжение сдвига расплава, Па	66
Средняя плотность, кг/м ³	2200
Пористость, %	4,15
Предел прочности при изгибе, МПа	16,3
Предел прочности при сжатии, МПа	51,3
Коэффициент трещиностойкости	0,32
Модуль упругости, МПа	18800
Модуль деформации, МПа	3710
Коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м ^{0,5}	0,56
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	1,12
Водопоглощение по массе, %	0,25
Коэффициент диффузии, м ² /с	0,95·10 ⁻¹²

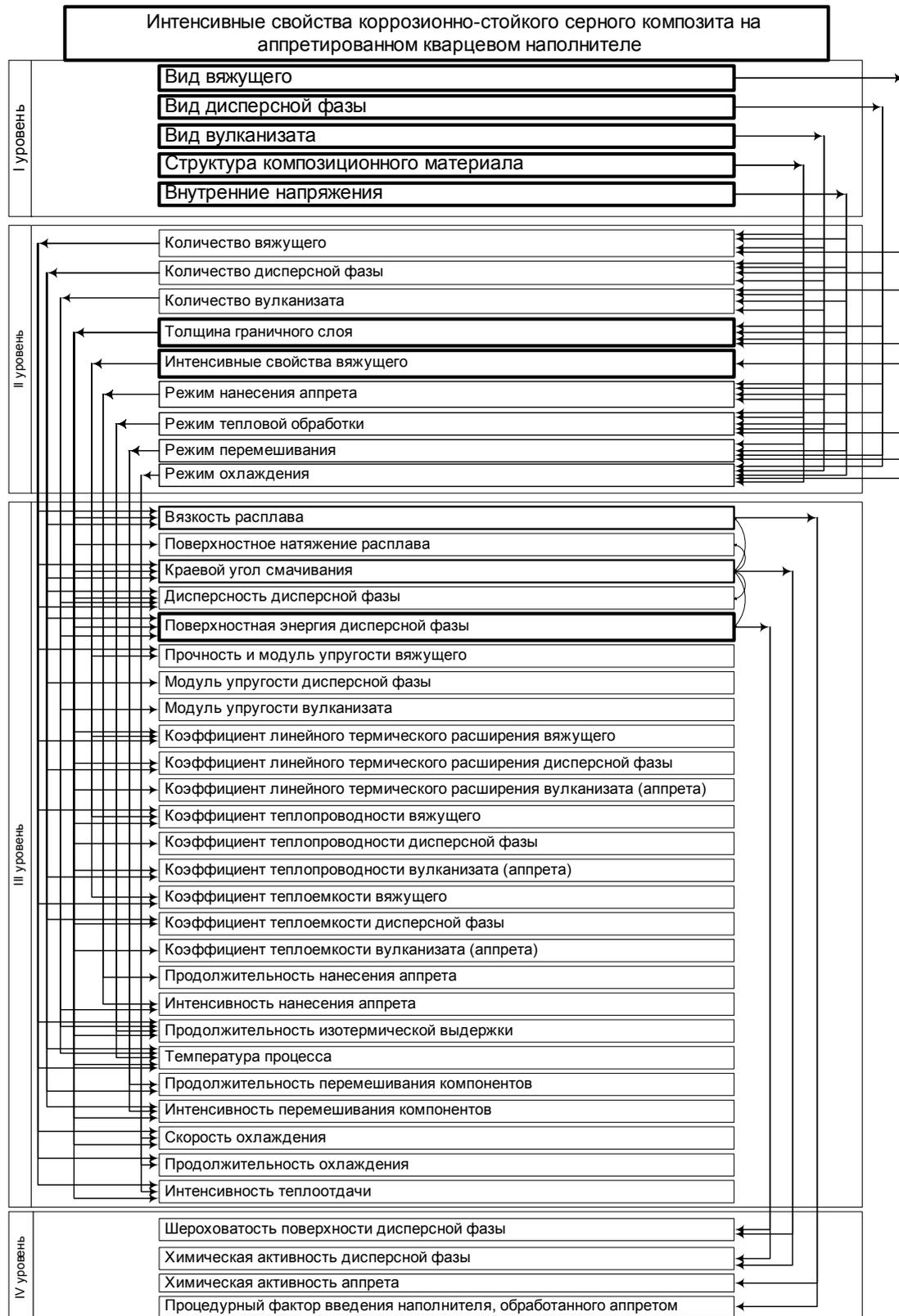


Рис.2. Декомпозиция интенсивных свойств коррозионно-стойких серных композитов на аппретированном кварцевом наполнителе

Заключение

1. Представлены методологические принципы создания коррозионно-стойких серных композитов на химически активных (по отношению к расплаву серы) наполнителях.

2. Для повышения эксплуатационных свойств композитов предлагается проводить модифицирование поверхности наполнителя прекурсорами, претерпевающими в процессе изготовления материала физико-химические преобразования и образующими наноразмерный слой модификатора, обеспечивающий снижение внутренних напряжений, а также предотвращающий химическое взаимодействие на границе «сера – наполнитель».

3. Показана высокая эффективность наномодифицирования границы раздела фаз «сера – наполнитель». При толщине слоя аппрета 45...75 нм достигается увеличение физико-механических и эксплуатационных свойств соответственно до 50 и 30 %.

Список литературы

1. Васильев, С.Н. Интеллектуальный подход к автоматизации моделирования сложных управляемых систем [Текст] / С.Н.Васильев, Г.А.Опарин, А.Г.Феоктистов // Тр. Междунар. конф. RDAMM-2001. – Новосибирск, 2001. Т. 6. Ч.2. Спец. вып. – С.159–168.
2. Гарькина, И.А. Строительные материалы как системы [Текст] / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2006. – № 7. – С.55–58.
3. Данилов, А.М. Динамика и управление внеатмосферными астрономическими обсерваториями [Текст] / А.М. Данилов, Л.З. Дулькин, А.С. Земляков, В.М. Матросов, В.А. Стрежнев // Управление в пространстве. – М.: Наука, 1976. Т.1.– С.153–171.
4. Гарькина, И.А. Системный подход к разработке материалов: модификация метода ПАТТЕРН [Текст] / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев // Вестн. МГСУ. – 2011. – № 2, Т.2. – С.400–405.
5. Гарькина, И.А. Когнитивное моделирование сложных слабоструктурированных систем: пример реализации [Текст] / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев // Региональная архитектура и строительство. – 2008. – №2(5). – С.16–21.
6. Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные строительные материалы / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев, И.Ю. Евстифеева, О.Г. Васильева. – М.: Изд-во РГАУ-МСХА им. К.А.Тимирязева, 2008. – 167 с.
7. Гарькина, И.А. Флокуляция в дисперсных системах [Текст] / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, В.А. Смирнов // Системы управления и информационные технологии. – 2008. – № 2,3(32). – С.344–347.
8. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2004. – 464 с.
9. Альбакасов, А.И. Дисперсные фазы для серных композитов специального назначения [Текст] / А.И. Альбакасов, И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – №2(11).
10. Скачков, Ю.П. Модификация метода ПАТТЕРН к решению архитектурно-строительных задач [Текст] / Ю.П. Скачков, А.М. Данилов, И.А. Гарькина // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – №1(10). – С.4–9.

References

1. Vasiljev, S.N. Intellect attitude to automatization of complicated guided systems modeling [Text] / S.N. Vasiljev, G.A.Oparin, A.G.Feoktistov // International conference RDAMM-2001. Novosibirsk, 2001. V. 6, Part 2. – P. 159–168.
2. Garkina, I.A. Building materials as systems [Text] / Garkina I.A., Danilov A.M., Koroliyov Y.V. // Building materials. – 2006. – N 7. – P. 55–58.

3. Danilov, A.M. Dynamics and management of extra atmospheric astronomic observatories [Text] / A.M. Danilov, L.Z. Dulkan, A.S. Zemljakov, V.M. Matrosov, V.A. Strezhnev // Management in space. – M.: Nauka, 1976. V.1. – P. 153–171.
4. Garkina, I.A. Systematic approach to materials development: modification of ПАТТЕPH method [Text] / I.A. Garkina, A.M. Danilov, Y.V. Koroliov // Vestnik MSBU. – 2011. – N 2, V. 2. – P. 400–405.
5. Garkina, I.A. Cognitive modeling of complicated poorstructural systems: example of realization [Text] / I.A. Garkina, A.M. Danilov, Y.V. Koroliov // Regional Architecture and Construction. – 2008. – N 2 (5). – P. 16–21.
6. Nanomodified corrosion-resistant sulphur building materials / Y.M. Bazhenov, Y.V.Koroliev, I.Y. Evsifeyeva, O.G.Vasilieva. – M.: ПГАУ-МЦХА, 2008. – 167 p.
7. Garkina, I.A. Flocculation in disperse systems [Text] / I.A. Garkina, A.M. Danilov, V.A. Smirnov // Management Systems and Information Technology. – 2008. – № 2,3(32). – P.344–347.
8. Koroliov, Y.V. Radiation-protective and corrosion-resistant sulfur construction materials [Text] / Y.V. Koroliov, A.P. Proshin, Yu.M. Bazhenov, Yu.A. Sokolova. – M.: Paleotip, 2004. – 464 p.
9. Al'bakasov, A.I. Disperse fillers for sulfur composites of spetial-purpose [Text] / A.I. Al'bakasov, I.A. Garkina, A.M. Danilov, Y.V. Koroliov // Regional Architecture and Construction. – 2011. – № 1 (10).
10. Skachkov, Y. P. Variation of the PATTERN method in context of architectural and constructional problems [Text] / Y. P. Skachkov, A.M. Danilov, I.A. Garkina // Regional Architecture and Construction. – 2010. – № 2 (9). – P. 4–9.