Новые композиционные нейтронно-поглощающие материалы для контейнеров сухого хранения отходов ядерного топлива строящихся атомных электростанций

К.т.н., профессор А.Н. Пономарев*,

ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет; д.т.н., заместитель генерального конструктора—главный конструктор В.Д. Гуськов; к.ф.-м.н., заместитель начальника отдела В.В. Восударственный политехнический университет;

ОАО «КБСМ»;

ведущий инженер-технолог И.В. Агеев; старший инженер-технолог Л.А. Кеменов, ЗАО «НТЦ ПН»

руководитель проекта А.В. Романов; д.т.н., профессор, советник при ректорате И.Р. Шегельман, ФГБОУ ВПО Петрозаводский государственный университет

Ключевые слова: пожаробезопасность; температуростойкость; нейтронно-поглощающие материалы; радиационная стойкость; Астралены; модифицированные гиперпластификаторы; самоуплотняющиеся композиции

Обеспечение эффективной и надежной защиты персонала ядерно-физических установок и населения при длительном хранении отходов ядерного топлива (ОЯТ) в специализированных «сухих» транспортных контейнерах высокой емкости связано с необходимостью решения задачи создания твердых, пожаробезопасных и температуростойких нейтронно-поглощающих материалов, учитывая их ограниченность по весу.

Существующий опыт в реализации близких задач [1-6] показывает отсутствие готовых оптимальных решений. Для облегчения анализа уже существующих и разрабатываемых направлений в рассматриваемой области и поиска инструментов для решения поставленной задачи в таблице 1 представлены сопоставительные характеристики ряда известных нейтронно-защитных материалов.

Вид нейтронно- поглощающего материала	Плот- ность, г/см ³	Предельная температура эксплуатации, °C	Класс горючести	Самоуплот- няемость в полостях	Предельное содержание водорода, г/см ³	Ориентиро- вочная стоимость, руб/л
ПЭНД [1]	0,96	132	Г3	нет	0,137	45
ПДМС [2]	1,35	250	Γ1	да	0,06	400
Сополимеры ПП [3]	0,93	170	Г3	нет	0,132	80
Тяжелые бетоны [4,5]	2,7-4,6	550	ΗΓ	нет	0,01	28
ЭНВП [6,7]	1,27	230	Γ2	да	0,065	340

Таблица 1. Сопоставительные характеристики нейтронно-защитных материалов

ПЭНД – полиэтилен высокого давления, **ПДМС** – полидиметилсилоксан, **ПП** – полипропилен, **ЭНВП** – эпоксиноволачные полимеры

Почти идеальным материалом нейтронной защиты являлся бы ПЭНД – полиэтилен, получаемый по технологии полимеризации этилена при низком давлении (содержание водорода – $13.7\,$ г/см³), однако он горюч и начинает плавиться уже при температуре $124-132^{\circ}C$ [1]. При облучении ПЭНД дозами более $0.8\,$ х $10^3\,$ Гр полиэтилен становится объемно-сетчатым и температура его плавления повышается до $155-160^{\circ}C[8]$, однако при увеличении значений поглощенной дозы он охрупчивается и температура плавления опять снижается.

Механически прочными, содержащими достаточно большое количество водорода, радиационно- и температуростойкими полимерами являются эпоксиноволачные композиции (ЭНВП), однако их свойства серьезно зависят от способа их полимеризации [6,7]. Развитие технологии синтеза новых полимеров, в особенности элементоорганических, привело к созданию материалов с очень высокой температурной стабильностью — свыше 500°С (полидиметил-силоксаны-ПДМС, фторированные силоксановые каучуки, бензимидазолы [2] и т.д.), но все эти

материалы остаются горючими и содержат существенно меньшее относительное количество водорода, чем полиэтилен. Следует отметить, что у полиэтилена присутствует еще один недостаток – трудность заполнения полостей сложной формы (поскольку расплав этого полимера имеет высокую вязкость), что, в свою очередь, послужило причиной развития технологии литья под давлением, успешно освоенной при изготовлении малогабаритных деталей.

Все композиции на основе полимерных связующих объединяет еще один существенный недостаток – их низкая эксплуатационная и радиационная стойкость [8,9]. Основными причинами старения полимеров и полимерных матриц в композиционных материалах являются термоокислительная, фотоокислительная и радиационно-окислительная деструкции. И если влияние фотоокислительной деструкции полимерных компонентов в объеме композиционных материалов может быть и не слишком велико, то тепловые флуктуации и результаты воздействия потоков ионизирующего излучения исключить невозможно. Вследствие этого запускается довольно простой механизм — молекулы полимера переходят в возбужденное состояние и имеют после незначительного времени существования в этом состоянии (не более 10^{-6} с) три перспективы:

- прямая диссоциация, или термоокислительная деструкция в присутствии кислорода (в результате – разрывы полимерной цепи, изменение молекулярно-весового распределения и потеря физико-механических характеристик);
- люминесценция;
- переход энергии возбуждения в тепловое движение электронов, не привязанных жестко к фиксированным энергетическим уровням.

Деструкция основной цепи — это и есть старение полимеров через «размытие» молекулярно-весового распределения, люминесценция чаще всего запрещена по квантовомеханическим причинам. Остается наилучший выход — переход энергии возбуждения в тепловую энергию свободных электронов. Но для этого в полимерных средах необходимо наличие объектов, на которых возможно рассеяние этой «лишней» энергии. В металлах эту задачу выполняют электроны свободной зоны. Но полимеры — чаще всего диэлектрики. Таким образом, возникает задача введения в объем полимера неких дополнительных веществ, которые располагают «излишними» свободными или полусвязанными электронами. Такую роль при производстве практически всех крупнотоннажных пластиков играют специальные стабилизаторы, преимущественно на основе различных фосфороароматических соединений. Однако их количество (а значит, и эффективность этого метода) ограничено и по технологичности введения и по их цене, поэтому ресурсные показатели большинства полимерных материалов не превышают 8-10 лет в нормальных условиях при мощностях поглощенной дозы, не превышающих 10-4 Гр/с.

В составе ядерно-физических установок, особенно в непосредственной близости от поверхности тепловыделяющих элементов, радиационная нагрузка имеет на порядки большие значения, что требует гораздо более эффективных методов стабилизации полимерной составляющей используемых композиционных материалов. Таким средством, как нам представляется, могут эффективно служить крупные полиэдральные каркасные углеродные кластеры фуллероидной природы (так называемые Астралены [10,11]). Они состоят из большого числа пентагонов и гексагонов, обладающих смешанной гибридизацией π -электронов [12,13] и, соответственно, мощным облаком необходимых слабо связанных частиц, на которых диссипируется энергия возбуждения молекул окружающей среды.

Следует обратить внимание еще на одну особенность Астраленов — они имеют тороподобную форму [14], и поскольку удельная поверхность тора по отношению к его объему больше, чем у сферических частиц, то эффективность поверхностного взаимодействия тороподобных частиц с окружающей средой также будет повышенной. Такие добавки должны проявлять чрезвычайно эффективные протекторные свойства, и экспериментальные результаты сравнительной оценки эффективности стабилизации полимеров в условиях высокой радиационной нагрузки это подтверждают (см. рис.1).Таким образом, появляется перспективная возможность использования полимерных компонентов в составе нейтронно-защитных композиций для эксплуатации в условиях высоких радиационных нагрузок. Однако, как показали выполненные термогравиметрические исследования, количественные показатели доли полимерных компонентов в составе таких композиций не должны превышать 12% масс, исходя из безусловного требования негорючести композита в целом.

Из вышеизложенного следует, что основная часть нейтронно-защитных композиционных материалов должна быть основана на использовании гидратированных минеральных вяжущих, оптимально наполненных рассеивающими и нейтронно-поглощающими компонентами [15].

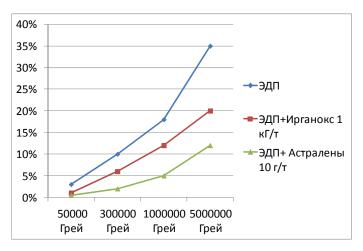


Рисунок 1. Сравнительная эффективность стабилизации эпоксидиановых полимеров стандартным фосфороароматическим радиопротектором и Астраленами с концентрацией, уменьшенной в 100 раз. По оси ординат отложен процентный уровень деградации прочности на сжатие, по оси абсцисс – значения поглощенной дозы фотонного излучения с энергией 1,25 МэВ

Приведенная относительная концентрация Астраленов, как высокоэффективных радиопротекторов, не превышает 10⁻⁵.

При этом требуется обеспечить наличие максимального количества химически связанной воды и, соответственно, максимальное количество водорода на единицу объема материала. Такое же требование предъявляется к выбираемому основному наполнителю [15]. Для увеличения длины пробега нейтронов в объеме поглощающего материала в конкретной конструкции целесообразно также вводить в композицию бор как эффективно поглощающий тепловые нейтроны элемент. Но бор можно использовать также и в виде химических соединений, содержащих связанную воду (например, в виде 10-водного тетраборнокислого натрия по ГОСТ 4199-76).

К числу самых серьезных требований к нейтронно-защитному композиционному материалу относится требование обеспечить высокую подвижность на стадии формирования конструкций сложной формы и значительных объемов. Однако разработка самоуплотняющихся составов с минеральными наполнителями крупных фракций, даже содержащими высокий процент химически связанной воды, является чрезвычайно сложной химико-технологической задачей. Известные бетоны с водородосодержащими наполнителями, такими как природный брусит, серпентивит [15] и т.д., обеспечивают показатели удобоукладываемости на уровне ПЗ-П4 в лучшем случае, но даже для этого требуется повышать содержание технологической воды, создавая тем самым сложные условия для ее удаления из замкнутых конструкций и предпосылки потери физико-механических показателей композиции. По результатам проведенного анализа возможностей отечественного рынка минерального сырья была сформирована задача создания композиции на основе гидратированных минеральных вяжущих и дисперсных мелкозернистых наполнителей, обладающих свойствами самоуплотняющихся бетонов (СУБ).

Появление самоуплотняющихся композиций на основе цементных вяжущих связано с созданием олигокарбоксилатных гиперпластификаторов – дорогостоящих, но высокоэффективных невспенивающих поверхностно-активных синтетических олигомеров в сочетании с высокодисперсными пассивными и активными наполнителями [16].

В настоящее время промышленно освоена достаточно широкая номенклатура таких добавок к цементным вяжущим, как серии пластификаторов Zica, MelFlux, Premia и т.д. Однако повышенное количество этих добавок, необходимое для достижения эффекта самоуплотнения, оставляет нерешенной проблему их эксплуатационной и радиационной устойчивости в составе нейтронно-поглощающих композиций и снижает физико-механические показатели композиций в целом. Поэтому возникает задача оптимального снижения концентрации карбоксилатных пластификаторов с сохранением требуемой подвижности композиций и обеспечения их достаточной прочности после затвердевания. Подобные задачи успешно решаются методами нанотехнологий, интенсивно развиваемыми в последние годы [17,18].

Авторам представляется наиболее приемлемым путем достижения обозначенных целей использование технических решений, защищенных патентами РФ №2436749, №2355656 [19,20] и соответствующими международными заявками РСТ. Эти решения предусматривают использование Астраленов для увеличения подвижности жидких смесей и повышения эффективности действия карбоксилатных пластификаторов, а также для одновременного повышения основных характеристик композиций на основе минеральных вяжущих, в том числе физико-механических.

В качестве минерального вяжущего, обладающего высокой стабильностью при повышенных температурах и высоких радиационных нагрузках, был выбран оксид магния, получаемый путем очистки и специализированной термической обработки (обжига) измельченного природного брусита (БМО-3, СТО 59074732-01-2009). В качестве основного дисперсного наполнителя – также молотый брусит-Агромаг-300 (ТУ 1517-001-59074732-05) в смеси с синтетической семиводной гидроокисью магния, содержащей дополнительное количество связанной кристаллизационной воды. В целях повышения связности смеси в композицию также целесообразно оказалось ввести небольшое количество микрокремнезема, активного по ТУ 5745-012-18891264-2009, в котором при гидратации также образуется дополнительное количество кристаллизационной воды. Реакция гидратации оксида магния происходит в присутствии некоторых катализаторов, которыми является, например, сернокислый магний 7-водный ГОСТ 4523-77 и (или) модификатор углеродосодержащий нанодисперсный ТУ 2166-13800624-2004, в состав которого входит до 5% значительно меньшее количество сернокислого магния. Основной пластифицирующей добавкой был выбран олигокарбоксилатный пластификатор MelFlux 5581, поставляемый корпорацией BASF. Вместе с использованием астраленсодержащего модификатора удалось достигнуть уровня подвижности, соответствующего квалификации СУБ (расплыв пятна от обратного конуса более 1200 мм), при количестве пластификатора, не превышающем 0,16% масс.

По результатам испытаний для разработанного нового композиционного материала на минеральных вяжущих для нейтронной защиты ядерно-физических установок и универсальных контейнеров ОЯТ повышенной емкости были получены следующие значения основных параметров опытных образцов:

Прочность при сжатии, не менее, МПа	10_
Плотность, г/см ³	1620_
Содержание водорода при 160°С, г/см ³	0,062_
Класс горючести	НГ_
Класс водонепроницаемости W, Атм	10_
Класс по морозостойкости F	250
Класс удобоукладываемости	R6 (СУБ)

Технологически многокомпонентный состав нового композиционного нейтроннопоглощающего материала возможно использовать в процессе изготовления (заполнения) конкретных конструкций методом применения затворяемых на месте производства сухих смесей готовых добавок. Такая технология была апробирована при изготовлении комплекта сухих смесей для головного опытного образца универсального транспортного контейнера ТУК-146.

Предварительные оценки экономических показателей нового нейтронно-поглощающего материала дали результирующие значения его стоимости в условиях серийного производства, не превышающие 220 руб/кг.

Выводы

В результате проделанной аналитической и экспериментальной работы определены основные препятствия в использовании полимерных композиционных материалов и композиционных материалов на минеральных вяжущих в качестве высокотемпературной нейтронной защиты ядерно-физических установок и универсальных контейнеров ОЯТ повышенной емкости. Обоснован и впервые разработан метод повышения эксплуатационного ресурса и радиационной стойкости полимерных составляющих таких композиций за счет применения новых эффективных радиопротекторов — Астраленов.

В работе установлено, что использование модифицированных полимерных компонентов в композиционном нейтронно-поглощающем материале в количествах, не превышающих 12% масс, не выводит эти композиции из класса материалов, квалифицируемых по категории НГ. Впервые на магнезиальном вяжущем апробирован метод повышения подвижности рабочей смеси с применением модифицированных карбоксилатных гиперпластификаторов, что позволило получить квалификацию нейтронно-поглощающего материала R6 (СУБ) при количестве модифицированного пластификатора, меньшем 0,16% масс.

Созданный на основе выполненных исследований нейтронно-поглощающий материал превосходит известные аналоги по показателям сочетания удельного веса, технологичности, класса пожарной опасности и удельного содержания водорода при повышенных температурах.

Литература

- 1. Прохоров А.М. Энциклопедия полимеров. М.: Советская Энциклопедия, 1977. Т. 3. 1006 с.
- 2. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М, 1970. 420 с.
- 3. Ohnishi S.S., Sugimoto S.J., Nitta I. Electron spin resonance study of radiation oxidation of polymers. IIIB. Polypropylene and polyvinyl chloride // Journal of Polymer Science. Part A: General Papers. 1963. Vol. 1, issue 2. Pp. 625-637.
- 4. Шейнич Л. А. Специальные бетоны и композиционные материалы // Капстроительство. 2002. №8. С. 47-49.
- 5. Дубровский В.Б. Радиационная стойкость строительных материалов. М.: Стройиздат, 1977. 278 с.
- 6. Волков А.С. Изучение влияния эпоксиноволачного олигомера на процессы отверждения эпоксидиановых композиций // Пластические массы. 2008. №8. С. 10-13.
- 7. Томильчук А.Я. Изучение процесса отверждения эпоксиноволачной смолы ангидридом методом иКспектроскопии // Пластические массы. 2010. №10. С. 12-19.
- 8. Van de Voorde M. H., Pluym G. Radiation damage of materials: Part 1 a Guide to the Use of Plastics. Engineering Handbook / European Organization for Nuclear Research. Geneva, Switzerland, 1966. 131 p.
- 9. Ладыгин Е.А. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники. М.: Советское радио, 1980. 224 с.
- 10. Пономарев А.Н., Никитин В.А. Полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа. Патент РФ на изобретение №2196731, Реестр ФИПС от 20 января 2003 г.
- 11. Пономарев А.Н., Юдович М.Е. Многослойные углеродные наночастицы фуллероидного типа тороидальной формы. Патент РФ на изобретение №2397950, Государственный Реестр изобретений от 27 августа 2010 г.
- 12. Shames A.I., Katz E.A., Panich A.M., Mogilyansky D., Mogilko E., Grinblat J., Belousov V.P., Belousova I.M., Ponomarev A.N. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles // Diamond & Related Materials. 2008. Vol. 18. Issue 2-3. Pp. 505-510.
- 13. Shames A.I., Felner I., Osipov V.Yu., Katz E.A., Mogilko E., Grinblat J., Panich A.M., Belousov V.P, Belousova I.M., Ponomarev A.N. Closed π-Electron Network in Large Polyhedral Multi-Shell Carbon Nanoparticles // Nonoscience and Nanotechnology Letters. 2011. Vol. 3. Pp. 41-48
- 14. Ponomarev A.N., Figovsky O.L. The giant resonances at disperse interactions of non-metallic particles and examples of the composite materials modified by Astralenes // Scientific Israel-Technological Advantages. 2010. Vol. 12. Pp. 54-57.
- 15. Королев Е.В. Методики и алгоритм синтеза радиационно-защитных материалов нового поколения / ПГУАС. Пенза, 2009. 130 с.
- 16. Kurdovski W., Nocun-Wozelik. The Tricalcium Silicane Hydration in the Presence of Active Silica // Cement and Concrete Research. 1983. Vol. 13. Pp. 341-348.
- 17. Пономарев А. Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. 2009. №6. С. 25-33.
- 18. Кривцов Е.Е., Никулин Н.М., Ясинская Е.В. Исследование характеристик наномодифицированных сухих строительных смесей // Инженерно-строительный журнал. 2011. №2(20). С. 29-32.
- 19. Пономарев А.Н., Юдович М.Е. Нанокомпозитный материал на основе минеральных вяжущих. Патент РФ на изобретение №2436749, Государственный Реестр изобретений от 20 декабря 2011 г.
- 20. Пономарев А.Н., Юдович М.Е. Бетонная смесь. Патент РФ на изобретение №2355656, Государственный Реестр изобретений от 20 мая 2009 г.

*Андрей Николаевич Пономарев, Санкт-Петербург, Россия Тел. раб.: +7 (925) 001-26-09; эл. почта: 9293522@gmail.com

© Пономарев А.Н., Гуськов В.Д., Воронцов В.В., Агеев И.В., Кеменов Л.А., Романов А.В., Шегельман И.Р., 2012

doi: 10.5862/MCE.35.1

A new high performance neutron-absorbing materials based on the mineral binder and polymer components

A.N. Ponomarev,
Saint-Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia;
V.D. Guskov;
V.V. Vorontsov,

"KBSM" Public Company Ltd., Saint-Petersburg, Russia;
I.V. Ageyev;
L.A. Kemenov,

"NTTS PN" Private Joint Stock Company, Saint-Petersburg, Russia;
A.V. Romanov;
I.R. Shegelman,

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
+7 (925) 001-26-09; e-mail: 9293522@gmail.com

Key words

fire safety; temperature resistance; neutron-absorbing materials; irradiation resistance; Astralenes; modified hyperplasticizers; self-packed composite

Abstract

This paper concerns the problems of designing the light, fireproof, temperature stable and manufacturable neutron-absorbing materials and also shows the way for solving these problems.

In the case of using the Astralenes it is possible to increase the irradiation stability of polymer components of the composite neutron-absorbing materials. In that way it is possible to bring its mobility to the level of self-packed material (R9) with a minimal amount of carboxyl plasticizer (0,16% wt). There is an opportunity to create the new composite having no equal analogs for the combination of properties, including the amount of hydrogen (0,05-0,06 g/cm3) in the wide range of the temperature.

It is found that using the modified polymer components in the composite neutron-absorbing material in quantity not exceeding 12% wt does not exclude these compounds from the class of noncombustible materials. For the first time the method of increasing the mobility of working mixture is tested on magnesium matrix with using modified carboxylate hyper plasticizer, that allowed to get a qualification of neutron-absorbing material R9 with amount of modified plasticizer less than 0,16% wt. Neutron-absorbing material, created on the basis of the research, exceeds known analogs in combination of specific weight, manufacturability, fire hazard class and specific content of hydrogen at elevated temperatures.

References

- 1. Prohorov A.M. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of The Polymers]. Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya, 1977. Vol. 3. 1006 p. (rus)
- 2. Korshak V.V. *Khimicheskoye stroyeniye i temperaturnyye kharakteristiki polimerov* [The Chemical Structure and a Temperature properties of the Polymers]. Moscow, 1970. 420 p. (rus)
- 3. Ohnishi S.S., Sugimoto S.J., Nitta I. Electron spin resonance study of radiation oxidation of polymers. IIIB. Polypropylene and poly(vinyl chloride). *Journal of Poymer Science*. 1963. Vol. 1. Pp. 625-637.
- 4. Sheinich L.A. Kapstroitelctvo. 2002. No. 8. Pp. 47-49. (rus)
- 5. Dubrovski V.B. *Radiatsionnaya stoykost stroitelnykh materialov* [Radiation resistance of the building materiales]. Moscow: Stroyizdat, 1977. 278 p. (rus)
- 6. Volkova A.S. Plasticheskiye massy. 2008. No. 8. Pp. 10-13. (rus)
- 7. Tomilchuk A.I. *Plasticheskiye massy*. 2010. No. 10. Pp.12-19 (rus)
- 8. Van de Voorde M. H., Pluym G. Radiation damage of materials: Part 1 a Guide to the Use of Plastics. Engineering Handbook. European Organization for Nuclear Research. Geneva, Switzerland, 1966. 131 p.

Ponomarev A.N., Guskov V.D., Vorontsov V.V., Ageyev I.V., Kemenov L.A., Romanov A.V., Shegelman I.R. A New High Performance Neutron-Absorbing Materials Based on the Mineral Binder and Polymer Components

- 9. Ladigin E.A. *Deystviye pronikayushchey radiatsii na izdeliya elektronnoy tekhniki* [The Irradiation influence on the Electronic Devices]. Moscow: Sovetskoye radio, 1980. 224 p. (rus)
- 10. Ponomarev A.N., Nikitin V.A. *Poliedralnyye mnogosloynyye uglerodnyye nanostruktury fulleroidnogo tipa* [Polyhedral multilayer Carbon Nanostructures fulleroid type]. Patent RU № 2196731, FIPS, January, 20, 2003.
- 11. Ponomarev A.N., Youdovitch M.E. *Mnogosloynyye uglerodnyye nanochastitsy fulleroidnogo tipa toroidalnoy formy* [Multilayer Carbon Nanoparticles Fulleroid type Tor –like Form]. Patent RU №2397950, FIPS, August, 27, 2010.
- 12. Shames A.I., Katz E.A., Panich A.M., Mogilyansky D., Mogilko E., Grinblat J., Belousov V.P., Belousova I.M., Ponomarev A.N. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles. *Diamond & Related Materials*. 2008. Vol. 18. Issue 2-3. Pp. 505-510.
- Shames A.I., Felner I., Osipov V.Yu., Katz E.A., Mogilko E., Grinblat J., Panich A.M., Belousov V.P., Belousova I.M., Ponomarev A.N. Closed π-Electron Network in Large Polyhedral Multi-Shell Carbon Nanoparticles. *Nonoscience and Nanotechnology Letters*. 2011. Vol. 3. Pp. 41-48.
- 14. Ponomarev A.N., Figovsky O.L. The giant resonances at disperse interactions of non-metallic particles and examples of the composite materials modified by Astralenes. *Scientific Israel-Technological Advantages*. 2010. Vol. 12. Pp. 54-57.
- 15. Korolev E.V. *Metodiki i algoritm sinteza radiatsionno-zashchitnykh materialov novogo pokoleniya* [The Methods and Algorithm of synthesis the radiation protective materials new generation type]. Penza: PGUAS, 2009. 130 p. (rus)
- 16. Kurdovski W., Nocun-Wozelik. The Tricalcium Silicane Hydration in the Presence of Active Silica. *Cement and Concrete Research*. 1983. Vol. 13. Pp. 341-348.
- 17. Ponomarev A.N. Magazine of Civil Engineering. 2009. No. 6. Pp. 25-33. (rus)
- 18. Krivtsov E.E., Nikulin N.M., Iasinskaya E.V. *Magazine of Civil Engineering*. 2011. No. 2(20). Pp. 29-32. (rus)
- 19. Ponomarev A.N., Youdovitch M.E. *Nanokompozitnyy material na osnove mineralnykh vyazhushchikh* [Nanocomposite material mineral binder based]. Patent RU № 2436749, FIPS. December, 20, 2011.
- 20. Ponomarev A.N., Youdovitch M.E. *Betonnaya smes* [Concrete mix]. Patent RU № 2355656, May, 20, 2009.

Full text of this article in Russian: pp. 9-13