

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Сумський державний університет

Факультет технічних систем та енергоефективних технологій

Кафедра «Прикладне матеріалознавство та технологія конструкційних матеріалів»

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ О.П. Гапонова

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 року

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА**

Зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»

Тема: «Наномодифікування бетону для набуття високих експлуатаційних характеристик»

Студент гр. МТ.м-11

\_\_\_\_\_

Дермельов І.О.

Керівник

\_\_\_\_\_

Марченко С.В.

Консультант з

екномічної частини

\_\_\_\_\_

Берладір Х.В.

Консультант з охорони

праці

\_\_\_\_\_

Говорун Т.П.

Нормоконтроль

\_\_\_\_\_

Дегула А.І.

Суми

2022

Сумський державний університет  
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій  
Кафедра «Прикладне матеріалознавство та технології конструкційних  
матеріалів»

Спеціальність 132 «Матеріалознавство»

ЗАТВЕРДУЖУЮ  
Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ О.П. Гапонова  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 року

ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

Дермельов Ігор Олександрович

1. Тема роботи Наномодифікування бетону для набуття високих експлуатаційних характеристик

затверджена наказом ЗВО від “01” листопада 2022 р. № 0996-VI.

2. Термін подання студентом закінченої роботи \_\_\_\_\_

3. Вихідні дані до роботи \_\_\_\_\_

4. Зміст розрахунково - пояснювальної записки (перелік питань, які треба розробити): Аналіз будівельних матеріалів, аналіз властивостей бетону, огляд методу наномодифікування, методика випробувань бетонів, визначення ефективної концентрації вуглецевих нанотрубок в бетоні.

5. Перелік графічного, наочного матеріалу

6. Консультанти з проекту (роботи), із зазначенням розділів проекту, що їх стосуються

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Економічна частина	Берладір Х.В.		
Охорона праці	Говорун Т.П.		

Календарний план

№ пор.	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання проекту (роботи)	Примітка
1	Характеристика та експлуатаційні властивості будівельних матеріалів	Листопад 2022	Виконано
2	Характеристика та властивості бетонів	Листопад 2022	Виконано
3	Огляд методу наномодифікування	Грудень 2022	Виконано
4	Огляд методів випробування бетонів	Грудень 2022	Виконано
5	Проведення випробувань наномодифікованого бетону	Грудень 2022	Виконано
6	Опрацювання отриманих результатів	Грудень 2022	Виконано

7. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Керівник проекту \_\_\_\_\_  
(підпис)

## РЕФЕРАТ

Випускна кваліфікаційна робота магістра містить 84 сторінок, складається з трьох розділів включає в себе 26 рисунків, 8 таблиць та список із 26 використаних літературних джерел

*Мета роботи* – визначення ефективної концентрації вуглецевих нанотрубок в складі бетону для отримання високих показників міцності, твердості та швидкості набуття міцності.

*Завдання досліджень*

- провести теоретичний аналіз впливу наномодифікування на властивості бетону;
- обґрунтувати вибір матеріалів дослідження;
- дослідити вплив вуглецевих нанотрубок на структуру бетону;
- визначити показники міцності зразків цементного каменю залежно від кількості наномодифікатора;
- визначити оптимальну концентрацію вуглецевих нанотрубок, яка дає максимальний приріст показників міцності, твердості та загальної міцності бетону.

*Об'єкт досліджень* – модифікувальний вплив вуглецевих нанотрубок у складі бетонів на показники міцності, твердості та швидкості твердіння.

*Предмет дослідження* – піщано-цементна суміш, наномодифікована вуглецевими нанотрубками, диспергованими у модифікаторі.

*Методи досліджень* – метод вимірювання твердості за принципом Бринелю, метод Шарпі (відскок), спосіб визначення граничної міцності на стискання – руйнування зразків під гідравлічним пресом.

*Наукова новина одержаних результатів.* Запропоновано і застосовано методику визначення швидкості набору міцності цементним каменем, модифікованим багатостінними дослідними нанотрубками. Знайдено ефективну концентрацію дослідних вуглецевих нанотрубок для отримання високих показників бетону: міцності, твердості та швидкості набуття міцності.

**Ключові слова: БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, НАНОМОДИФІКУВАННЯ, ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, БЕТОН, ЦЕМЕНТНИЙ КАМІНЬ, НАНОМОДИФІКОВАНИЙ БЕТОН, МІЦНІСТЬ БЕТОНІВ**

СУМД

## ABSTRACT

**Ihor Oleksandrovych Dermelov. Nanomodification of concrete to acquire high operational characteristics. -Manuscript.**

**Qualification work for master's qualification in specialty 132 "Materials science". – Sumy State University, Sumy, 2022.**

Qualifying paper for obtaining the qualification of master's degree in the specialty 132 – materials science. – Sumy State University, Sumy, 2022.

**Key words: BUILDING MATERIALS, NANOMODIFICATION, CARBON NANOTUBES, CONCRETE, CEMENT STONE, NANOMODIFIED CONCRETE, CONCRETE STRENGTH**

## Зміст

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ .....	9
ВСТУП.....	10
РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	11
1.1 Характеристики будівельних матеріалів .....	11
1.1.1 Бетони.....	13
1.2 Шляхи підвищення експлуатаційних характеристик будівельних матеріалів .	18
1.2.1 Властивості бетонів.....	18
1.2.2 Пластифікатори .....	20
1.2.3 Хімічні присадки .....	21
1.2.4 Присадки для сумішей, що самоущільнюються. ....	23
1.3 Наноструктурування, як засіб впливу на характеристики будівельних сумішей.....	23
1.3.1 Легування бетону наномодифікаторами.....	27
Висновки до розділу .....	31
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ТА ВИПРОБУВАНЬ ЗАРАЗКІВ БЕТОНУ .....	32
2.1 Міцність бетонів.....	32
2.2 Методи контролю показників міцності.....	32
2.3 Методика введення нанотрубок в бетон.....	35
2.4 Прилади для досліджень.....	36
Висновки до розділу .....	40
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	41
3.1 Теоретичні передумови створення наномодифікованого бетону .....	41

3.2	Визначення ефективного способу підготовки нанотрубок перед введенням...	48
3.3	Процес набуття міцності бетонів.....	54
3.4	Виготовлення зразків для дослідів .....	61
3.5	Визначення показників міцності наномодифікованого бетону .....	65
3.5.1	Визначення динаміки набуття міцності наномодифікованого бетону .....	65
3.5.2	Визначення зростання показників міцності за методом відскоку .....	68
3.5.3	Співставлення результатів випробування міцності неруйнівним і руйнівним способом при стисканні цементного каменю.....	71
3.5.4.	Аналіз впливу модифікування нанотрубками на мікроструктуру цементного каменю.....	72
	Висновки до розділу .....	75
	Розділ 4 Економічна частина .....	76
	Розділ 5 Охорона праці .....	78
	ВИСНОВКИ.....	81
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	83



ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І  
ТЕРМІНІВ

ВНТ-вуглецеві нанотрубки

ДВНТ- двошарові вуглецеві нанотрубки

БВНТ- багатшарові вуглецеві нанотрубки

ПАВ- поверхнево активні речовини

САНДІ

## ВСТУП

Актуальність теми: будівельна промисловість зростає з кожним роком що зумовлює використання різних матеріалів для вдосконалення конструкцій або придання їм кращих властивостей.

Додавання модифікаторів дає змогу покращити властивості або надати нових будівельним матеріалам.

*Мета роботи* – визначення ефективної концентрації вуглецевих нанотрубок в складі бетону для отримання високих показників міцності, твердості та швидкості набуття міцності.

Для досягнення мети нами було поставлені та розглянуті такі завдання:

- провести теоретичний аналіз впливу наномодифікування на властивості бетону;
- обґрунтувати вибір матеріалів дослідження;
- дослідити вплив вуглецевих нанотрубок на структуру бетону;
- визначити показники міцності зразків цементного каменю залежно від кількості наномодифікатора;
- визначити оптимальну концентрацію вуглецевих нанотрубок, яка дає максимальний приріст показників міцності, твердості та загальної міцності бетону.

## РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

В даному розділі буде розглядатись такі питання як: характеристики та властивості будівельних матеріалів, експлуатаційні властивості будівельних матеріалів та шляхи їх підвищення, та додавання наночастинок в будівельні матеріали як засіб впливу на їх характеристики.

### 1.1 Характеристики будівельних матеріалів

Єдиної класифікації будівельних матеріалів не розроблено, існує дуже багато класифікаційних ознак і між окремими групами матеріалів існує складна структура зв'язків. Класифікаційні ознаки будівельних матеріалів розділяють на:

- фізичні,
- хімічні,
- фізико-хімічні,
- механічні,
- структурні,
- технологічні,
- функціональні.



Рисунок 1.1 – Класифікація будівельних матеріалів [2]

По походженню будівельні матеріали розділяють на природні і штучні. Природні матеріали одержують із природної сировини шляхом механічної обробки без зміни їхнього хімічного складу і структури.

За винятком природних каменів і деревини, будівельні матеріали – це штучні продукти, в основі одержання яких лежать хіміко-технологічні процеси. Штучні матеріали по складу і властивостям можуть істотно відрізнятися від природної сировини [1]

Розповсюджені є класифікація будівельних матеріалів по призначенню. М.О. Попов запропонував розділяти будівельні матеріали по призначенню на дві групи: матеріали універсального типу, придатні для несучих конструкцій, і матеріали спеціального призначення.

У першу групу входять природні і штучні кам'яні матеріали, метали, конструкційні пластмаси і лісові матеріали, у другу – теплоізоляційні, акустичні, гідроізоляційні, покрівельні, герметизуючі, оздоблювальні, антикорозійні і вогнетривкі матеріали. Матеріали для несучих конструкцій підбирають з урахуванням особливостей конструктивних елементів і техніко-економічних обґрунтувань. З цією метою широко використовують сталевий і алюмінієвий прокат, бетон і залізобетон, цегла, клеєну деревину і т.д. Матеріали для огорожувальних конструкцій є самонесучими і не зазнають впливу великих навантажень.

Зовнішні конструкції, що обгороджують, можуть сприймати сніжні і вітрові навантаження, а також піддаватися агресивному впливові навколишнього середовища. Матеріали, що займають конструктивний простір між несучими елементами, повинні бути легенькими і мати низьку теплопровідність.

Оздоблювальні матеріали додають поверхням конструкцій будинків і споруджень захисні і декоративні властивості. Розрізняють оздоблювальні й обробно-монтажні матеріали. Перші застосовують для захисно-декоративних покриттів на поверхні конструкцій (штукатурка, лаки, фарби, шпалери), інші поєднують як оздоблювальні, так і конструктивні функції при виготовленні

покриттів (склоблоки, профільне скло, деревостружкові і деревоволокнисті плити, азбестоцементні й алюмінієві вироби).

Функціональне призначення теплоізоляційних матеріалів складається в зменшенні втрат теплоти при експлуатації будинків і споруджень, а також теплових агрегатів і трубопроводів. Конструкційно-теплоізоляційні матеріали використовують для самонесучих конструкцій будівель і малоповерхових несучих (пористі бетони, арболіт, фіброліт тощо).

До теплоізоляційних матеріалів за структурою близькі акустичні матеріали, що призначені для зниження енергії звукових коливань (рівня шуму). Їх розділяють на звукобирні і звукоізоляційні.

Для захисту будівельних конструкцій будинків і споруджень від впливу води і водних розчинів агресивних речовин застосовують гідроізоляційні матеріали. В залежності від призначення такі матеріали розділяють на антифільтраційні, антикорозійні і герметизуючі.

До будівельних матеріалів відносять також санітарно-технічні вироби – ванни, раковини, мийки, прилади для опалення кухень, устаткування санвузлів. До окремої групи можна віднести будівельні матеріали спеціального призначення – дорожні, жаростійкі, кислотостійкі, електротехнічні, трубопровідні й ін. [1].

### 1.1.1 Бетони

Бетони – штучні камінні матеріали, отримані в результаті тверднення раціонально підбраної і ущільненої суміші, яка складається з в'язучої речовини, заповнювачів і води, а також при необхідності спеціальних добавок. Бетони можна віднести до композиційних матеріалів, тобто до матеріальних систем, скомбінованих із різних компонентів.

Вирішальне значення у будівництві мають цементні (портландцементі) бетони. Їх поділяють на особливо важкі, важкі та легкі з густиною відповідно понад  $2500 \text{ кг/м}^3$ , більше  $2000 \text{ кг/м}^3$  до  $2500 \text{ кг/м}^3$  і до  $2000 \text{ кг/м}^3$ .

Застосовують різні класифікаційні схеми для бетонів залежно від прийнятої за основу визначальної ознаки (табл. 1.1). Згідно ДСТУ БВ.2.7-221:2009 [2]- бетони поділяють на конструкційні і спеціальні.

До конструкційних бетонів належать бетони для несучих та огорожувальних конструкцій будівель та споруд.

До спеціальних відносять бетони, до яких пред'являють особливі вимоги відповідно до умов їх функціонування.

В групу конструкційних входять важкі бетони щільної і великопористої структури, легкі бетони на пористих заповнювачах, силікатні (на вапняному в'язучому щільної структури), пористі, лужні, гіпсобетони, полімерні бетони. В групу спеціальних рекомендовано відносити жаростійкі, теплоізоляційні, радіаційно-захисні, хімічно стійкі, декоративні, напружені і самоущільнювальні бетони.

Більшість будівельних конструкцій працюють при дії напружень, як при стиску, так і при розтягу. Бетон має відносно низьку міцність при розтягу. Для комплексного сприймання напружень стиску і розтягу використовують залізобетон – композиційний матеріал, в якому раціонально співпрацюють і поєднуються бетон та стальна арматура[3].

Вибір цементу залежить від умов експлуатації конструкції та заданої міцності бетону. Марку цементу вибирають так, щоб витрата його була раціональна.

## Класифікації бетонів [1]

Класифікаційна ознака	Основні види бетонів
Вид в'язучого	Цементні, гіпсові, вапняні, лужні, полімерні, полімерцементні
Вид заповнювача	Щільні, пористі, неорганічні, органічні
Щільність	Важкі, особливо важкі, легкі
Крупність заповнювача	Щільні пористі, неорганічні, органічні
Легкоукладальність бетонних сумішей	З надзорстких жорстких, рухливих литих сумішей
Ступінь поризації	Щільні, поризовані, крупнопористі, пористі
Спосіб ущільнення	Вібровані, трамбовані, пресовані, вібропресовані, вібровакуумовані, центрифуговані, литі
Характерні властивості	Високоміцні, швидкотверднучі, сульфатостійкі, кислотостійкі, низькотермічні, декоративні
Призначення	Конструкційні, дорожні, гідротехнічні, тепло-ізоляційні, радіаційно-захисні, оздоблювальні

Така умова виконуватиметься, коли марка цементу в 1,1...1,5 рази більша за марку бетону:

Таблиця 1.1.2

## Відповідність марки бетону до марки цементу[4]

Марка бетону	100	200	250	300	400	500	600
Марка цементу	300	300, 400	400	400, 500	500, 600	600	600 і більше

Із зменшенням відношення марок цементу і бетону збільшується витрата цементу, зростає можливість усадочних деформацій, знижується тріщиностійкість виробів. У разі збільшення цього відношення знижується щільність бетону, підвищується можливість розшарування бетонної суміші [4].

Макроструктуру бетону розглядають як систему цементний камінь – заповнювач. Заповнювачі разом з цементним каменем формують структуру бетону конгломератного типу. Термін “конгломерат” (від лат. conglomeratus) означає

механічне об'єднання різнорідних компонентів. Конгломератні двохкомпонентні структури, до яких можна віднести структури бетонів, поділяють на три групи залежно від ступеня розсунення зерен заповнювача. В структурах матеріалів з базальною цементацією зерна заповнювачів не утворюють контакти між собою, вони як би плавають у зв'язуючій масі. Властивості матеріалу при такій макроструктурі обумовлені переважно властивостями зв'язуючої матричної частини. По мірі насичення структури зернами заповнювача утворюється щільний каркас, склеєний тонким прошарком зв'язуючої фази. Таку структуру називають пористою. Вона сприятлива як за витратою в'язучого, так і надання матеріалам необхідних технічних властивостей. Контактна структура характеризується максимальним насиченням бетону заповнювачами, в умовах недостатнього вмісту зв'язуючої маси для заповнення пустот між зернами і, у ряді випадків, для утворення суцільної оболонки на їх поверхні.

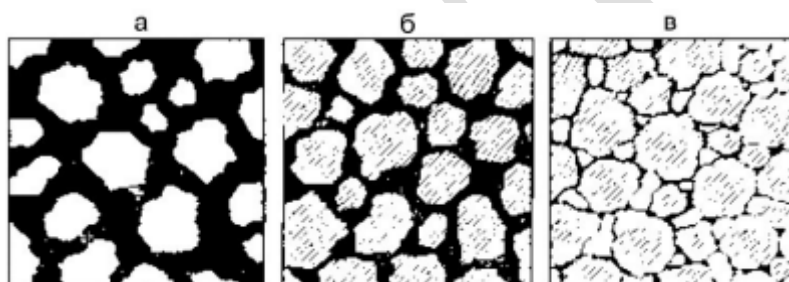


Рисунок 1.2 Схеми макроструктур конгломератного типу: а- з базальною цементацією, б- порова, в- контактна[3]

Важливим елементом структури бетону є контактна зона між цементним каменем і заповнювачем. Взаємодія цементного каменю з заповнювачами може бути механічною, фізико-хімічною, хімічною і змішаною. Механічне зчеплення обумовлене наявністю на поверхні зерен заповнювача мікрорельєфу, фізико-хімічне – адгезійними властивостями заповнювача, хімічне – його хімічною активністю стосовно продуктів гідратації цементу.

Основною властивістю бетону як конструкційного матеріалу є міцність. Границю міцності бетону знаходять випробуванням контрольних зразків,



виготовлених із суміші заданого складу або висвердлених з конструкції або бетонної споруди.

Основним показником міцності бетону, що нормується, є його клас, тобто міцність (в МПа), яка приймається з гарантованою забезпеченістю. Встановлена, як правило, забезпеченість міцності 0,95 означає, що границя міцності бетону, яка відповідає чисельному значенню класу, досягається не менше ніж у 95 випадків із 100.

Поряд з класом бетону на практиці використовують поняття марки за міцністю (М), яка характеризує середнє значення границі міцності зразків, відібраних з партії бетонної суміші.

Згідно ДСТУ БВ.2.7-43-96 для важких бетонів встановлені такі класи за міцністю на стискання (В), осьовий розтяг (Вt) і розтяг при згині (Втв): В3.5; В5; В7.5; В10; В12.5; В15...В80 з градацією 257 5 МПа; Вt 0.4... Вt 4.0 з градацією 0.4 МПа; Втв 0.4...8.0 з градацією 0.4 МПа

На практиці при виготовленні бетону його показники міцності початково визначають як середні результати випробувань окремих зразків. За чисельним значенням середньої міцності з урахуванням коефіцієнта варіації (мінливості) визначають його клас за міцністю[3].

Основна характеристика бетону, яка визначила його широке поширення — це висока міцність. Матеріал набирає міцність в реальних умовах, так як є багато причин, які сприяють недобору величини, відповідної бетону певної марки. [5]

## 1.2 Шляхи підвищення експлуатаційних характеристик будівельних матеріалів

Довговічність будівельних матеріалів обумовлюється стабільністю їх фізичних, механічних, а також експлуатаційних властивостей.

Експлуатаційними (спеціальними) називаються властивості матеріалів, пов'язані зі специфічними умовами експлуатації і впливом їх на довкілля. До них належать хімічні, термічні, акустичні, декоративні та інші властивості.

Властивостями, які обумовлюють стабільність фізико-механічних характеристик матеріалів у різних умовах експлуатації, є водостійкість, морозостійкість тощо.

Експлуатаційні властивості можна поділити на:

- водостійкість
- морозостійкість
- паропроникність
- розчинність
- кислотостійкість
- лугостійкість
- корозійна стійкість
- теплопровідність
- теплостійкість
- термічна стійкість
- вогнестійкість
- жаростійкість [6]

### 1.2.1 Властивості бетонів.

Для отримання бетонів с заданими будівельно-технологічними властивостями необхідно встановлення закономірностей в регулюванні параметрів цементних сумішей. Хімічні процеси, які визначають ці властивості, обумовлено

здебільшого молекулярними силами, що діють на межі розподілу фаз. Вказані взаємодії формують такі властивості дисперсних систем як:

- в'язкість;
- пептизацію;
- межу мастильну дію;
- коагуляцію;
- структуроутворення та інші.

Стосовно до цементних систем: під модифікаторами розуміють речовини, що покращують технологічні властивості бетонних (розчинних) сумішей та будівельно-технічні властивості бетонів (розчинів).

Добавки таких речовин, що вводяться в незначних кількостях, впливають на реологічні властивості незатверділих цементних систем, параметри кристалізації, впливаючи на морфологію новоутворень (зовнішній вигляд фаз, їх форму, розмір, питому поверхню), змінюючи структуру матеріалу за рахунок мікроповітря(газо)залучення (виділення), природу поверхні затверділого цементного каменю і, тим самим, властивості цементного каменю та бетону – їх міцність, пористість, водонепроникність, усадку, тріщиностійкість, міцність зчеплення із заповнювачем.

Основними цілями введення модифікаторів в цементні системи є:

- зниження в'язкості цементно-водних суспензій для покращення технологічних властивостей бетонних сумішей;
- зміна структури сформованого цементного каменю та бетону з метою збільшення їх міцності та стійкості до багаторазових фізичних впливів;
- регулювання швидкості процесів гідратації цементів і твердіння бетонів[7].

Також добавки для бетону використовують для:

- досягнення високих експлуатаційних якостей цементного каменю;
- прискорення чи уповільнення твердіння;

- покращення водонепроникності;
- підвищення стійкості до температурних перепадів та морозів;
- виключення необхідності дозованої подачі розчину;
- одержання бетону із заданими характеристиками.

Існує два типи добавок до бетону: рідкі, порошкові. Переважно вони впливають на конкретні властивості свіжого розчину - зручність, початок затвердіння. Добавки в бетон потрібно вносити або у воду замішування, або готову суміш.

Також існує окремий вид специфічних присадок - повітрязтягувальні, піноутворювальні.

Прискорювачі та сповільнювачі твердіння також важливі. Популярні присадки для бетону цієї категорії такі, як хлорид кальцію, сульфат натрію, нітрати кальцію та натрію. До багатокomпонентних складів відносяться: нітрит-нітрат кальцію, нітрит-нітрат-хлорид кальцію [8].

### 1.2.2 Пластифікатори

Ця група найбільш популярна. Існує чотири категорії пластифікаторів :

1. сильні.
2. слабкі.
3. середні.
4. суперпластифікатори.

У добавках останньої категорії включені речовини для комплексного вирішення поставлених завдань, що підвищують декілька характеристик цементної маси.

Залежно від схеми впливу на бетони та хімії процесу, пластифікатори бувають:

1. Що збільшують рухливість за постійної кількості води.
2. Що скорочують витрати цементу до 10% без зміни рухливості.
3. Що збільшують міцність при постійній рухливості.

Добавкам властиві такі переваги, як:

- економія витратного матеріалу;
- покращення рухливості піско-цементу;
- зростання надійності на 20–25%;
- виробництво зручноукладуваності маси;
- можливість заливання тонкостінних або густоармованих конструкцій;
- ущільнення цементного складу;
- поліпшення морозостійкості та тріщиностійкості;
- економія енергоресурсів завдяки скороченню часу одержання цементної маси.

Недолік пластифікаторів - прискорення швидкості твердіння. Тому рекомендується додаткова хімічні речовини для бетону, що пришвидшують цей процес. Отримані бетони широко застосовуються в спорудах, де потрібні ідеально рівні підлоги та стіни.

Антиморозна - цей вид добавок для бетонів та будівельних розчинів необхідні для зниження точки замерзання води, яка включена до їх складу. Хімія, що підвищує антиморозні властивості цих продуктів, полегшує процес кладки розчину, прискорює процес набору бетоном фортеці в холодну пору року. Ці показники дозволяють заощаджувати витратні матеріали, продовжувати термін служби готового виробу.

Добавки до бетону для набору міцності - один із видів присадок комплексної дії є прискорювачі набору міцності. Вони наділені якостями суперпластифікаторів, так і прискорювачів твердіння. До їх складу включені органічні та неорганічні сполуки без лугів.

### 1.2.3 Хімічні присадки

Існує кілька цільових категорій хімічних добавок, що домішуються в розчин для бетонування. Класифікація проводиться за ефектом:

- бетонні модифікатори рухливості та пластичності суміші.
- речовини зниження вологовипаровування з розчину.
- гідроізоляційні присадки.
- бетонні стабілізатори процесу розшаровування піщано-цементної маси.
- затверджувачі.
- сповільнювачі схоплюваності.
- протиморозні присадки.
- піно- та газоутворювачі.
- захисні з'єднання.
- повітряні залучення з'єднання.
- бетонні присадки, що покращують стійкість до корозії, вплив живої органіки (цвілі, грибків).
- гідрофобізатор .

Хімічні речовини можуть впливати на кілька властивостей, але виявлятиметься лише одна. Принцип дії присадок подібний до дії ПАР і можуть утворювати матеріал з просторовою структурою. До цієї категорії відносяться присадки на основі нітрит сполук.

Антикорозійні - модифікувальна продукція надає стійкості бетону при впливі прісної води-фільтра, агресивної рідини, що викликає корозію матеріалу. Ці добавки до бетону вирішують кілька завдань:

- запобігають розчиненню складових готового каменю (складається з кристалічних і колоїдних новоутворень, незачеплених ще водою частинок цементного клінкеру і значної кількості мікропор і сполучених капілярів, заповнених водою, водяною парою та повітрям);
- перешкоджають вимиванню продуктів реакції бетону та води;
- захищають поверхню від кристалічних важкорозчинних утворень, що призводять до руйнування каменю.

Під час дії антикорозійних хімічних речовин здійснюється повне або часткове зв'язування вільного гідроксиду кальцію в бетоні. Добавку домішують з метою підвищення щільності та вологонепроникності каменю, зменшення обсягу пір у його структурі. Завдяки цьому цементі наділяються гідрофобністю.

#### 1.2.4 Присадки для сумішей, що самоущільнюються.

Специфічний тип присадок застосовується при заливанні тонкостінних конструкцій. До цієї категорії можна віднести деякі нові суперпластифікатори, що покращують рухливість будівельної маси та надійність, щільність із водонепроникністю готового продукту. Бетонні регулятори дозволяють зменшити витрату цементу без втрати якості одержуваної конструкції. Хімічні модифікатори цього типу піднімають сортність суміші та швидкість набору міцності на початковій стадії твердіння.

Комплексні присадки для тонкостінних і густоармованих виробів значно спрощують процес вибору необхідних компонентів та визначення їхньої сумісності. Стабілізуючі суперпластифікатори покликані вирішити кілька завдань шляхом додавання лише однієї речовини. Їхня мета — отримання максимального ефекту від взаємодії з компонентами суміші[9].

Також як армувальні волокна та присадки використовують наночастки, а процес має назву наномодифікування.

### 1.3 Наноструктурування, як засіб впливу на характеристики будівельних сумішей

Інтенсивний розвиток нанотехнологій у будівельній індустрії вимагає розробки нових технологій прийомів, що дозволяють на нано- та мікрорівнях керувати структуроутворенням композиційних матеріалів, у тому числі бетонів.

Ефективними способами отримання наномодифікованих добавок, пропонованими в даний час, є технології, для яких характерні високі

енергоспоживання та вартість технологічного обладнання, досить високий тиск, застосування плазми та дугового розряду, а також високотоксичних реактивів із багатостадійним хімічним очищенням.

Нанотехнології можна охарактеризувати як:

1. Здатність виготовляти матеріали, пристрої та каркаси за допомогою керування об'єктами в наномасштабі.

2. Це процес використання властивостей та явищ, що відбуваються в наномасштабі. Нанотехнологія - це загальний термін, що охоплює широкий спектр досягнень щодо структур та процедур у нанометровому масштабі.

Важливі властивості матеріалу, такі як твердість, зносостійкість і т. д. можуть бути штучно поліпшені шляхом присутності структур в нанометричному масштабі. Численні застосування нанокристалічних матеріалів були отримані при впровадженні наночастинок у глиняній, металевій або полімерній матриці. Наприклад, присутність нанорозмірних частинок у металах покращує механічні властивості, що може суттєво сприяти полегшенню конструкції. Можливі застосування таких покращених матеріалів лежать в особливо затребуваних зонах легкого прояву або високотемпературних застосувань, а також масових застосуваннях, таких як пластикові корпуси або облицювання.

Істотними структурами нанотехнології є:

1. Точкові структури розміром менше 100 нм у кожному з трьох вимірів (наприклад, нанокристали, кластери або молекули)

2. Лінійні структури, нанорозмірних розмірів у двох вимірах (наприклад, нанодроти, нанотрубки та наноканавки. ),

3. Шаруваті структури нанорозміром лише в одному вимірі.

4. «Зворотні» наноструктури (тобто пори) і складні структури, наприклад, супрамолекулярні одиниці або дендримери[10]



Перелік основних та популярних наномодифікаторів:

- Наночастинки діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ )
- Наночастинки оксиду цинку ( $\text{ZnO}$ )
- Наночастинки срібла ( $\text{Ag}$ )
- Наночастинки оксиду алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Наночастинки оксиду цирконію ( $\text{ZrO}_2$ )
- Наночастинки оксиду вольфраму (вольфраму) ( $\text{WO}_3$ )

Наноматеріали можна розділити здебільшого на дві категорії:

- Натуральні (на вуглецевій основі, на металевій на основі)
- Штучно створені (дендримери, композити).

1. Природні наноматеріали — це матеріали, що мають біологічні системи, наприклад віруси, речовини в нашому кістковому матриксі і т.д.

2. Штучні наноматеріали – це матеріали, створені різними експериментами. Їх можна поділити на 4 класи:

- На основі вуглецю: вуглець є основним компонентом цих наноматеріалів.
- На металевій основі: ці наноматеріали містять квантові точки, нанозолото, наносрібло та оксиди металів, такі як діоксид титану.
- Дендрімери: вони збудовані з розгалужених блоків. На поверхні дендрімерів є ряд ланцюжків. Ці ланцюги можна змусити виконувати різні хімічні властивості.
- Композити: дві або більше двох наночастинок об'єднуються разом для отримання композитного наноматеріалу[10].

Вуглецеві нанотрубки – своєрідні циліндричні молекули діаметром приблизно від половини нанометра та довжиною до кількох мікрометрів. Ці полімерні системи вперше виявили менше 10 років тому як побічні продукти

синтезу фулерену C<sub>60</sub>. Проте, вже зараз на основі вуглецевих нанотрубок створюються електронні пристрої нанометрового (молекулярного) розміру[11].

Аналіз стану та тенденцій розвитку об'єктів наноіндустрії в даний час дозволяє зробити висновок про те, що однією з найперспективніших областей нанотехнологій є синтез вуглецевих наноматеріалів (ВНМ) – фуллереноподібних структур, що є новою алотропною формою вуглецю у вигляді замкнутих, каркасних, макромолекулярних систем.

ВНТ мають ряд унікальних властивостей, зумовлених упорядкованою структурою їх нанофрагментів: хороша електропровідність і адсорбційні властивості, здатність до холодної емісії електронів та акумулювання газів, діамагнітні характеристики, хімічна та термічна стабільність, велика міцність у поєднанні з високими значеннями пружності. Матеріали, створені на основі ВНТ, можуть успішно використовуватися як структурні модифікатори конструкційних матеріалів, акумулятори водню, елементи радіоелектроніки, добавки в мастильні матеріали, лаки та фарби, високоефективних адсорбентів, газорозподільних шарів паливних елементів.

Бездефектні вуглецеві нанотрубки це циліндричні частинки з згорнутих графенів – листків з атомів вуглецю, розташованих по кутах зчленованих шестикутників. Вони можуть бути безшовними, в ідеальному випадку суворо циліндричними або являти собою рулон. Залежно від способу згортання графенів існують три форми циліндричних ВНТ:

- ахіральні типу крісла (дві сторони кожного шестикутника орієнтовані перпендикулярно до осі ВНТ),
- ахіральні типу зигзагу (дві сторони кожного шестикутника орієнтовані паралельно осі ВНТ)
- хіральної (будь-яка ВНТ під кутом, відмінним від 0 або 90°)

Двошарові ВНТ (ДВНТ) також відносяться до стійких ниткоподібних утворень. Вони утворюють значно більше структурних варіантів і можуть бути

поділені на чотири основні типи: зигзаг-зигзаг, крісло-крісло, зигзаг-крісло та крісло-зигзаг.

Дефекти вуглецевих нанотрубок. В ВНТ зазначено три класи дефектів:

- топологічні;
- пов'язані з регібридизацією
- пов'язані з ненасиченими зв'язками.

Таблиця 1

### Механічні властивості матеріалів[12]

Характеристика	Графіт	Вуглецеві волокна	МВНТ	ОВНТ	Сталь
Міцність при розтягуванні, ГПа	100	3-7	300-600	300-1500	0,4
Модуль пружності, ГПа	1000	200-800	500-1000	1000-5000	2000
Питома міцність, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0,05
Питомий модуль пружності, ГПа	500	100-400	250-500	500-2500	26
Межа розтягування, ГПа	10	1-3	20-40	20-40	26

Зараз існують лише три основні технології отримання нанотрубок та безліч їх модифікацій:

- технологію отримання нанотрубок на основі методу лазерного випаровування
- технологія отримання нанотрубок із використанням вольтової дуги.
- CVD-технологія отримання нанотрубок (метод хімічного осадження з парової фази - chemical vapor deposition)[13].

#### 1.3.1 Легування бетону наномодифікаторами.

Є декілька типів наномодифікаторів бетону на цей час.

Наноструктурний кремнезем у поєднанні з гідроацетоалюмінатами та гідроацетосилами кальцію бере безпосередню участь у формуванні структури цементного каменю, закриваючи пори та підвищуючи щільність та непроникність

бетону. Збільшення міцності становить більш ніж у 6-7 разів, а при введенні мікрокремнезему – у 20-30 разів.

*Вуглецеві наноматеріали* завдяки своїм унікальним характеристикам по міцності, пружності, зносостійкості, корозійної стійкості та іншим показникам дозволяють отримувати будівельні матеріали, зокрема бетони, з унікальними властивостями.

Наномодифікування бетону за допомогою вуглецевих нанотрубок проводять для поліпшення комплексу фізико-механічних властивостей.

Одним із поширених сьогодні прийомів нанотехнології у виробництві високофункціональних бетонів є використання ефективних добавок поверхнево-активних речовин. Дія нанодисперсних модифікаторів пластифікуючої групи проявляється у зміні хімічних процесів на поверхні розподілу фаз завдяки створення адсорбційних шарів, які стримують ріст кристалів, впливають на їх габітус, ступінь змочування дисперсних частинок.

В останні роки розроблено добавки нового діапазону – високоефективні суперпластифікатори групи “Glenium” з наноспроекованими молекулярними ланцюгами, що дають змогу максимізувати відштовхуючий ефект при адсорбції на поверхні зерен цементу для високого водоредукування і тривалого збереження рухливості бетонної суміші. Нанотехнологічним підходом створення високотехнологічних бетонів з високою ранньою міцністю є технології високоякісних в’язучих наноматеріалів та органомінеральних нанокомпозитів – матеріалів з мінеральної і полімерної складових, об’єднаних на нанорівні.

Наноцемент з підвищеною кількістю мінеральних кремнеземистих добавок, одержаний завдяки механо-хімічної активації портландцементної системи до питомої поверхні 300–900 м<sup>2</sup>/кг у присутності полімерного модифікатора нафталінсульфонатного типу з формуванням на зернах 149 портландцементу суцільних нанооболонки (капсул товщиною 20–100 нм), структурованих катіонами кальцію, характеризується підвищеними темпами тверднення та будівельно-технічними властивостями порівняно з портландцементом.

Інша технологія наноцементів полягає у використанні дрібнодисперсного цементу (Fine Cement) із вмістом наночастинок 24,0 % і ультрадисперсного портландцементу (Ultra Fine Cement) із вмістом частинок, менших за 1 мкм 39,0 %, одержаних за допомогою високоенергетичних млинів, і дозволяє в 1,5–2,0 рази підвищити ранню та марочну міцність бетонів на їх основі.

Друга стратегія наномодифікування будівельних матеріалів активно реалізується при введенні енергетично активних ультрадисперсних мінеральних добавок із забезпеченням ефекту наповнювача в початковий період та ранньої пуцоланової реакції з утворенням С-S-H фаз нанорозмірного масштабу. З метою наномодифікування будівельних матеріалів на основі портландцементів використовують нано-SiO<sub>2</sub>, наноглини, нано-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Із застосуванням наносилікатів у бетоні можна не лише помітно поліпшити упаковку його складових: цементу, наповнювачів, заповнювачів, знизити пористість і значно підвищити міцність, але і контролювати реакції утворення і перетворення гідросилікатів кальцію С-S-H.

Позитивний вплив наночастинок на мікроструктуру і властивості цементних матеріалів зумовлюється декількома чинниками:

- дисперсні наночастинок збільшують в'язкість рідкої фази, підвищуючи стійкість бетонної суміші до розшарування і покращуючи легковкладаність системи;
- наночастинок заповнюють порожнини між гранулами цементу, що призводить до зв'язування вільної води (“ефект наповнювача”);
- наночастинок як центри кристалізації гідратів прискорюють процес гідратації;
- сприятливо впливають на формування дрібних алюмоферитних кристалітів і підвищують однорідність гідросилікатів;
- беруть участь у пуцоланових реакціях, що призводить до зв'язування Ca(OH)<sub>2</sub> і формування додаткової кількості С-S-H;

- покращують структуру контактної зони цементна матриця-заповнювач;
- забезпечують зменшення утворення тріщин, підвищення твердості, міцності на згин матеріалів на основі цементу[15].

СумДДА

## Висновки до розділу

В даному розділі розглянута класифікація будівельних матеріалів за видом, характеристиками, експлуатаційними властивостями.

Бетон займає одне з головних місць в будівельних матеріалах, за його високі показники міцності він має широкий спектр використання.

Для покращення властивостей будівельних матеріалів використовують багато методів, одним з основних є додавання модифікаторів у будівельні матеріали. Основними цілями введення модифікаторів в цементні системи є: зниження в'язкості цементно-водних суспензій для покращення технологічних властивостей бетонних сумішей; зміна структури сформованого цементного каменю та бетони з метою збільшення їх міцності та стійкості до багаторазових фізичних впливів; регулювання швидкості процесів гідратації цементів і твердіння бетонів

Один із видів модифікування та поліпшення будівельних матеріалів є додавання наномодифікаторів, а сам метод називається наномодифікуванням. Було розглянуто види наномодифікаторів та їх класифікація.

Серед наномодифікаторів найбільш уживаними є вуглецеві нанотрубки, які разом з модифікатором для бетону та сумішей можуть чинити значний вплив на властивості та структуру цього матеріалу. Літературний огляд свідчить про те, що наномодифікування нанотрубками бетону сприяє підвищенню твердості, міцності та інших експлуатаційних показників.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ТА ВИПРОБУВАННЬ ЗАРАЗКІВ З БЕТОНУ

В даному розділі буде розглянуто методику випробування на стиск, як наномодифікують бетони за допомогою вуглецевих нанотрубок, та методи контролю властивостей та структури бетону, легованого вуглецевими нанотрубками.

### 2.1 Міцність бетонів

Одна з основних експлуатаційних характеристик бетонів вважається його висока міцність.

Матеріал набуває свою міцність в режимі реального часу, та має безліч чинників та причин що на це впливають. Знання цих механізмів та вимог до експлуатації напряду вносить свої корегування у методи використання бетонів, бетонних сумішей та композитів на основі бетону.

### 2.2 Методи контролю показників міцності

Традиційним способом оцінки міцності властивостей монолітного бетону в конструкціях є випробування контрольних зразків-кубів. Контроль міцності бетону за результатами випробувань на стиск зразків-кубів не завжди об'єктивні, бо повністю не відображають дійсну міцність бетону у виробках і конструкціях.

У ряді випадків контроль міцності бетону шляхом випробування стандартних зразків створює деякі проблеми. Наприклад, часто виникає необхідність додатково визначити міцність бетону в пізніші терміни, ніж передбачалося раніше; однак відсутність контрольних зразків не дозволяє це зробити. Також не вдається оцінити міцність бетону залізобетонних конструкцій і споруд зведених раніше. У таких випадках міцність бетону конструкції перевіряють шляхом висвердлювання з бетону циліндрів (кернів) з подальшим випробуванням їх на стискання.

Використовують руйнівні і неруйнівні методи контролю.



Зазвичай в лабораторію доставляють керни з неправильними основами, тому перед випробуваннями на стиск їх необхідно вирівняти, залити цементним розчином і відшліфувати. Підготовлені циліндри випробовують на стиск на гідравлічному пресі. Однак цей метод не можна застосовувати для випробування бетону деяких збірних залізобетонних конструкцій через малу товщину і високого відсотка армування. Такі конструкції треба випробувати неруйнівними методами.

Для неруйнівного контролю міцності бетону використовуються прилади, засновані на: методах місцевих руйнувань (відрив зі сколюванням, сколювання ребра, відрив сталевих дисків), ударного впливу на бетон (ударний імпульс, пружний відскік, пластична деформація) і ультразвукового прозвучування. [16].

Визначення міцності бетону полягає у вимірюванні зусиль які прикладаються рівномірно і з рівномірною швидкістю зростання навантажень до зразків матеріалу, які призводять до руйнування, з послідуочим розрахунком напружень при виконанні цих робіт.

Бетонну суміш для контрольних зразків виготовляють згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-114.

Зразки потрібно виготовляти в формах, які відповідають вимогам ГОСТ 22685.

Режим і спосіб тверднення зразків бетонної суміші, призначених для вимірювання на міцність, потрібно визначати згідно з ДСТУ Б В.2.7-224.

Задля виключення можливості випарювання вологи із зразків, до моменту випробувань тримають в формах накритими вологими тканинами при температурі повітря у приміщенні  $20 \pm 5$  °С.

Зразки, що призначені для тверднення в умовах, аналогічних умовам тверднення бетону в монолітних конструкціях, можуть тверднути або у формах або в розпалубленому вигляді.

При транспортуванні зразків бетону їх оберігають від пошкоджень, перепаду вологості середовища та уникати низьких температур щоб запобігти заморожуванню.

Боки, на які здійснюють навантаження зразків, вибирають так, щоб прикладена сила під час випробувань була спрямована паралельно до шарів укладання суміші в формі.

Опорні сторони зразків що будуть піддаватись навантаженням шліфують, або наносять матеріал який швидко твердне на набере на момент випробувань міцність не менше очікуваної міцності зразків бетону.

При випробуванні на стиск зразки-куби і циліндри установлюють однією з обраних граней на нижню опорну плиту преса (або випробувальної машини) центрально відносно його поздовжньої осі з використанням рисок, що нанесені на плиті преса, або спеціального пристрою для центрування.

Прикладання навантажень на зразки здійснюють безперервно зі швидкістю, що забезпечує підвищення розрахункового напруження зразку до його повного руйнування в межах  $(0,6 \pm 0,4)$  МПа/с при випробуваннях на стиск.

Міцність бетону, МПа ( $\text{кгс}/\text{см}^2$ ), розраховується з точністю до 0,1 МПа ( $1 \text{ кгс}/\text{см}^2$ ) при випробуваннях на стиск за формулою:

$$f_{c, \text{cube}} = (a \cdot F \cdot k_w) / A, \quad (2.1)$$

де:  $F$ - руйнівне навантаження, Н ( $\text{кгс}$ );  $A$ -площа робочого перерізу зразка,  $\text{мм}^2$  ( $\text{см}^2$ );  $a$ - ширина поперечного перерізу призми, мм ( $\text{см}$ );  $k_w$  – поправочний коефіцієнт для пористого бетону, який враховує вологість зразків на момент випробування [17]

В експериментальній частині даної роботи для вимірювання міцності бетону на стиск використовувались методи подібні до методу Бринелля, та методу Шора (за методикою відскока).

Метод Бринелля ґрунтується на вдавненні загартованої сталевий кульки з поступовою та рівномірною швидкістю і навантаженням на спеціальному приладі, розрахунок міцності за цим методом роблять по формулі:

$$HB = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.2)$$

де:  $P$ - прикладене навантаження, кПа;  $D$ - діаметр кульки, мм;  $d$ -діаметр відбитку, мм.

Метод за Шором ґрунтується на висоті відскоку від поверхні матеріалу на певну висоту, розрахунок твердості проводять зв'язуючи еталонні показники висоти відскоку і висоту відскоку вимірювань.

Вимірювання на міцність проводились на лабораторному гідравлічному пресі МС-500.

Преси лабораторні випробувальні гідравлічні МС-500 використовують для проведення випробувань зразків будівельних матеріалів на стиск та перевірки стандартних зразків бетонів, цегли та інших матеріалів для будівництва.

Преси МС-500 оснащені торсіонним вимірювачем прикладеної сили. Відображення навантаження, що прикладається на зразок, виводиться на аналоговий циферблат, а поточна швидкість навантаження виводиться на цифровий дисплей в кН/с. Навантажувальний модуль преса оснащено двома вертикальними гвинтовими колонами, по яких вручну переміщається рухлива траверса.

### 2.3 Методика введення нанотрубок в бетон

Існує кілька способів введення ВНТ у бетон. Основні з них об'єднуються в дві групи: з водою затворення (або суперпластифікаторами) та шляхом вирощування ВНТ на цементі чи компонентах цементу. Нанотрубки диспергують у воді з використанням ПАР, полімерних дисперсантів (розчинних у воді полікарбоксилатів, поліакрилової кислоти, меламінформальдегіду та ін.) поліелектролітів, хімічного модифікування сумішшю кислот, а також тривалої ультразвукової обробки.

Введення ВНТ з суперпластифікаторами часто є найефективнішим. Наприклад, при додаванні 0.06 % багаточарових ВНТ виробництва фірми

«Graphistrength» (Франція) від маси цементу з водним розчином суперпластифікатора марки «Поліпласт СП-1» міцність бетону при згинанні підвищується на 38.3%, при стисканні – на 96.8%

Вирощування ВНТ безпосередньо на цементі менше ефективно через зміни його фазового складу і структури при температурах синтезу Трубки, вирощені на окремих компонентах цементу (чотирьохкальцієвому алюмофериті, обпаленому каоліні або  $\text{SiO}_2$  з добавками солей металів), є гідрофобними, що негативно впливає на поведінку системи. Введення ПАР покращує розподіл ВНТ та сприяє підвищенню механічних характеристик бетону.

#### 2.4 Прилади для досліджень

Мікроскоп – прилад для дослідження мікрооб'єктів. Збільшення об'єкта отримується за рахунок відбивання світла від поверхні зразка, проходячи через лінзи зображення збільшується.

Мікроскопи можна поділити за такою класифікацією:

- оптичний мікроскоп;
- цифровий мікроскоп;
- електронний мікроскоп;
- флуоресцентний мікроскоп;
- рентгенівський мікроскоп;
- скануючий мікроскоп.

На рис 2.1 показано будову оптичного мікроскопу. Він складається з: 1- окуляр; 2- насадки; 3- штатив; 4- станина; 5- револьверна головка; 6- об'єктиви; 7- координатний столик; 8- предметний столик; 9- конденсор з діафрагмою; 10- освітлювач; 11- перемикач; 12- гвинт макрометричного фокусування; 13- гвинт мікрометричного фокусування.

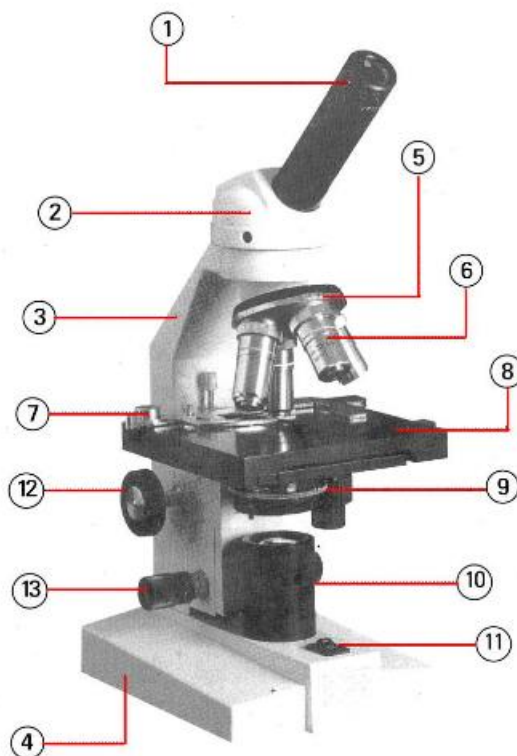


Рисунок 2.1 Будова оптичного мікроскопу

Електронний мікроскоп – вид мікроскопу що використовується задля збільшення зображення предметів, в якому замість світла яке відбивається від поверхні використовують пучки електронів. Оскільки довжина хвилі електрона може бути в 100 000 разів коротша за довжину хвилі фотонів видимого світла , електронні мікроскопи мають вищу роздільну здатність , ніж світлові мікроскопи , і можуть виявити структуру менших об'єктів.

Електронні мікроскопи використовуються для дослідження ультраструктури широкого діапазону біологічних і неорганічних зразків, включаючи мікроорганізми , клітини , великі молекули , зразки біопсії , метали та кристали . У промисловості електронні мікроскопи часто використовуються для контролю якості та аналізу дефектів.

Електронні мікроскопи можна розділити на такі типи:

- просвічувальний електронний мікроскоп;
- електронний мікроскоп із послідовним зрізом;

- скануючий просвічувальний електронний мікроскоп;
- скануючий електронний мікроскоп;
- відбивний електронний мікроскоп;
- скануюча тунельна мікроскопія.

На рис 2.2 показано будову електронного мікроскопу. Він складається з: 1-стійка; 2-джерело електронів; 3-електрони; 4-катод; 5-анод; 6-оптична лінза; 7-зразок; 8-дифракційний об'єктив; 9-проекційний об'єктив; 10-детектор.

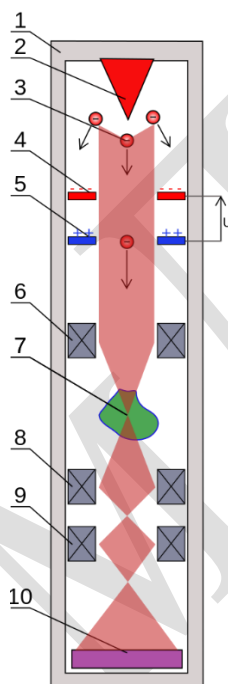


Рисунок 2.2 Будова електронного мікроскопу

Роман-спектрометр — це спектроскопічний метод, який зазвичай використовується для визначення мод коливань молекул, хоча також можна спостерігати обертальні та інші низькочастотні моди систем.

Романівська спектроскопія базується на непружному розсіюванні фотонів, відомому як комбінаційне розсіювання. Використовується джерело монохроматичного світла, як правило, від лазера у видимому, ближньому інфрачервоному або ближньому ультрафіолетовому діапазоні, хоча також можна використовувати рентгенівські промені. Лазерне світло взаємодіє з молекулярними

коливаннями, фононами або іншими збудженнями в системі, в результаті чого енергія лазерних фотонів зміщується вгору або вниз. Зсув енергії дає інформацію про коливальні моди в системі. Інфрачервона спектроскопія зазвичай дає подібну, але додаткову інформацію[19].

Суміш

## Висновки до розділу

Запропоновано методи контролю структури та властивостей як наномодифікаторів, так і готових бетонів, цементного каменю. Використовували як руйнівні та неруйнівні способи контролю.

Для контролю швидкості набору властивостей цементним каменем використовуємо метод вимірювання твердості за принципом Бринелю – неруйнівний спосіб.

Для подальшого контролю використовується метод Шарпі (відскок) та руйнівний спосіб визначення граничної міцності на стискання – руйнування зразків під гідравлічним пресом.

Для контролю структури цементного каменю використовуємо оптичну мікроскопію, а для визначення розмірів та форми дослідних нанотрубок – електронний мікроскоп.



## РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1 Теоретичні передумови створення наномодифікованого бетону

Експериментально показано, що існує певна концентрація ВНТ, що вводяться, до якої механічні характеристики бетону покращуються, а вище цієї концентрації погіршуються.

Крім ВНТ, в якості добавок випробувані порівняно дешеві газофазні вуглецеві волокна, що випускають в США. Вони мають конічну будову графенових шарів, діаметр 60-20 нм, довжину 30-100 мкм та питому поверхню 50-60 м<sup>2</sup>×г<sup>-1</sup>.

Добавки 0.2% вуглецевих газофазних волокон марки «Pyrograf III» від маси портландцементу разом з пластифікатором «Glenium 7500» на основі полікарбоксилатів підвищують міцність при розтягуванні на 22%, а при одночасному введення спіненого кремнегеля — на 26%. Автори дослідження C.Gay, F.Sanchez. J. Transp. вважають, що за зміцнюючої дії газофазні вуглецеві волокна перевершують тонкі ВНТ (діаметром 9.5 нм, довжиною 1.5 мкм з питомою поверхнею 250-300 м<sup>2</sup>×г<sup>-1</sup>) через більший відношення довжина до діаметра[20].

Механізм зміцнювальної дії ВНТ деякі дослідники пов'язують зі структуруванням шарів матриці поблизу поверхні ВНТ. Передбачається також що утворення хімічного зв'язку між ОН-групами на поверхні ВНТ та фазою С-S-H цементу, між поверхневими СО<sub>2</sub>H-групами та гідросилікатами кальцію чи молекулами води.

Можна припустити, що є кілька загальних механізмів дії добавок різних вуглецевих наночастинок. Імовірно структурування матриці графеновими площинами відбувається завдяки впливу π-електронів атомів вуглецю цих площин на електростатичні взаємодії в гелі гідратованих силікатів кальцію.

Сила цієї взаємодії залежить від концентрації та властивостей поверхневих функціональних груп. Інший механізм пов'язаний із зміною реологічних властивостей ПАР, водної дисперсії з ПАР, води замішування та в кінцевому

рахунку - цементного розчину. У всіх випадках можуть створити умови для прискорення процесу гідратації компонентів цементу та утворення більш щільних продуктів гідратації.

Введення ВНТ у бетонне покриття дозволяє проводити моніторинг пошкоджень конструкцій, дистанційно контролювати дорожнє покриття, а також обігрівати його для видалення льоду.

Однак при цьому важливо забезпечити умови однорідного диспергування нанотрубок, що вдається далеко не завжди. Тому багато спроб ввести ВНТ у будівельні суміші не призвели до позитивних результатів та стан цього розділу матеріалознавства оцінюється як зародкове[18].

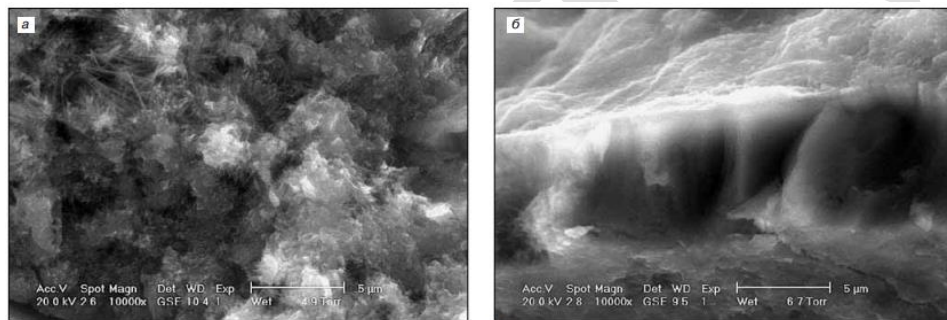


Рисунок 3.1 – Мікроструктура цементної матриці в структурі малозернистого бетону: а – контрольного зразка; б – модифікованого вуглецевими нанотрубками [18].

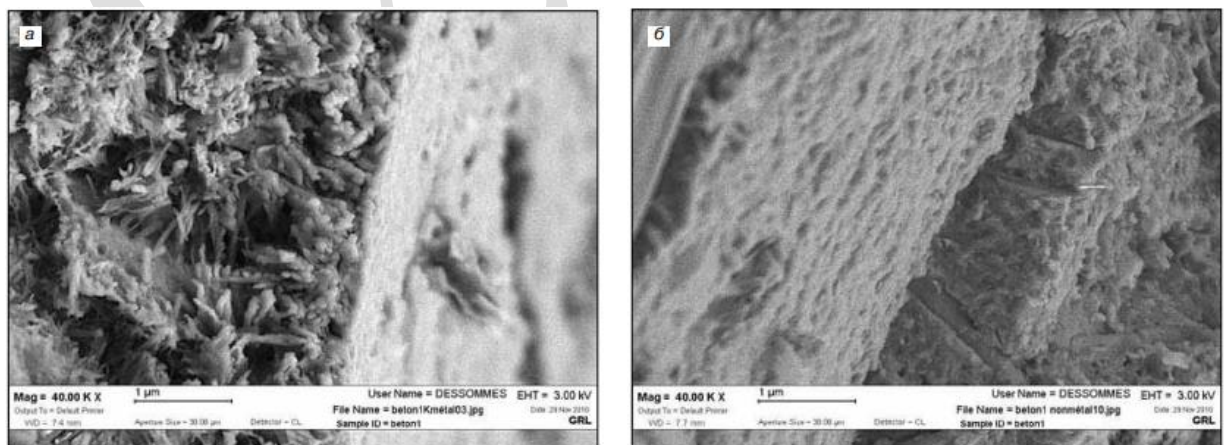


Рисунок 3.2 - Морфологія новоутворень у міжфазному шарі межі заповнювача: а – пухка цементна матриця без вуглецевих нанотрубок; б – модифікована цементна матриця[18].

Проведений мікроаналіз елементного складу структурованого шару цементної матриці (рис. 3.1, б) на поверхні твердої фази показав зміну співвідношення між вмістом атомів кремнію та кальцію за товщиною шару (рис. 3.4). На кордоні між твердою фазою та цементною матрицею зазначено суттєве підвищення інтенсивності піків, що відповідають атомам кальцію, що дозволяє говорити про підвищенні основності гідросилікатів кальцію (рис. 3.3, в). У міру віддалення від граничного шару наростає інтенсивність піків, які відповідають атомам кремнію (рис. 3.3, а, б).

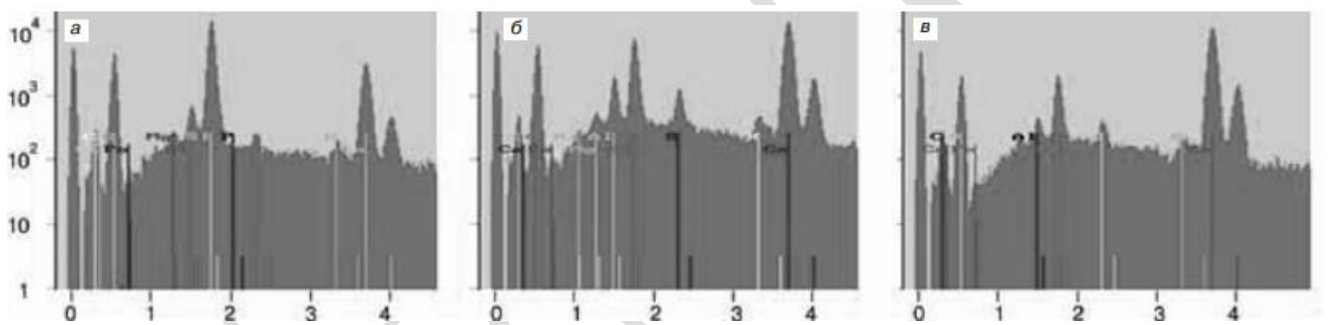


Рисунок 3.3 - Мікроаналіз структурованого шару гідросилікатів кальцію: а – на зовнішній оболонці шару; б – усередині оболонки; в – на межі між твердою фазою та цементною матрицею[18]

Для вивчення кінетики гідратації цементу у присутності багатошарових вуглецевих нанотрубок було проведено дослідження повного тепловиділення та швидкості зміни тепловиділення у термосному калориметрі, які показали, що введення багатошарових вуглецевих нанотрубок викликає підвищення швидкості протікання гідратаційних процесів, що виражається у збільшенні швидкості тепловиділення при утворенні кристалогідратних новоутворень на етапі формування початкового каркасу (рис. 3.4, а). У процесі формування

структурованих шарів підвищеної густини на поверхні цементних частинок інтенсивність гідратації цементу зменшується, відповідно знижуються екзотермічні процеси при твердінні цементної матриці, що наочно відбивається на інтегральних кривих тепловиділення цементного каменю, модифікованого вуглецевими нанотрубками (рис. 3.4 б). При цьому наголошується, що додаткова обробка дисперсій з нанотрубками перед введенням їх у бетонну суміш дозволяє прискорити структуроутворення, що відбивається на формі кривих тепловиділення.

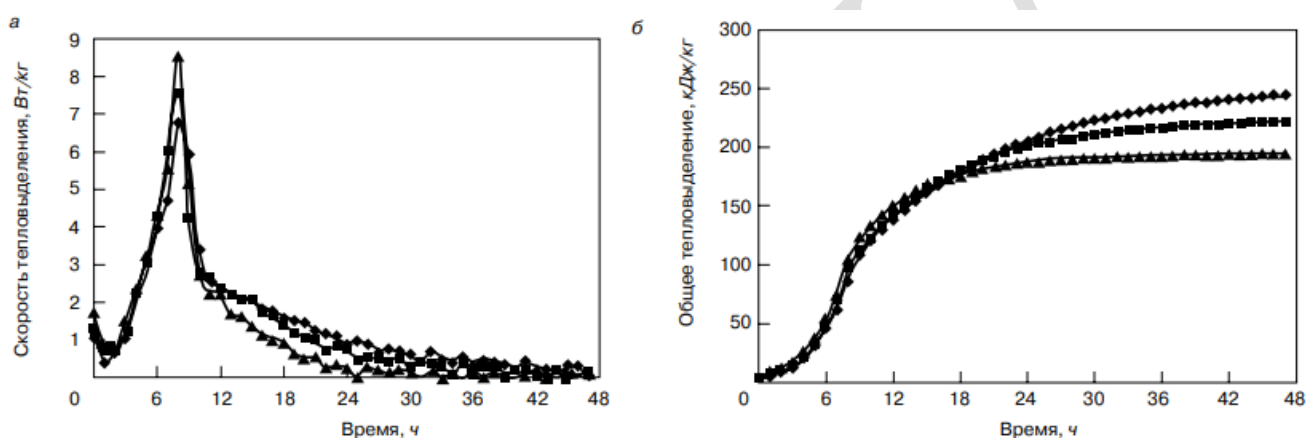


Рисунок 3.4 Вплив вуглецевих нанотрубок на швидкість тепловиділення (а) та загальне тепловиділення (б) при гідратації цементу [18].

Мікроаналіз елементного складу підтверджує зниження дифузії іонів кальцію через структуровану оболонку, що призводить до формування в контактній зоні на поверхні частинок цементу гідросилікатів кальцію підвищеної основності.

У цементних бетонах, модифікованих дисперсіями вуглецевих нанотрубок, внаслідок наявності структурованих шарів цементної матриці пористість значно знижується за рахунок ущільнення новоутворень, що добре проглядається на рис. 3.2 і 3.3. Щільна структура цементного каменю визначає зниження його водопоглинання і відповідно знижує деформації бетону при кристалізації води при дії на бетон низьких температур.

Введення дисперсій вуглецевих нанотрубок у цементні бетони щільної структури дозволяє покращувати механічні характеристики матеріалу. При цьому істотно впливає на механічні характеристики бетону надає вигляд пластифікуючої добавки, що використовується при диспергації вуглецевих нанотрубок.

Структура бетонної суміші зберігається і при затвердінні. Тому структуру бетону слід класифікувати за змістом цементного каменю і його розміщення в бетоні. Однак на властивості бетону визначальний вплив робить його щільність або пористість.

За інших рівних умов обсяг і характер пористості, а так само співвідношення у властивостях окремих складових бетону визначають його основні технологічні властивості, довговічність, стійкість в різних умовах.

У зв'язку з цим доцільно класифікувати структуру бетону з урахуванням її щільності:

- 1) щільна;
- 2) з пористим заповнювачем;
- 3) комірчаста;
- 4) зерниста.

Щільна структура, в свою чергу, може мати контактне розташування заповнювач, коли його зерна стикаються один з одним через тонкий прошарок цементного каменю, і «плаваючі» розташування заповнювач, коли його зерна знаходяться на значній відстані один від одного.

Щільна структура складається з суцільної матриці твердого матеріалу, наприклад, цементного каменю, в якому спрямовані зерна іншого твердого матеріалу (заповнювач) досить міцно пов'язані з матеріалом матриці.

Комірчаста структура відрізняється тим, що в суцільному середовищі твердого матеріалу розподілені пори різних розмірів у вигляді окремих умовно

замкнених осередків. Зерниста структура являє собою сукупність скріплених між собою зерен твердого матеріалу.

Найбільшою міцністю володіє матеріал з щільною структурою, найменшою - з зернистою. Великий вплив на властивості матеріалу надає розмір зерен, пор або інших структурних елементів. У зв'язку з цим в бетоні розрізняють макро- і мікроструктуру. Під макроструктурою розуміють структуру, видиму оком. В якості структурних елементів тут розрізняють: заповнювач, пісок, цементний камінь, повітряні пори.

Мікроструктурою називають структуру, видиму при невеликому збільшенні під мікроскопом. Для бетону велике значення має мікроструктура цементного каменю, яка складається з не прореагованих зерен цементу, новоутворень і мікропор різних розмірів.

Цементний камінь визначає властивості і довговічність бетону. Основною складовою мікроструктури цементного каменю є гідросилікати кальцію. Цементний камінь містить ділянки з різною структурою, складені різними мінералами. Його будова відрізняється складністю, різноманіттям і неоднорідністю.

Змінюючи мінералогічний склад в'язучого і умови тверднення, можна отримати різні типи мікроструктури цементного каменю: пористий, зернистий, волокнистий, стільниковий або складні структури.

Визначальний вплив на властивості бетону надає також мікроструктура заповнювачу. Структура бетону ізотропна, тобто її властивості однакові в усіх напрямках: однак шляхом особливих прийомів формування, або введення спеціальних структуроутворюючих елементів структуру бетону може бути додана анізотропність, тобто її властивості в одному напрямку будуть помітно відрізнятися від властивостей в іншому напрямку .

Для різних видів бетону характерна своя структура. Для важких - щільна, для легких конструктивних - щільна структура з пористими включеннями, пористий

бетон має пористу структуру, великопористий - зернисту. Однак наведені типи структур - умовні, насправді структура бетону відрізняється складністю.

Можуть відрізнятися за властивостями не тільки цементний камінь і заповнювач, а й окремі зерна заповнювача один від одного і окремі мікроб'єми цементного каменю [19].

САНДІ

### 3.2 Визначення ефективного способу підготовки нанотрубок перед введенням

Всі відомі методи синтезу як одностінних, так і багатостінних вуглецевих нанотрубок ведуть до утворення негомогенних матеріалів, які поряд з нанотрубками, що характеризуються як різним діаметром, так і різною довжиною, містять й інші алотропні різновиди вуглецю, такі, як аморфний вуглець, фулерени та графітові наночастинки. До того ж у продуктах синтезу спостерігаються також домішки металевих кластерів, що переважно прикріплюються до вершин пучків нанотрубок і зв'язують одностінні вуглецеві нанотрубки. Ці кластери виникають внаслідок використання у процесах синтезу металевих каталізаторів, які необхідні для формування одношарових структур.

Компоненти сажі, що містить нанотрубки, тісно переплітаються і переплутуються між собою. Все це створює значні труднощі як для встановлення властивостей вуглецевих нанотрубок як фізичних об'єктів, так і для дослідження можливостей їхнього технічного застосування і, природно, робить одним із першочергових технологічних завдань розділення та очищення нанотрубок.

Технологічні підходи, умови, послідовність операцій, які використовуються на сучасному етапі в експериментах, спрямованих на виділення вуглецевих нанотрубок з вуглевмісних осадів, одержаних різними методами, є надзвичайно різноманітними, як завжди на етапі пошуку оптимальних рішень.

Нерозчинність нанотрубок в органічних розчинниках ускладнює використання для їхнього очищення і розділення методів і підходів, основаних на традиційних ідеях рідинної хроматографії і вимагає пошуку нових способів вирішення проблеми.

Орієнтирами пошуку можна вважати розв'язання таких локальних задач:

- відділення вуглецевих нанотрубок від наночасток металевих каталізаторів та оксидів;



- відділення нанотрубок однієї від одної, а також від інших вуглецевих компонентів продуктів синтезу;
- розділення нанотрубок за розмірами.

На першому етапі очищення матеріалу-сирцю позбуваються оксидів і частинок каталізатора, які містяться у ньому. Для цього вихідний матеріал протягом 3 годин прогрівають в 65 % азотній кислоті. Типове співвідношення реагентів – 150 мл кислоти на 100 мг вихідного матеріалу. Результатом такого оброблення кислотою є втрата матеріалом-сирцем близько 20 % своєї маси і формування ним чорного колоїдного розчину в кислоті.

Колоїдний розчин за допомогою центрифуги розділяють на два компоненти - прозору жовто-коричневу кислотну рідину, яка спливає і яку зливають, і чорний осад, який залишається на дні центрифуги. Корисний матеріал - вуглецеві нанотрубки – залишається у чорному осаді. На цій стадії очищення осад містить ще значну кількість захопленої кислоти. Тому наступним кроком очищення є вимивання з нього кислотних залишків. Для цього з осаду готують повторну суспензію, тепер уже в дистильованій воді, і здійснюють її центрифугування. Після кількох послідовних циклів промивання і центрифугування вміст кислоти у продуктах очищення значно зменшується.

Щоб видобути вуглецеві нанотрубки з осаду, що залишився, і збагатити ними рідку фазу, останній піддають диспергуванню у дистильованій воді за допомогою коротких ультразвукових імпульсів. Це приводить до формування слабо окисненої суспензії, що містить близько одного міліграма виключно одностінних нанотрубок і наночастинок на один мілілітр дистильованої води, яку відділяють від залишків осаду простим зливанням. На цьому етапі очищення вихідного матеріалу з його складу виводиться більшість частинок металевих каталізаторів, які розчиняються у кислоті.

Наступним етапом очищення є оброблення водної суспензії, що містить одностінні вуглецеві нанотрубки, ультразвуком. Тривалість такого оброблення становить близько однієї хвилини. Основне призначення цього етапу – відділити

нанотрубки і наночастинки одні від інших. Водночас оброблення ультразвуком, звичайно подрібнює наночастинки, а також розбиває нанотрубки й їхні пучки. Але, зрештою, відмінності у розмірах між одностінними на трубками і розбитими частинками зростають, що є дуже важливим для їхнього подальшого взаємного розділення. Стан очищеного матеріалу після другої етапу очищення ілюструє рис.3.5.

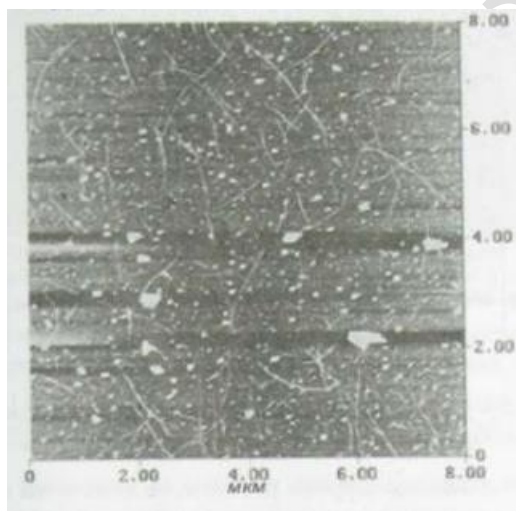


Рисунок 3.5 - Зображення матеріалу одностінних вуглецевих нанотрубок після оброблення азотною кислотою дистильованою водою, центрифугуванням та ультразвуком, одержане за допомогою атомної силової мікроскопії яке фіксує наявність великої кількості домішок та окремих пучків нанотрубок. (Згідно з Holzinger M. et all. Appl. Phys. A 70 (2000) 599) [15].

Завершальним і найважливішим етапом очищення одностінних вуглецевих нанотрубок є їхнє розділення за допомогою хроматографії. Її відмінною рисою у застосуванні до нанотрубок є використання як стаціонарної фази, через яку пропускається суспензія, що містить вуглецеві нанотрубки, так і полімерного матеріалу - поліакрилату калію.

Специфікою поліакрилату калію є залежність його стану від ступеню вологості. У сухому стані близько 99 % частинок полімеру мають розміри, що не перевищують одного мікрметра. Якщо ж поліакрилат калію змочити, ситуація різко змінюється. У намоклому стані він сильно набухає перетворюючись на гель.

Воду з гелю, який утворився, за кімнатної температури неможливо витіснити навіть за допомогою тиску. У процесі набухання, залежно від ступеня змоченості, розміри частинок полімеру можуть зростати у 300 разів. Це приводить до створення між ними дрібних порожнин, достатньо великих щоб забезпечити можливість для нанотрубок і їхніх пучків проходити крізь гель, водночас не пропускаючи або інкапсулюючи у собі наночастинки.

Принцип методики рідинної хроматографії з використанням як стаціонарної фази поруватого поліакрилату калію схематично показує рис.3.6 Він має одну характерну відмінність від традиційної процедури рідинної хроматографії. Застосовуючи останню для забезпечення елюації розчину крізь хроматографічні колонки, часто використовують високий тиск. У такому разі проходження компонентів суспензії крізь гель забезпечується відпомповуванням і створенням вакууму, що стимулює набухлий полімер діяти як губка.

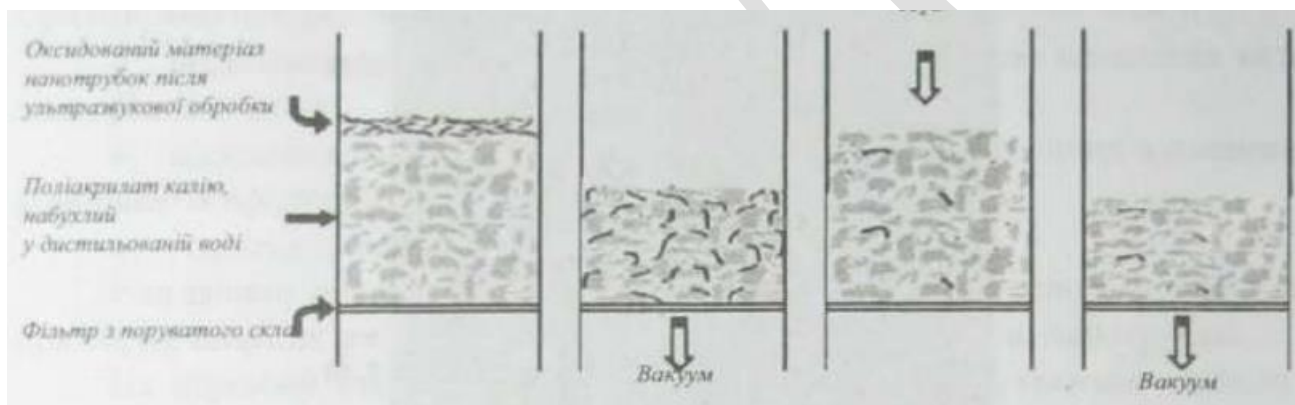


Рисунок 3.6 - Схематичне зображення хроматографічного очищення вуглецевих нанотрубок з використанням поліакрилату калію[15].

Одностінні вуглецеві нанотрубки розмірів, за яких вони не захоплюються порожнинами, вільно рухаються каналами пор, проникаючи крізь гель і фільтр з поруватого скла як перша фракція. Такі нанотрубки становлять близько 40 % від загальної їхньої маси у суспензії.

Матеріал, що залишився в порах гелю після першого проходження суспензій, містить значну кількість інших фракцій одностінних вуглецевих нанотрубок нижчої якості. Вони можуть бути вимиті за допомогою стимулювання додаткового

набухання гелю у дистильованій воді і відпомповування вмісту пор. Якість другої фракції хроматографічної обробки матеріалів, що містять одностінні вуглецеві нанотрубки, можна оцінити на рис. 3.6, б.

Перша фракція матеріалу, виділеного за допомогою такої розмірної хроматографії, містить велику кількість одностінних вуглецевих нанотрубок і зовсім малу кількість домішок, які на мікрознімку проявляються у дистилаті світлих точок більшого чи меншого діаметра. Як правило, це аморфний вуглець, але серед цих домішок є й мікрочастинки металевих каталізаторів.

Наступна фракція очищеного матеріалу, як видно з рис. 3.7, б, містить значно більше наночастинок і продуктів руйнування, ніж перша. А більшість роздробленого ультразвуковим обробленням вуглецевмісного матеріалу, у зв'язку зі специфікою стаціонарної фази хроматографічної установки, залишається у порах поліакрилату калію.

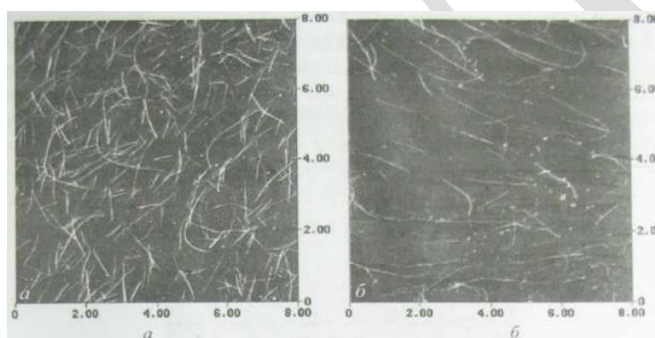


Рисунок 3.7 - Зображення першої (а) і другої (б) фракції одностінних вуглецевих нанотрубок після хроматографічного розділення з використанням поліакрилату калію як нерухомої фази, одержані за допомогою атомної силової мікроскопії. (Згідно з Holzinger M. et all. Appl. Phys. A 70 (2000) 599)[15].

Як бачимо, очищення вуглецевих нанотрубок за допомогою технічних прийомів фільтрування, центрифугування і хроматографії диспергованих ультразвуком суспензій вихідних матеріалів дає змогу до певної міри відділити великі частки від індивідуальних нанотрубок, розділити їх за розмірами, але вона не відділяє повною мірою нанотрубки від наночасток. Тому необхідними додаткові засоби очищення, які б давали змогу позбуватися вмісту вуглецевих наночастинок

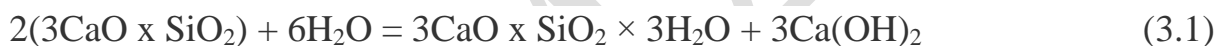
різної природи, структури і форми. Непотрібні вуглецеві конструкції за сприятливих обставин можна було б знищити звичайних окисленням, яке приводить до утворення вуглекислого газу.

Оксиди можна розчинити, додатково обробивши у придатній для цього кислоті. Сприятливі обставини повинні означати те, що окислюються непотрібні частинки, а окиснення потрібних або зовсім не відбувається (що звичайно, малоймовірно), або відбувається набагато повільнішими темпами. Саме останній варіант і реалізується у разі вуглецевих нанотрубок, коли конденсат, що містить нанотрубки, обробляють за високих температур за допомогою кисню чи звичайного повітря[15].

### 3.3 Процес набуття міцності бетонів.

Твердіння портландцементу відбувається в результаті комплексу складних хімічних та фізико-хімічних процесів. До хімічних процесів при твердінні цементу можна віднести процеси гідратації, гідролізу та обмінної взаємодії, що протікають при замісі цементу водою. Склад новоутворень визначається хімічною природою безводних сполук, співвідношеннями твердої та рідкої фаз, температурними умовами.

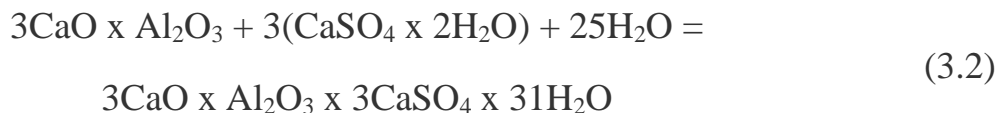
Вода в процесі взаємодії з цементом насичується гідроксидом кальцію, який є продуктом гідролізу клінкерних мінералів, гіпсом та лугами, що містяться в цементі. Наявність та концентрація цих речовин у рідкій фазі цементу, який твердне, суттєво впливає на склад гідратних новоутворень. Основні клінкерні мінерали-силікати при взаємодії з водою утворюють гідросилікати кальцію – слабо закристалізовані речовини, що мають змінний склад. Так, за кімнатної температури, реакція трикальцієвого силікату ( $C_3S$ ) з водою описується рівнянням:



Порівняно з трикальцієвим силікатом, гідратація двокальцієвого силікату ( $b-C_2S$ ) відбувається повільно особливо в початковий період твердіння. За даними Ю. Буття та В.В. Тимашова ступінь гідратації  $b-C_2S$  становить через 1 добу - 5...10%, 28 діб - 30...50%, тоді як для  $C_3S$  через 1 добу - 25...35%, 28 днів - 78...80%.

Високою гідратаційною активністю характеризуються алюмінати кальцію. Первинними продуктами гідратації трикальцієвого алюмінату ( $C_3Al$ ) є, переважно, гідроалюмінати кальцію типу  $C_4AlH_n$ , що кристалізуються у вигляді гексагональних пластинок, потім переходять у кубічні кристали  $C_3AlH_6$ .

За наявності води та сульфату кальцію, що вводиться в цемент для регулювання термінів схоплювання, утворюються комплексні сполуки – гідросульфоалюмінати кальцію. У насиченому водному розчині гідроксиду кальцію та гіпсу реакція йде за схемою:



За хімічним складом, високосульфатний гідросульфоалюмінат ідентичний до природного мінералу – еtringіту.

Реакції гідратації починаються практично відразу після замішування цементу водою. Через кілька хвилин рідка фаза стає пересиченим щодо гідроксиду кальцію, що виділяється при гідролізі аліту та сульфату кальцію.

На часточках алюмінату та алюмоферитів утворюється плівка кристалів еtringіту, що під тиском кристалізації розривається. Це сприяє подальшому проходженню реакції.

Утворення еtringіту практично припиняється через добу після замісу, а приблизно через годину після додавання води до цементу утворюються перші частинки гідросилікатів розміром близько 0,1 мкм.

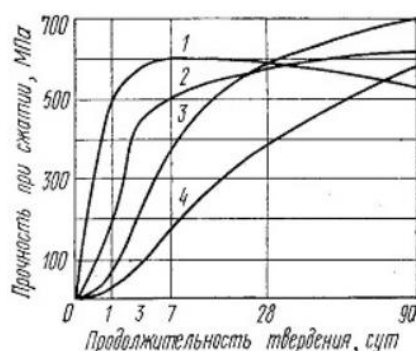


Рисунок. 3.8 Кінетика твердіння цементного каменю при застосуванні цементів із зернами різного розміру: 1 - <3 мкм; 2 - 3...9 мкм; 3 - 9...25 мкм; 4 – 25...50 мкм

Гідросилікати створюють просторову структуру. Це призводить до збільшення щільності цементного тесту та його схоплювання. В даний час існують два протилежні погляди на механізм гідратації цементу. Частина дослідників дотримуються так званого розчинного механізму, згідно з яким процес гідратації передуює розчиненню безводних сполук.

Ряд вчених віддає перевагу топохімічному або змішаному механізму гідратації. За топохімічним механізмом молекули води або іони  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$

приєднуються безпосередньо до поверхневих шарів кристала з утворенням первинного гідратованого шару певної товщини та подальшим переходом гідратованих іонів у розчин. За змішаним механізмом, гідратація відбувається частково в результаті розчинення, і частково – топохімічно.

Незважаючи на численні дослідження, до цього часу не розроблена ще єдина теорія твердіння цементу. З позицій фізико-хімічної механіки П.А. Ребіндер поділяє процес твердіння на три стадії:

1. Розчинення у воді клінкерних мінералів та виділення кристаликів гідратів;
2. Утворення коагуляційної структури - пухкої просторової сітки
3. Зростання та зрощення кристалів.

Міцність цементного каменю обумовлена двома типами зв'язків. Зв'язок першого типу обумовлюється фізичним тяжінням полярних продуктів, що утворюються у процесі гідратації ван-дер-вальсовими силами. У міру подальшого твердіння при зрощуванні утворень та зменшенні їх питомої поверхні міцність збільшується за рахунок сильних хімічних зв'язків, незважаючи на деструктивні процеси, що виявляються при перекристалізації сформованого каркасу.

Відповідно до сучасних уявлень, розвинених під керівництвом акад. П.А. Ребіндер, з пересиченого розчину новоутворення кристалізуються в два етапи. Протягом першого відбувається формування каркасу із виникненням контактів зрощення між кристалами гідратів. При цьому можливе також зростання кристалів, що зростаються між собою. На другому етапі нові контакти не виникають, а відбувається лише обростання вже наявного каркаса, тобто зростання кристалів, що становлять його. В результаті підвищується міцність цементного каменю, проте можуть виникнути і внутрішні розтягувальні напруги. Вирішальну роль грає ступінь пересичення розчину. При малому пересиченні кількість кристалів невелика, де вони зростаються. Для найбільшої міцності штучного каменю необхідні оптимальні умови гідратації, що забезпечують виникнення новоутворень достатніх розмірів за мінімальних навантажень[13].



Фізико-хімічні реакції гідратації створюють нові монолітні сполуки, які надають матеріалу властивості штучного каменю. Нова якість формується протягом багатьох діб (остаточно приблизно через півроку) і в ідеалі міцнісні властивості бетонної конструкції повинні відповідати бетону певного класу і марки. За часом процес визрівання каменю має дві послідовні стадії: початкова — схоплювання, і завершальна — твердіння. По його завершенні бетон може навантажуватися.

Бетоном користуються не відразу після затвердіння, так як може знадобитися деякий кількість часу, щоб довести матеріал до об'єкта. Суміш повинна залишатися рухомий, чому сприяє механічне перемішування розчину в міксері автосмесителя. Тиксотропія дозволяє зберегти основні властивості суміші до її заливки, відкладаючи старт початковій стадії дозрівання. Однак слід знати, що якщо час затягнути або температура підніметься, розвивається незворотній процес «зварювання» розчину, в результаті якого знизяться його характеристики.

Тривалість схоплювання знаходиться в залежності від температури повітря — від 20 хв. до 20 годин. Найбільша тривалість цього процесу взимку при температурних значеннях близько 0 град. Заливка фундаменту в цей період буде супроводжуватися подовженням інтервалу початку схоплювання від 6 до 10 годин, а сама стадія розтягнеться на 15 – 20 г.

Оптимально заливати бетон при 20 градусах. Тоді за умови, що розчин затворен за годину до заливки, схоплювання почнеться через одну годину і завершиться через 60 хв. Спекотна погода сприяє практично миттєвого схоплювання розчину за 10 – 20 хв.

Оптимальне протягом гідратації при твердінні розчину: температурний коридор від 18 до 20 град., вологість близька до 100%. Відхилення від цих параметрів значною мірою змінюють швидкість твердіння каменю. Повне визрівання бетону тривати кілька років.

Разом з тим на цій стадії швидкість твердіння закономірно змінюється з часом. Наприклад, для бетону М300 до кінця 3-го дня вона досягає 50%, на 14-й день становить до 90%, а на 28-й день — 100%. Далі через три місяці міцність підвищується ще на 20%, а через 3 роки може стати на 100% більше, ніж була до кінця 28 діб після замішування.



Рисунок 3.9 Мікроструктури портландцементного клінкеру: зліва гідратованого протягом 24 год; справа - 3 доби, х 6000 [5]

Зниження температурних показників середовища веде до уповільнення тверднення. Нульова позначка на термометрі зупиняє процес через замерзання води в бетоні (знижується якість бетону), а підйом значень знову його відновлює. Суміш починає висихати при нестачі або відсутності вологи, однак це може уповільнити і зупинити правильне твердіння, що перешкодить заданого набору властивості бетоном.

А ось автоклавного затвердіння сумішей значно прискорюється при підвищених значеннях температурно-вологісного режиму: 80 – 90 град. і 100% вологості, що веде до прискореного зростання міцнісних показників. За рахунок вологи в повітрі може скорочуватися інтервал набору міцності розчином, який покладений відкрито.

Бетони більш високих марок (складаються з більшої кількості цементу кращої якості) твердіють і набирають міцність швидше, тому обробляти їх слід більш оперативно. В інтервалі з 3-ї по 10-ту добу після укладання нормативний набір міцності бетону забезпечується близькими до ідеальних умов витримки. У

теплу погоду розчин вкривається вологоємкості матеріалами, через які камінь зволожується цілодобово 6 – 7 разів, і перекривається щільною плівкою.

У сонячну погоду він ховається від прямих променів. Взимку бетон може штучно прогріватися зсередини, утеплятися, обігріватися тепловими генераторами, щоб запобігти замерзанню води, і ізолюється від опадів. Важливим параметром для продовження робіт є нормативно-безпечний термін набору міцнісних властивостей

Нормативно-безпечним терміном дозрівання бетонів можна вважати значення 50%, а безпечним — від 72% до 80% від марочного значення, що, наприклад, важливо знати при роботах на фундаменті.

Чинники, які керують набором властивостей міцності каменю, включають:

- скільки часу минуло після заливки,
- температурно-вологісний режим витримування,
- якість (активність) і марку цементу,
- співвідношення води і цементу в розчині,
- пропорції компонентів в суміші,
- спосіб ущільнення,
- технологію перемішування,
- спосіб і швидкість укладання,
- якість і регулярність зволоження,
- наявність пластифікаторів (добавок-прискорювачів твердіння) в суміші взимку та ін.

Підвищення показника марки бетону залежить від збільшення частки більш високої марки цементу в суміші, пропорцій компонентів. Марка прямо впливає на набір міцності бетону. Для низьких марок критична міцність має більше значення.

У наборі цієї властивості істотну роль відіграють форма і фракція зерен натуральних наповнювачів. Їх неправильна форма і підвищена шорсткість забезпечують кращі умови зчеплення і якість бетону. Відомо, що збільшення частки води в бетонній суміші здатне привести до розшарування маси матеріалу. Наслідком цього також стає те, що при відносному збільшенні частки води в розчині на 60% від оптимального значення ( $v/c = 0,4$ ) відбувається недобір міцності на 50% від марочної. Однак при співвідношенні вода/цемент 1/4 період тужавіння (зміцнення) скорочується в два рази.

Щоб прискорити процес і мінімізувати витримку бетону, доцільно застосовувати піскобетон з низьким співвідношенням вода/цемент. Неущільнений бетонний розчин має шанси визріти лише до 50% від нормативної міцності навіть при оптимальному співвідношенні вода/цемент. Разом з тим ручне ущільнення здатне підвищити його міцність на 30 – 40%, а віброущільнення підвищує міцність до нормативних 95 – 100% [14].

### 3.4 Виготовлення зразків для дослідів

Для виготовлення зразків використовувались такі компоненти :

- цемент марки ПЦ-500
- кар'єрний пісок
- модифікаційну добавку «Coral MasterSpecial»
- вуглецеві нанотрубки
- воду

Для виготовлення контрольних зразків до суміші вуглецеві нанотрубки не додавались.

Coral MasterSpecial - поліфункціональний модифікатор, застосовується для виробництва товарного бетону з підвищеними вимогами щодо водонепроникності, морозостійкості, хімічної стійкості. Має кольматуючу, пластифікуючу, гідрофобізуючу дію і ущільнює структуру бетону. Усуває сульфатну корозію і підвищує опір бетону гідростатичним та гідродинамічним впливам.

Область застосування:

- масивні, густоармовані та особливо відповідальні конструкції;
- високоміцні бетони;
- сульфатостійкі бетони;
- фігурні елементи мощення;
- надання спеціальних властивостей.

Покращення міцності:

- збільшення ранньої міцності на 20-40% ;
- збільшення марочної міцності на 5-15%;

Переваги використання:

- збільшення пластичності з П2 до П5;
- зниження водопотреби на 15-30%;

- морозостійкість від F400;
- водонепроникність W8-W12;
- зменшення витрати цементу на 10-20;
- полегшення укладання бетонної суміші.

Дозування:

- для товарного бетону 0,6 - 1,0% від маси в'язучого;
- для бетону, що самоущільнюється, 1,0-1,2% від маси в'язучого[20].

Бетону суміш виготовляли за допомогою такого устаткування:

- ваги електронні, для зважування необхідної кількості компонентів;
- мірний стакан, для вимірювання необхідної кількості суспензії;
- металева ємність, для перемішування компонентів;
- шпатель, для перемішування компонентів;
- пластикова ємність, використовувалась як опока.

Методику виготовлення бетонної суміші можна описати в такі етапи:

1. випарювання або просушка піску, для виведення вологи;
2. просіювання піску, для видалення мусору та інших фракцій піску;
3. виготовлення суспензії води з вуглецевими нанотрубками;
4. додавання до суспензії модифікатора;
5. зважування необхідної кількості піску;
6. зважування необхідної кількості цементу;
7. зважування необхідної кількості суспензії;
8. замішування зваженої кількості піску та цементу до однорідної суміші;
9. додавання до отриманої суміші необхідну кількість суспензії;
10. замішування цементно-піщаної суміші та суспензії до однорідної суміші;
11. додавання в форму необхідної кількості бетонної суміші;
12. прикладання вібрацій для ущільнення суміші;
13. витримка суміші у формі впродовж необхідного часу;

- 14.дiставання зразкiв з форми пiсля проходження необхідного часу;
- 15.шлiфування площини зразкiв.

Для вимiрювання оптимальної кiлькостi вуглецевих нанотрубок для експерименту було виготовлено загально 4 групи зразкiв по 4 зразки, три з них легованi наномодифiкаторами та одна група контрольних зразкiв без ВНТ.

Для виготовлення всiх груп зразкiв використовувалась однакова кiлькiсть компонентiв, 1 кiлограм цементу, 1,61 кiлограм пiску, 10,8 грам модифiкатору та 259,2 грами води.

Групи зразкiв якi були модифiкованi мали такий вiдсоток ВНТ:

1. чотири зразки з добавкою 0,01 грам нанотрубок на 1 кiлограм цементу (0,001 % вiд цементу);
2. чотири зразки з добавкою 0,1 грам нанотрубок на 1 кiлограм цементу (0,01 % вiд цементу);
3. чотири зразки з добавкою 0,3 грами нанотрубок на 1 кiлограм цементу (0,03 % вiд цементу).

Було використано дослiднi нанотрубки, отриманi шляхом конденсавання з парогазової сумiшi на елементах-каталiзаторах. Трубки надано приватним пiдприємством.

Форма та розмiр нанотрубок, показанi на фото електронної мiкроскопiї. Виходячи з наданих зображень, а також наближений аналiз їх поведiнки за рiзних умов дослiдження дозволяє припустити, що даннi трубки вiдносяться до мультистiнних (багатостiнних) вуглецевих нанотрубок з чистотою 50...60%.

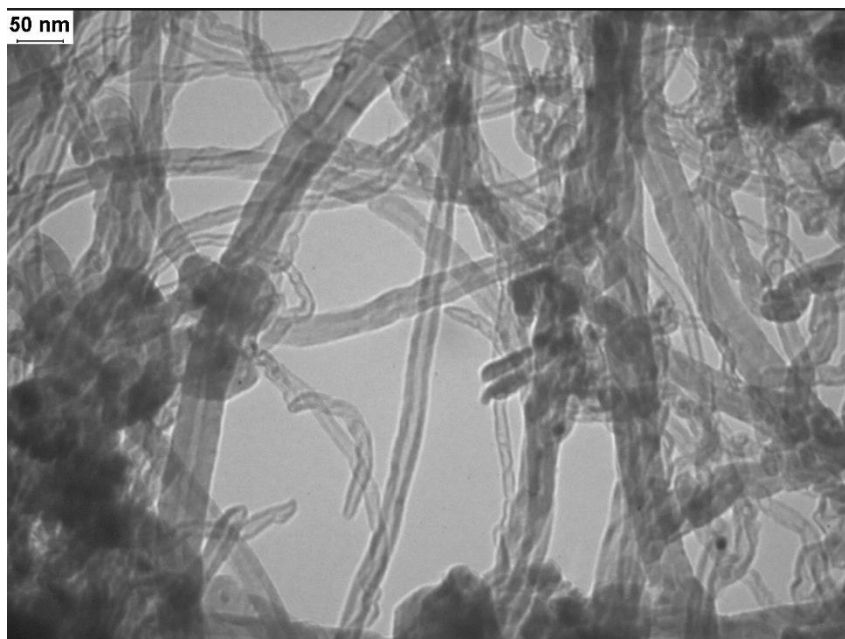


Рисунок. 3.10 Дослідні багатостінні нанотрубки, використані в роботі.

Нанотрубки диспергували в пластифікаторі-добавці з використанням ультразвукового диспергатора потужністю 100 Вт. Дисперсія оброблялась 20 хвилин і використовувалась разом із водою.



### 3.5 Визначення показників міцності наномодифікованого бетону

Було проведено випробування виготовлених зразків на міцність при стисканні, випробування за методом Шору (відскоку), та спрощене вимірювання твердості за методом Бринеля.

#### 3.5.1 Визначення динаміки набуття міцності наномодифікованого бетону

Зважаючи на потребу отримання даних без руйнування зразків використовували метод Бринеля для неруйнівного методу контролю швидкості набору міцності (твердості) цементної суміші.

Показники твердості бетону за Бринелем знімали через сталий проміжок часу – 15 годин. Випробування проводились за допомогою 19 міліметрової сталеві кульки, яка піддавалась навантаженню за допомогою двохкілограмової гирі (2кГ) протягом хвилини, - твердість отримували в одиницях НВ, як відношення навантаження до площі відбитку, залишеного кулькою після зняття навантаження.

Вже після 15 годин з моменту додавання сумішей в форми можна отримати динаміку зміни властивостей за допомогою неруйнівного методу контролю.



Рисунок 3.11 Випробування на міцність за допомогою сталеві кульки до якої прикладалось навантаження в 2 кілограм-сили.

При випробовуванні сталість навантаження забезпечували шляхом витримки гирі у напрямній трубці (умовно на фото не показана). Результати випробувань подані у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Глибина відбитку сталеві кульки діаметром 19 мм на поверхні зразків та отримана твердість

	Еталон	1 (0,001% ВНТ)	2 (0,01% ВНТ)	3 (0,03% ВНТ)
Діаметр відбитку	10 мм	29 мм	8 мм	4мм
Твердість, НВ 19/2	0,2 кгс/мм <sup>2</sup>	0,22 кгс/мм <sup>2</sup>	0,25 кгс/мм <sup>2</sup>	0,5 кгс/мм <sup>2</sup>

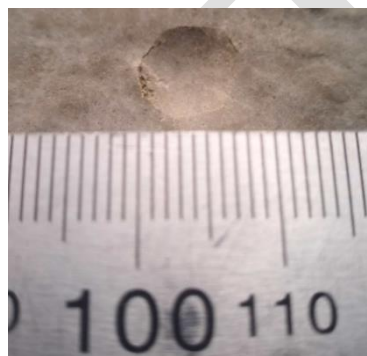


Рисунок 3.12 Приклад залишеного відбитку сталеві кулькою після зняття навантажень.

Таким чином, динаміка набору міцності (твердості) бетону виглядає наступним чином:

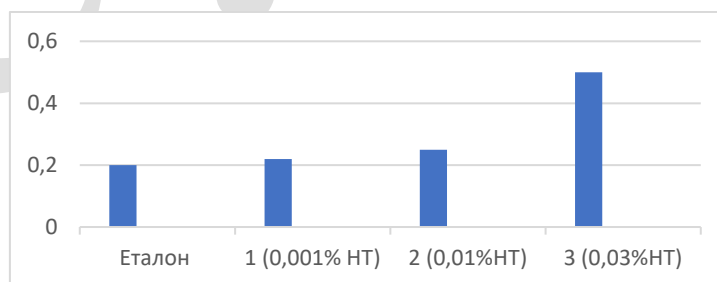


Рисунок 3.13 - Діаграма зміни твердості зразків цементного каменю при додаванні багатостінних вуглецевих нанотрубок після 15 годин

Зі стовпчатої діаграми видно, що додавання 0,001% багатостінних нанотрубок дало приріст твердості на 10% у порівнянні з контрольним зразком, що не містить нанотрубок, додавання 0,01 % багатостінних нанотрубок у порівнянні з контрольним зразком дало приріст твердості на 20 %, додавання 0,03 % багатостінних вуглецевих нанотрубок у порівнянні з контрольним зразком дало приріст твердості на 60 %.

Збільшення міцності цементного каменю призвело до неможливості визначення твердості за методом Бринеля при навантаженні 2кГ.

З метою подальшого відслідковування приросту міцності тверднучого цементного каменю була застосована змінена методика вимірювання твердості. Для можливості її реалізації щодо цементного каменю на етапі твердіння використовували наступні умови:

- На поверхню зразків по трубці скидалася сталева кулька вагою 28,2 грами та діаметром 19 мм;
- Висота скидання и 600 мм;
- Глибина отриманого відбитку вимірювалася штангенциркулем з точністю до 0,1мм
- Глибина відбитку перераховувалася в площу відбитку і в твердість.

Результати вимірювань представлені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Залежність твердості (НВ) від часу твердіння цементного каменю

Номер зразку	Час твердіння		
	15 годин	37 годин	55 годин
Еталон	НВ 0,059	НВ 0,16	НВ 0,41
1 (0,001% НТ)	НВ 0,055	НВ 0,2	НВ 0,41
2 (0,01%НТ)	НВ 0,046	НВ 0,14	відсутній
3 (0,03%НТ)	НВ 0,20	НВ 0,41	відсутній

За результатами таблиці наведено графік залежності твердості

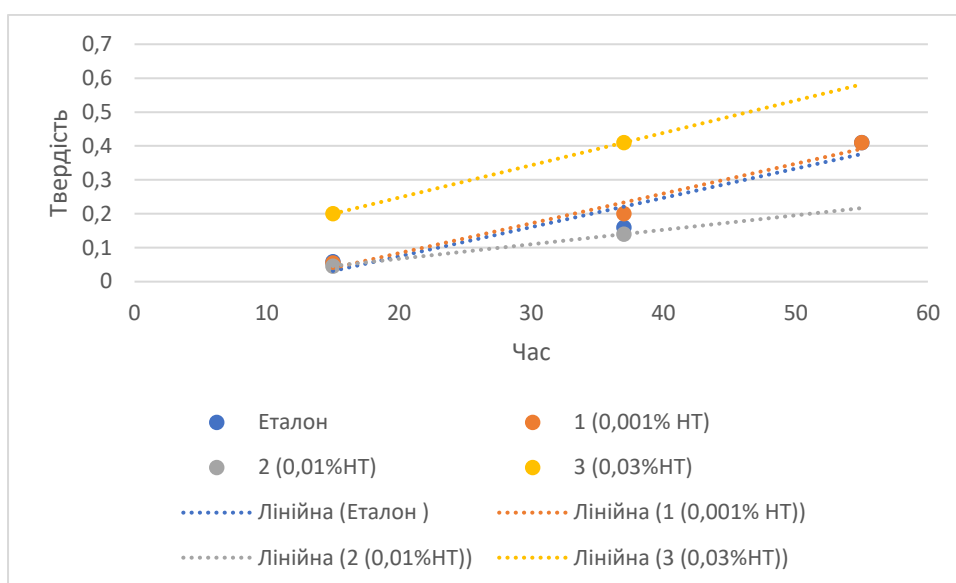


Рисунок 3.14 - Графік залежності твердості бетону (НВ) від часу твердіння цементного каменю

З графіку видно, що збільшення вмісту нанотрубок до 0,03% збільшує швидкість набору цементним каменем твердості за перші 15 годин в 3,5 рази, а протягом від 15 годин до 37 годин в 2,5 рази.

### 3.5.2 Визначення зростання показників міцності за методом відскоку

Методика вимірювання твердості за Бринелем дозволяє простежити динаміку набору твердості неповністю затверділої цементної суміші, проте не може бути застосована для затверділого цементного каменю із-зі відсутності пластичного деформування в такому матеріалі.

Для подальшим спостереженням за зміною міцності цементного каменю при різному вмісті нанотрубок використовуємо спрощений метод визначення міцності бетону за Шором (інструмент - склерометр - метод відскоку). Замість молотку Шмидта (склерометру) застосовуємо відносну висоту відстрибування кульки – висота відскоку пропорційна міцності бетону (цементного каменю).

Методика відноситься до неруйнівних методів контролю і дозволяє з певною точністю визначити твердість і міцність твердого бетону:

- сталеві кульки вагою 28,2 грамів та діаметром 19 мм;
- висота падіння кульки 400 мм,

Для визначення висоти відскоку кульки використовувалося сповільнене відеозйомка.



Рисунок 3.13 «Стоп-кадр» сповільненої зйомки: Вимірювання висоти відскоку сталеві кульки еталонного зразку.

На рис. 3.13 Зображено сталеву кульку в момент відскоку від поверхні зразку, а саме контрольної групи.

Таблиця 3.3

Показники висоти відскоку сталеві кульки від поверхні зразків

	1 випробування	2 випробування	3 випробування	Середнє значення	Відносна величина
Еталон	38 мм	39 мм	43 мм	40	1
1 (0,001% НТ)	44 мм	43 мм	44 мм	42	1,05
2 (0,01%НТ)	44 мм	45 мм	46 мм	45	1,125
3 (0,03%НТ)	55 мм	60 мм	65 мм	60	1,5

За результатами, наведеними в таблиці, побудовано графік залежності відносного збільшення твердості в зразках цементного каменю віком 7 діб.

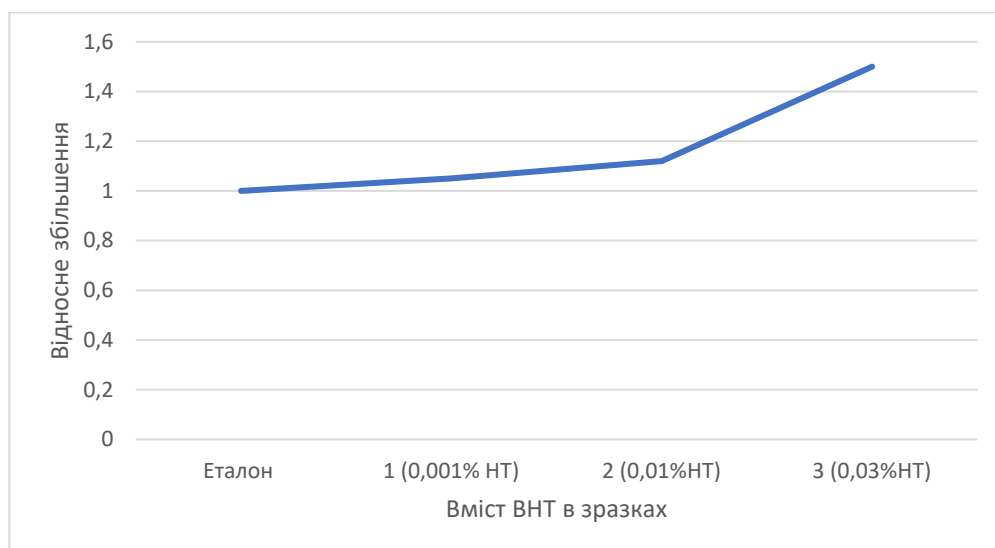


Рисунок 3.14 - Графік залежності місту вуглецевих нанотрубок до відносного збільшення твердості в зразках цементного каменю віком 7 діб.

З графіків видно, що цементний камінь віком 7 діб з вмістом 0,03 % багатостінних нанотрубок має міцність у 1,5 рази вищу за контрольний зразок (еталон).

Після аналізу отриманих показників можна сказати що тенденція яка визначилась в перших двох дослідях щодо значних покращень властивостей 3 групи зберіглась.

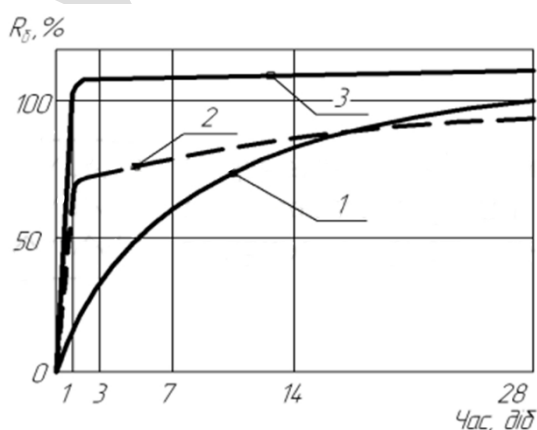


Рисунок 3.14 Графік залежності часу витримки бетонів до % набуття максимальної міцності

Для порівняння, на рисунку 3.14 наведено графік швидкості набору міцності бетону 1 – в нормальних умовах твердіння; 2 – пропареного при атмосферному тиску і температурі 85° С; 3 – запареного в автоклаві при тиску пари 0,8 МПа і температурі 175° С.

Порівняння тенденції до набору швидкості твердіння цементного каменю (бетону), модифікованого багатостінними нанотрубками в кількості 0,03% дозволяє припустити, що вони можуть конкурувати за швидкістю набору міцності з бетоном, пропареним при атмосферному тиску і температурі 85°С.

При цьому, введення нанотрубок набагато більш технологічніше, не має обмежень по габаритам виробів і не вимагає високоенергетичного обладнання для його реалізації.

### 3.5.3 Співставлення результатів випробування міцності неруйнівним і руйнівним способом при стисканні цементного каменю

Були проведені випробування на стискання за допомогою гідравлічного пресу. Отримані результати вимірювань подані в таблиці 3.4.



Рисунок 3.15 - Зразки для випробування на стиск: а) – до випробувань, б) - початок руйнування зразку, в) – зруйнований зразок після випробувань

## Показники випробування на стискання

	1 випробування	2 випробування
Еталон	13 МПа	12,5 МПа
1 (0,001% НТ)	22,3 МПа	23 МПа
2 (0,01%НТ)	24 МПа	20 МПа
3 (0,03%НТ)	27 МПа	26 МПа

Через невідповідність геометричної форми зразків вимогам для випробувань показники міцності не можна вважати абсолютними, натомість однотиповість випробувань дозволяє порівнювати отримані значення між собою.

Отримані результати руйнівного способу контролю показують туж саму тенденцію, що й неруйнівні методи: а саме покращення властивостей з ростом відсотку ВНТ в зразках в межах досліджуваних концентрацій.

3.5.4. Аналіз впливу модифікування нанотрубками на мікроструктуру цементного каменю.

З метою глибокого аналізу механізмів пришвидшеного твердіння цементного каменю було проаналізовано мікроструктури, отримані в різний час на початкових етапах твердіння.



Рисунок 3.16 Мікроструктура еталонного цементного каменю (без нанотруbkового модифікування) через: а) 15 годин б) 37 годин в) 7 діб збільшення, x200



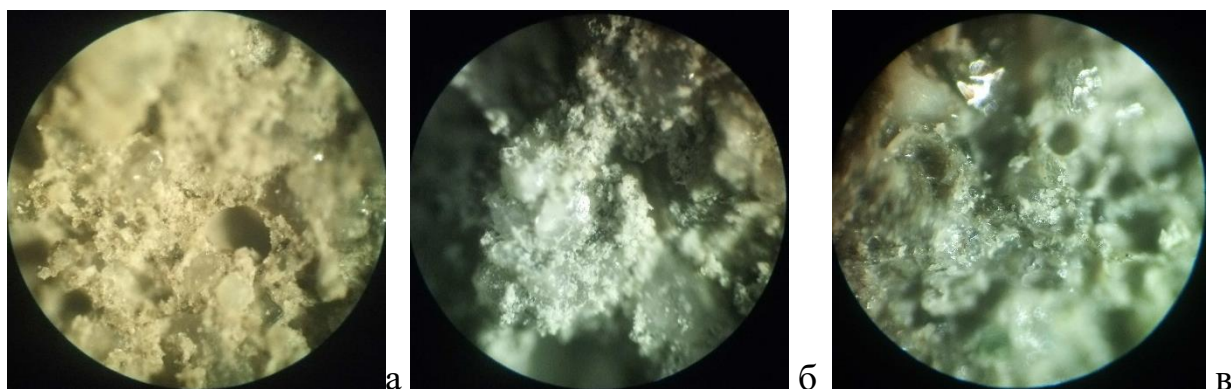


Рисунок 3.17 Мікроструктура цементного каменю з додаванням 0,001 % БВНТ через: а) 15 годин б) 37 годин в) 7 діб збільшення x200

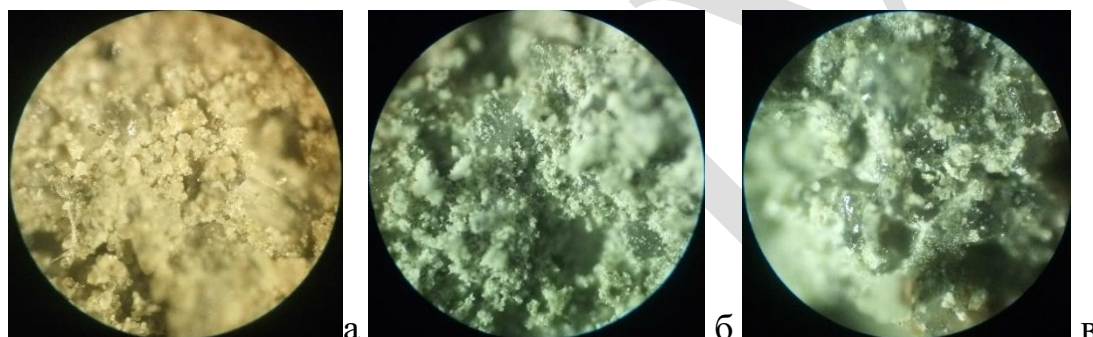


Рисунок 3.18 Мікроструктура цементного каменю з додаванням 0,01 % БВНТ через: а) 15 годин б) 37 годин в) 7 діб збільшення x200

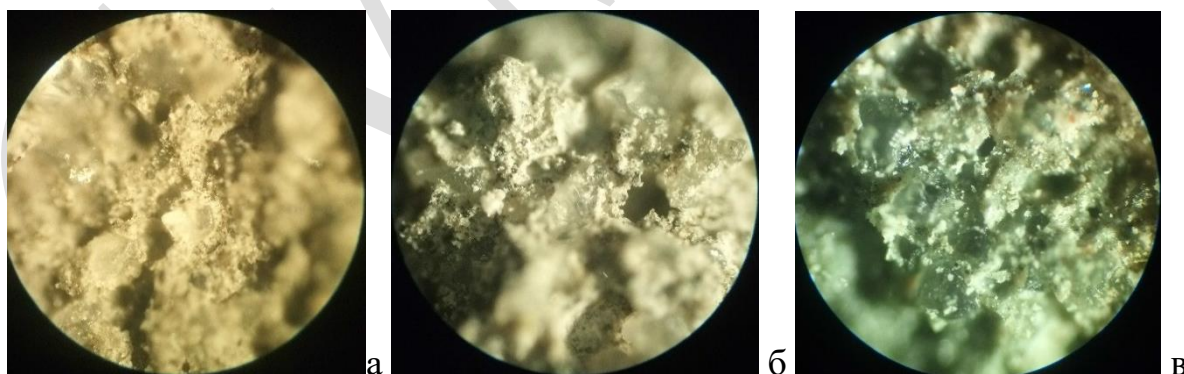


Рисунок 3.19 Мікроструктура цементного каменю з додаванням 0,03 % БВНТ через: а) 15 годин б) 37 годин в) 7 діб збільшення x200

Дослідження мікроструктури цементного бетону показують, що введення вуглецевих нанотрубок приводить до кардинальної зміни морфології кристалогідратних новоутворень у цементній матриці

Введення дисперсії вуглецевих нанотрубок призводить до структурування цементної матриці з утворенням щільної бездефектної оболонки по поверхні твердих фаз, включаючи частинки цементу та заповнювача (рис. 3.1, б), що забезпечує краще зчеплення з них поверхнею. При цьому за допомогою контактних взаємодій структурованих граничних шарів формуються каркасні просторові осередки в структурі модифікованої цементної матриці. Велике кількість точкових контактів забезпечує формування гранично наповненої системи, у якій колективний перехід до зчеплення у ближньому порядку викликає різке зміцнення структури модифікованої цементної матриці з допомогою утворення просторової упаковки.

Велика кількість точкових контактів забезпечує формування гранично наповненої системи, у якій колективний перехід до зчеплення у ближньому порядку викликає різке зміцнення структури модифікованої цементної матриці з допомогою утворення просторової упаковки.

Аналіз мікроструктури при великих збільшеннях показує, що у контактній зоні цементної матриці без модифікуючих вуглецевих нанотрубок спостерігаються кристали гідросилікатів кальцію пухкої структури, а контактна зона має дефекти структури. Структурування цементної матриці після введення дисперсії вуглецевих нанотрубок призводить до формуванню щільної оболонки товщиною 1-5 мкм з морфологією кристалогідратів, орієнтованих вертикально до поверхні твердої фази[19].

## Висновки до розділу

Розглянуто теоретичні передумови створення наномодифікованого бетону, визначено ефективні способи підготовки ВНТ перед введенням, розглянуто процес набуття міцності бетонами, технологію виготовлення бетонної суміші та зразків з неї, також були проведені випробування цих зразків на стиск за допомогою гідравлічного пресу, випробування на висоту відскоку сталевій кульки від поверхні зразків, випробування на міцність під час твердіння бетонної суміші та визначена ефективна концентрація ВНТ у складі бетону для отримання кращих показників властивостей.

Після проведення дослідів отримали такі дані. Додавання 0,03 % ВНТ від маси цементу в порівнянні з еталонними зразками, твердість еталонного зразка після 15 годин 0,2 кгс/мм<sup>2</sup> в той час як показники бетону з додаванням 0,03 % ВНТ від маси цементу становлять 0,5 кгс/мм<sup>2</sup>, ці данні показують суттєвий вплив на твердість незастиглих зразків. Дана тенденція зберіглась і після 1 тижня витримки. Після проведення вимірювань за методом відскоку сталевій кульки, отримали такі результати середня висота відскоку сталевій кульки від поверхні еталонних зразків складає 40 мм в той час як висота відскоку від зразків з додаванням 0,03 % ВНТ від маси цементу становлять 60 мм, що говорить нам про більшу твердість наномодифікованого бетону.

Ефективною концентрацією серед сумішей, які випробовувались є 3 група зразків що містять 0,03 % від маси цементу. Цей склад суміші швидше за інші набирив свою міцність та зберіг тенденцію переваги в показниках і після твердіння, під час випробувань. Він також має кращі показники, що робить доцільним використання ВНТ для поліпшення показників бетонів.

#### Розділ 4 Економічна частина

Економічна доцільність використання наномодифікування бетону багатостінними вуглецевими нанотрубками полягає в додаткових витратах для проведення наномодифікування.

Основні витрати за обраним методом складають

- Вартість цементу
- Вартість піску
- Вартість нанотрубок
- Вартість ПАВ
- Вартість витраченої води
- Спеціального обладнання (УЗДН)
- Витрат на електроенергію

Вартість цементу який використовувався в дослідах складає 40 гривень за 3, кілограми цементу, слідуючи пропорціям для приготування 1 кілограму бетону потрібно 300 грамів цементу що буде коштувати 13,3 гривні.

Вартість піску який використовувався в дослідах складає 320 гривень за 25 кілограм, кілограми цементу, слідуючи пропорціям для приготування 1 кілограму бетону потрібно 1,6 кілограм піску що буде коштувати 20,5 гривень

Вартість нанотрубок які використовувалися в дослідах складає 393 гривні за 1 грам, слідуючи пропорціям для приготування 1 кілограму бетону потрібно 0,01 грам вуглецевих нанотрубок що буде коштувати 0,07 гривні

Вартість ПАВ яка використовувалася в дослідах складає 43 гривні за 1 літр, слідуючи пропорціям, для приготування 1 кілограму бетону потрібно 6,5 грам ПАВ що буде коштувати 0,28 гривні

Тобто витрати на виготовлення 1 кілограму бетону будуть коштувати 34 гривні 15 копійок. Вартість води та обладнання не враховувалась. Вартість 1 кілограму бетону без додавання багатостінних вуглецевих трубок становить 34

гривні 9 копійок. Через низьку різницю в ціні доцільно викорисовувати метод наномодифікування БВНТ

Вартість спеціального обладнання УЗДН коштує 30 тисяч гривень, для приготвуання необхідної кількості суспензії за час приготування витратить 0,02кВт годин.

Таблиця 4.1

## Ціна компонентів бетону в перерахунку на 1 кілограм бетону

Компонент	Кількість, г	Ціна, гривні
Цемент	300	13,3
Пісок	600	20,5
Багатошарові вуглецеві нанотрубки	0,01	0,07
Модифікатор (ПАВ)	6,5	0,28
Вода	200	
Вартість 1 кг готового наномодифікованого бетону 34 гривні 15 копійок		

## Висновки до розділу

Використання наномодифікування бетону багатостінними вуглецевими нанотрубками є доцільним через низьку різницю в ціні готового продукту. Ця різниця складає 7 копійок. Водночас, для використання цього методу модифікування необхідне спеціальне обладнання високої вартості яке, безумовно, має швидко окупитися зважаючи на комплекс позитивних впливів, що їх надають нанотрубки бетону.

## Розділ 5 Охорона праці

Бетонярі при провадженні робіт відповідно до наявної кваліфікації зобов'язані виконувати вимоги безпеки, викладені в інструкції, розробленої з урахуванням будівельних норм і правил, а також вимоги інструкцій заводів-виготовлювачів по експлуатації застосовуваного устаткування і технологічного оснащення.

Перед початком роботи бетонники зобов'язані:

- пред'явити керівнику посвідчень про перевірку знань безпечних методів робіт і пройти інструктаж на робочому місці з урахуванням специфіки виконуваних робіт;
- надягти спецодяг, каску й спецвзуття встановленого зразка; одержати завдання на виконання роботи в чи бригадира керівника.

Після одержання завдання в бригадира або керівника бетонники зобов'язані:

- підготувати необхідні засоби індивідуального захисту і перевірити їхню справність; перевірити робоче місце й підходи до нього на відповідність вимогам безпеки;
- підібрати технологічне оснащення, інструмент, необхідні при виконанні роботи, і перевірити їхню відповідність вимогам безпеки; перевірити цілісність опалубки і підтримуючих лісів.

Працівники не повинні приступати до виконання робіт при наступних порушеннях вимог безпеки:

- несправностях технологічного оснащення, засобів захисту працюючих і інструменту, зазначених в інструкціях заводів-виготовлювачів по їхній експлуатації, при яких не допускається їхнє застосування; несвоєчасному проведенні чергових іспитів (технічного огляду) технологічного оснащення, інструменту й пристосувань;

- несвоєчасному проведенні чергових іспитів або закінченні терміну експлуатації засобів захисту працюючих, установленим заводом-виготовлювачем;
- недостатньої освітленості робочих місць і підходів до них; ушкодженні цілісності або втраті стійкості опалубки або підтримуючих лісів.

Виявлені порушення вимог безпеки повинні бути усунуті власними силами, а при неможливості зробити це працівник зобов'язані негайно повідомити про них бригадиру або керівнику робіт.

При необхідності в процесі роботи переходу з одного робочого місця на інше бетонники повинні використовувати обладнані системи доступу (сходи, трапи, містки). Перехід по будівельних або конструкціях сход, що знаходиться на них, трапам, місткам, а також перебування на них працівників дозволяється за умови закріплення конструкцій відповідно до проекту. Перебування працівників на елементах будівельних конструкцій, утримуваних краном, не допускається.

При доставці бетону автосамоскидом необхідно дотримувати наступні вимоги:

- під час руху автосамоскида бетонники повинні знаходитися на узбіччі дороги в полі зору водія;
- розвантаження автосамоскида варто робити тільки при повній його зупинці і піднятому кузові;
- піднятий кузов варто очищати від налиплих шматків бетону совковою лопатою або шкребком із довгою рукояткою, стоячи на землі.

При розвантаженні бетонозмішувача бетонникам забороняється прискорювати розвантаження лопатами й іншими ручними інструментами. Чищення і ремонт бетонозмішувача й інших машин, зайнятих на бетонних роботах, допускаються тільки після відключення від джерела живлення (зняття напруги) і вивішування на рубильнику плаката «Не включати - працюють люди!».

При прийомі бетонної суміші з бункерів (бадей) відстань між нижньою крайкою бункера (бадді) і раніше покладеним шаром або поверхнею, на яку укладається бетонна суміш, повинне бути не більш 1 м, якщо інші відстані не передбачені проектом. Укладати бетонну суміш в опалубку слід плавно, невеликими порціями, уникаючи можливості великих динамічних і ударних навантажень на опалубку й арматуру.[27]

### Висновки до розділу

Розглянуто небезпеки при виробництві виробів з бетону, до яких відносяться: небезпеку травмування важкими предметами, небезпека хімічного отруєння, небезпека поранення під час виконання бетонних робіт, небезпека вібраційного впливу під час користування вібраторів, небезпека враження легенів парами шкідливих речовин та пилом, небезпека враження очей парами шкідливих речовин та пилом, небезпека бути враженим електричним струмом, небезпека отримання пошкоджень від техніки яка пересувається.

Працівник повинен дотримуватись правил безпеки, та унеможливити небезпеку яка може завдати шкоди іншим працівникам.



## ВИСНОВКИ

Будівельні матеріали одні із самих поширених класів матеріалів. Бетон часто відносять до композитних матеріалів за його комплекс різноманітних властивостей залежно від його складу. В наш час будівельні матеріали часто модифікують за рахунок додавання в них різних речовин. Одним з таких методів є наномодифікування, коли залежно від виду модифікатора буде змінюватись та чи інша властивість або характеристика матеріалу.

Теоретично визначено, що додавання до бетонів або цементного каменю вуглецевих нанотрубок покращує міцність, твердість, швидкість набору міцності та інші властивості.

Введення дисперсії вуглецевих нанотрубок теоретично приводить до структурування цементної матриці з утворенням щільної бездефектної оболонки по поверхні твердих фаз, включаючи частинки цементу та заповнювача, що забезпечує краще зчеплення з них поверхнею.

Для експериментів біло застосовано дослідні багатостінні нанотрубки, отримані методом конденсації з парогазової фази. За допомогою просвічуваного електронного мікроскопа визначено, що середній діаметр трубок становить 10...20 нм.

Побічними засобами визначено, що ступінь чистоти трубок становить 50...60%.

Існує багато методів введення вуглецевих нанотрубок в бетон, в даній роботі було розглянуто метод додавання у вигляді дисперсії у воді з добавкою-модифікатором, яка виконує функції поверхнево-активної речовини і сприяє диспергуванню трубок.

Дисперсію вводять на етапі після замішування цементно-піщаної суміші. Зразки для дослідів були представленні 4 групами з них 1 контрольна (або еталонна) та 3 групи наномодифіковані нанотрубками: з додаванням 0,001 % від маси цементу, 0,01 % від маси цементу та 0,03 % від маси цементу.

Використовували як руйнівні та неруйнівні способи контролю:

- для контролю швидкості набору властивостей цементним каменем використовуємо метод вимірювання твердості за принципом Бринелю;
- для подальшого контролю використовується метод Шарпі (відскок) та руйнівний спосіб визначення граничної міцності на стискання – руйнування зразків під гідравлічним пресом.

Після проведення випробувань і порівняльного аналізу отриманих даних і з впевненістю можна стверджувати що методика неруйнівного контролю, запропонована в роботі, може бути застосована замість випробування на стискання з руйнуванням зразку.

Додавання дослідних вуглецевих нанотрубок суттєво змінює характеристики бетону, в першу чергу на ранніх етапах: із розглянутих складів найшвидший приріст набуття твердості мають зразки з додаванням 0,03 % нанотрубок від маси цементу. Також ці зразки мають загальні відносні показники міцності на 7му добу випробування, що перевищують немодифікований цементний камінь у більш ніж 2 рази.

Контроль мікроструктури цементного каменю показав неефективність застосування оптичної мікроскопії із збільшенням до 200 крат – очевидно, що для відслідковування тенденцій в зміні структури потрібна електронна мікроскопія.

Оптимальний вміст нанотрубок, визначений в роботі, на порядок перевищує дані, що містяться в літературних джерелах, що пов'язано із особливостями цієї конкретної партії дослідних нанотрубок.

Таким чином, ефективну кількість нанотрубок, отриманих дослідним шляхом, можна визначати, проводячи низку випробувань в певному діапазоні концентрацій, використовуючи запропоновані неруйнівний спосіб контролю.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дворкін Л.Й., Лаповська С.Д. Д24 Будівельне матеріалознавство. Підручник. – Рівне : НУВГП, 2016. – 448 с.
2. Загальні відомості про будівельні матеріали. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://vseosvita.ua/library/embed/01005ec0-065a.docx.html>
3. Дворкін Л.Й., Лаповська С.Д. Д24 Будівельне матеріалознавство. Підручник. – Рівне : НУВГП, 2016. – 448 с.
4. Будівельне матеріалознавство: Навчальний посібник Т.М.Пашенко, З.І.Світла– К.: Аграрна освіта, 2009. –434 с.
5. Дворкін Л.Й. Міцність бетону. Навчальний посібник/Дворкін Л.Й. – К.: Видавничий дам «Кондор», 2021. – 310 с.
6. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Барановський В.Б., Кочевих М.О., Гасан Ю.Г., Константинівський Б.Я., Ракша В.О. Б 90 Будівельне матеріалознавство: Підручник. — К.: «Видавництво Ліра-К», 2015. — 624 с.
7. ДСТУ БВ.2.7-221:2009 Будівельні матеріали. Бетони. Класифікація і загальні технічні вимоги [Чинний від 2010-01-09] Вид. офіц. Київ, 2010.
8. Лукутцова Н. П. Наномодифицирующие добавки в бетон «Строительные материалы», 2010. – С. 101-104..
9. Види добавок для бетону [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://kladembeton.ru/montazh/materiali/dobavki-v-beton.html>
10. Нанотехнологии в строительстве [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=print&sid=9557>
11. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки. Природа 2000 №11. С. 54-56
12. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.; ил.

13. Грибачев Виталий Технология получения и сферы применения углеродных нанотрубок. Компоненты и технологии. 2008 №12. С. 135-138
14. Лукутцова Н. П. Наномодифицирующие добавки в бетон / Н. П. Лукутцова //Строительные материалы, 2010. – С. 101-104..
15. Марущак У.Д. Концепція наномодифікування цементуючих систем для швидкотверднучих високофункціональних бетонів / У. Д. Марущак, М.: Машиностроение, 2016. – 320 с.
16. СУЧАСНІ МЕТОДИ ОЦІНКИ ЯКОСТІ БЕТОНІВ [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://tercsm.te.ua/2020/05/22/сучасні-методи-оцінки-якості-бетонів/>
17. ДСТУ Б В.2.7-214:2009 Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками [Чинний від 2010-01-09] Вид. офіц. Київ, 2010
18. Углеродные нанотрубки в новых материалах Э.Г. Раков «Успех химии» 82, 2013 27-47
19. Gardiner, D.J. (1989). Practical Raman spectroscopy. Springer-Verlag.
20. C.Gay, F.Sanchez. J. Transp. Res. Board., 2142, 109 (2010)
21. Твердения портландцемента [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://chemtech-bayern.com.ua/ru/statti-2/175-почему-твердеет-портландцемент-какие-основные-процессы-протекают-при-твердении-цемента.html>
22. Набір міцності бетону: особливості, графік і від чого залежить? [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://miysvit.pp.ua/nabir-micznosti-betonu-osoblyvosti-grafik-i-vid-chogo-zalezhyt/>
23. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками Г.И. ЯКОВЛЕВ, Г.Н. ПЕРВУШИН «Строительные материалы» 2011. 47-51 с.

24. Формування структури бетону [Електронний ресурс] – Режим доступу:  
[http://www.ni.biz.ua/3/3\\_6/3\\_61457\\_formirovanie-strukturi-betona.html](http://www.ni.biz.ua/3/3_6/3_61457_formirovanie-strukturi-betona.html)
25. Coral MasterSpecial [Електронний ресурс] – Режим доступу:  
<http://coral.ua/coral-masterspecial/>
26. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури – Львів : Львівська політехніка, 2009. – 580 с.]
27. ІНСТРУКЦІЯ З ОХОРОНИ ПРАЦІ ДЛЯ БЕТОНЯРІВ [Електронний ресурс] – Режим доступу:  
[http://kyrator.com.ua/index.php?option=com\\_content&view=article&id=875:nstrukcyia-z-oxoroni-prac-dlya-betonnikov&catid=38&Itemid=148](http://kyrator.com.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=875:nstrukcyia-z-oxoroni-prac-dlya-betonnikov&catid=38&Itemid=148)