

УДК 691

DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.290823.71.972

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ВПЛИВУ УЛЬТРА- ТА НАНОДИСПЕРСНИХ ДОБАВОК ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ СУЛЬФАТНИХ І СУЛЬФОАЛЮМІНАТНИХ ФАЗ

ДЕРЕВ'ЯНКО В. М.¹, докт. техн. наук, проф.,

ГРИШКО Г. М.^{2*}, канд. техн. наук, доц.,

ВАТАЖИШИН О. В.³, асп.

¹ Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, вул. Архітектора Олега Петрова, 24-а, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: viktorderevianko2017@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-9733-9558

^{2*} Кафедра цивільної інженерії, технологій будівництва і захисту довкілля, Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, Дніпро, Україна, e-mail: hryshko.h.m@dsau.dp.ua, ORCID ID: 0009-0002-3872-6555

³ Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, вул. Архітектора Олега Петрова, 24-а, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: oleksandrvtazisin@gmail.com

Анотація. Постановка проблеми. Пропонуємо стабілізацію еtringіту за допомогою введення наноконпонентів. У процесі досліджень вирішувалася проблема розроблення складів новітніх будівельних матеріалів на гіпсовому та цементному в'язучому шляхом уведення нанодобавок. Нанотехнології – це інструмент, який дозволяє достовірно розуміти процеси, що відбуваються за гідратації композиційних матеріалів, взаємодії хімічних та мінеральних добавок із гідратними новоутвореннями, формування та розвитку макро- та мікроструктури. Наступним кроком ефективного застосування нанотехнологій та техніки в нанотехнологіях, для вивчення процесів гідратації і структуроутворення гіпсо- та цементовмісних в'язучих матеріалів стане розроблення молекулярних моделей гідратації продуктів портландцементу. Створення високоміцного цементного каркаса можливе шляхом регулювання величини твердої фази та центрів кристалізації, а також модифікацією гіпсо- та цементовмісного в'язучого ультра- та нанодисперсними добавками. **Мета** – дослідити ефективність впливу ультра- та нанодисперсних добавок на модифікацію сульфатних і сульфоалюмінатних фаз. **Висновки.** Модифікація складів радіаційнозахисних розчинів сульфатних і сульфоалюмінатних фаз нанодисперсними добавками зумовила зменшення коефіцієнта лінійного розширення до 0,8 %. При цьому збільшення міцнісних показників відбулося на 8–12 %, що викликано зміною структури новоутворень та мінералогічного складу. Таким чином, модифікація розчину сульфатних і сульфоалюмінатних фаз вуглецевими нанотрубками (ВНТ) викликає зменшення коефіцієнта лінійного розширення і підвищення коефіцієнта розсіювання гама-променів на 30–40 % за рахунок високої питомої поверхні ВНТ (80–120 м²/г). Експериментально розроблено оптимальний розчин такого складу: глиноземистий цемент, гіпс, BaSO₄, нанотрубки. Установлено, що цей розчин має на 10–15 % більший вміст води, що пов'язано із формуванням у процесі тужавлення і твердіння еtringіту. Як наслідок збільшилася середньоарифметична кількість хімічно зв'язаної вологи, що вплинула на зміну лінійного коефіцієнта послаблення іонізуючого випромінювання покриття на 0,0088–0,009 см⁻¹. Загальний коефіцієнт може досягти 0,354 см⁻¹. Такі результати спричиняють зменшення еквівалентної товщини (14,6 мм) радіаційнозахисного шару на 1–1,5 мм.

Ключові слова: нанодобавки; нанотехнології; модифікація; еtringіт; стабілізація еtringіту; алюмінатна фаза; сульфоалюмінатна фаза; коефіцієнт лінійного розширення

EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF INFLUENCE CAUSED BY ULTRA AND NANO-DISPERSE ADDITIVES FOR MODIFICATION OF SULFATE PHASES AND SULFOALUMINATE PHASES

DEREVIANKO V.M.¹, Dr. Sc. (Tech.), Prof.,

HRYSKO H.M.^{2*}, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.,

VATAZHISHIN O.V.³, Postgrad. Stud.

¹ Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, 24-a, Architect Oleh Petrov St., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: viktorerevianko2017@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-9733-9558

^{2*} Department of Civil Engineering, Construction Technologies and Environmental Protection, Dnipro State Agrarian-Economic University, 25, Serhii Efremov St., Dnipro, 49600, Ukraine, e-mail: hryshko.h.m@dsau.dp.ua, ORCID ID: 0009-0002-3872-6555

³ Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, 24-a, Architect Oleh Petrov St., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: oleksandrvatazisin@gmail.com

Abstract. Problem statement. We offer stabilization of ettringite with the help of nanocomponents introduced. When conducting these studies, the problem of developing compositions of new construction materials based on gypsum and cement binder was solved by means of introducing nano-additives. Nanotechnology is a tool that allows you to reliably understand the processes that occur during hydration of composite materials, interaction of chemical and mineral additives with newly formed hydrated structures, formation and development of macro- and microstructure. The next stage in the effective application of nanotechnologies and techniques used in nanotechnologies for studying hydration processes and structure formation of gypsum- and cement-containing binding materials consists in the development of molecular models of hydration of Portland cement products. Creation of a high-strength cement frame is possible by adjusting the size of the solid phase and crystallization centers, as well as by modifying the gypsum- and cement-containing binder with ultra and nanodisperse additives. **Purpose** is to investigate effectiveness of ultra- and nanodisperse additives for modification of sulfate phases and sulfoaluminate phases. **Conclusions.** Modification of the compositions of radiation protection solutions of sulfate phases and sulfoaluminate phases with nanodisperse additives led to a decrease in the coefficient of linear expansion to 0.8 %. Herewith, an increase in solid indicators occurred by 8–12 %, which was caused by a change in the structure of neoplasms and the mineralogical composition. Thus, modification of the solution of sulfate and sulfoaluminate phases with carbon nanotubes (CNTs) leads to a decrease in the coefficient of linear expansion and an increase in the scattering coefficient of gamma rays by 30–40 % due to a high specific surface area of CNTs (80–120 m²/g). An optimal solution with the following composition has been experimentally developed: alumina cement, gypsum, BaSO₄, nanotubes. It has been established that this solution has a 10–15 % higher water content, which is associated with the formation of ettringite during the process of setting and hardening. As a result, the arithmetic average amount of chemically bound moisture increased, which affected the change in the linear attenuation coefficient of ionizing radiation of the coating by 0.0088–0.009 cm⁻¹. The total coefficient can reach 0,354 cm⁻¹. Such results lead to reduced equivalent thickness (14,6 mm) of the radiation protective layer by 1–1,5 mm.

Keywords: *nanoadditives; nanotechnology; modification; ettringite; ettringite stabilization; aluminate phase; sulfoaluminate phase; coefficient of linear expansion*

Постановка проблеми. Вирішується проблема розроблення складів новітніх будівельних матеріалів на гіпсовому та цементному в'язучому шляхом уведення нанодобавок.

Нанотехнології – це інструмент, який дозволяє достовірно розуміти процеси, що відбуваються за гідратації композиційних матеріалів, взаємодії хімічних та мінеральних добавок із гідратними новоутвореннями, формування та розвитку макро- та мікроструктури.

Наступним кроком ефективного застосування нанотехнологій та техніки, яка використовується в нанотехнологіях, для вивчення процесів гідратації і структуроутворення гіпсо- та цементовмісних в'язучих матеріалів, бачиться розроблення молекулярних моделей гідратації продуктів портландцементу.

Створення високоміцного цементного каркаса можливе шляхом регулювання величини твердої фази та центрів кристалізації, а також модифікацією гіпсо- та цементовмісного в'язучого ультра- та нанодисперсними добавками.

Аналіз публікацій. Ультра- та нанодисперсні добавки поділені на типи та мають свою класифікацію. До основних типів належать: нанотрубки, наночастинки, нановолокна, нанопористі структури, нанодисперсії, нанокристали та нанокластери [1]. Всі вони працюють у системі за законами колоїдної хімії, оскільки належать до колоїдних частинок із різнорівневою дисперсністю. Згідно з класифікацією нанодобавки бувають три-, дво- та одновимірними [2].

Ультрадисперсні мінеральні добавки виконують роль наповнювача в початковий період структуроутворення. До таких

добавок належать: вуглецеві наноматеріали, таурит, нанокремнезем, шунгіт [2; 3]. Мета введення ультрадисперсних нанодобавок полягає у збільшенні площі та кількості центрів кристалізації (seeding effect) на поверхні зерен цементу [4] та ущільненні (packing effect) [4], внаслідок чого відбувається збільшення основних фізико-механічних властивостей [5].

Для зниження енергії на поверхні та підвищення рухливості одержаної композиційної системи вводяться поверхнево-активні речовини (ПАР), які дозволяють знизити поверхневий натяг шляхом адсорбції молекул ПАР.

Огляд літератури [6–10] показує, що на формування первісної структури, а в подальшому і основних фізико-механічних властивостей композиційних будівельних матеріалів, впливають ультра- та нанодисперсні добавки різного рівня, які вводяться для модифікації сульфатних і сульфоалюмінатних фаз, поліпшення складу в'язучих речовин [7–9] та процесу гідратації.

Дослідження з використанням ультра- та нанодисперсних добавок направлені на моделювання та керування властивостями сульфатних і сульфоалюмінатних фаз будівельних матеріалів, способи управління процесами структуроутворення композитів на основі цементного та гіпсового в'язучого, модифікацією матриці матеріалу наночастинками, в тому числі вуглецевими нанотрубками і нановолокнами.

За допомогою наномодифікаторів сформовані цементні блоки вільно зрощуються в цементній матриці, що зумовлює зменшення внутрішніх напружень в ще не сформованій цементній системі. В самій системі хімічний потенціал є мірою зміни характеристичної функції при постійних параметрах і масах (концентраціях) всіх речовин, за винятком маси (концентрації) того компонента, кількість якого змінюється.

Потенціал для збільшення міцності створюється за рахунок спрямованого регулювання кристалізаційних процесів шляхом уведення вуглецевих нанотрбок і

наночастинок до композиційних наносистем.

Експериментально встановлено, що в процесі модифікації сучасних мінеральних в'язучих наноматеріалів, у разі введення до вихідної сировинної суміші навіть незначної кількості наночастинок різних речовин, відбувається підвищення показників фізико-механічних властивостей.

Проаналізувавши значну кількість наукових робіт, слід визнати, що наразі відсутнє чітке розуміння механізму дії наночастинок на гіпсові та цементні композиції. Тому дослідження, направлені на вивчення впливу наномодифікаторів на процеси структуроутворення і моделювання процесів гідратації бачаться актуальними.

Про підвищення міцнісних характеристик модифікованих гіпсових композицій можна судити за їх структурою з високою щільністю та дрібнозернистим покриттям.

Хімічна функціоналізація поверхні вуглецевих нанотрбок дозволяє більш рівномірно диспергувати наночастинки по всьому об'єму модифікованого матеріалу, сприяє зниженню седиментаційного ефекту і забезпечує хімічну взаємодію між нанотрубками і матрицею речовини.

Таким чином, на вході, у разі введення вуглецевих нанотрбок, відбувається приєднання кристалів гіпсу до їх поверхні та утворення щільного масиву, внаслідок чого формується протяжна мікрористалічна структура, відбувається зменшення пористості та підвищення фізико-механічних показників.

Оскільки концентрація кальцієвого розчину поблизу поверхонь ВНТ максимальна, вплив ВНТ на швидкість гідратації здійснюється через регулювання відстані до поверхні ВНТ.

Біля поверхні ВНТ підвищена концентрація розчину кальцію сприяє росту кристалів від поверхні ВНТ, що і виступають центрами кристалізації. Як наслідок утворюється протягнена стовбчаста структура.

Таким чином, самі ВНТ являють собою сформовану поверхневу структуру, що

додатково відкриває можливість використовувати їх енергію в нових розробках на нанорівні. Перспективним напрямом стане розроблення моделей залежності адсорбційної здатності нанотрубок від сорту нанотрубок та кількості поверхневих молекул.

Підвищувати міцнісні показники композиційних матеріалів можна тоді, коли енергія хімічної взаємодії поверхні нанотрубки між молекулами матриці більше ніж у десятки разів перевищує певне значення енергії вандерваальсової взаємодії.

Результати досліджень. Перед уведенням наночастинок до розчину чи бетону їх диспергуємо в середовищі вода – пластифікатор і в подальшому використовуємо для приготування розчинної чи бетонної суміші. Оптимальна кількість дисперсних вуглецевих нановолокон складає 0,02 % від маси в'язучого.

Проведено дослідження щодо використання наномодифікаторів для створення захисних властивостей покриттів від іонізуючого випромінювання. З урахуванням потужності і виду ДРВ відповідно до формул лінійного коефіцієнта послаблення іонізуючого випромінювання виконано початкові теоретичні розрахунки товщини захисного шару [10].

Модифікація складів радіаційно-захисних розчинів сульфатних і сульфоалюмінатних фаз нанодисперсними добавками викликала зменшення коефіцієнта лінійного розширення до 0,8 % (рис. а). При цьому відбулося збільшення міцних показників на 8–12 %, що викликано зміною структури новоутворень та мінералогічного складу (рис. а, б).

Експериментально розроблено оптимальний розчин такого складу: глиноземистий цемент, гіпс та BaSO_4 (ГЦ + Г5 + BaSO_4). Установлено, що цей розчин має на 10–15 % більший вміст води, що пов'язано з формуванням у процесі тужавлення і твердіння еtringіту. Як наслідок збільшилася середньоарифметична кількість хімічно зв'язаної вологи, що вплинула на зміну лінійного коефіцієнта

послаблення іонізуючого випромінювання покриття на $0,0088\text{--}0,009\text{ см}^{-1}$. Загальний коефіцієнт може досягти $0,354\text{ см}^{-1}$. Такі результати викликає зменшення еквівалентної товщини (14,6 мм) радіаційно-захисного шару на 1–1,5 мм. Захисний шар – 14,6 мм = 1 мм свинцю.

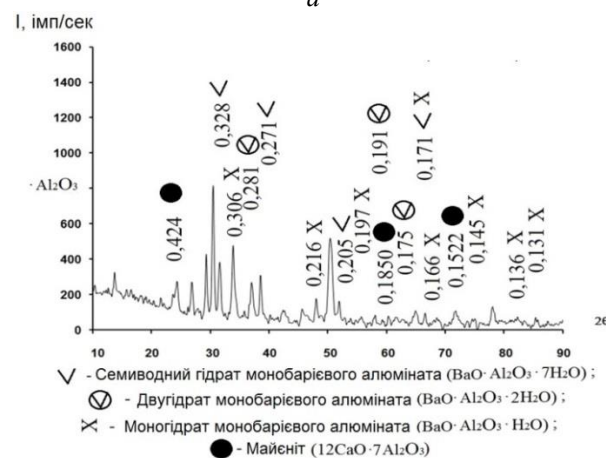
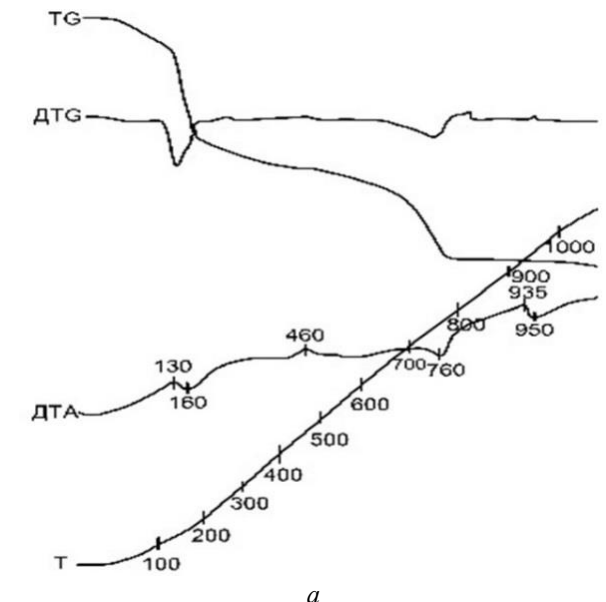


Рис. Криві ДТА (а) та дериватограма (б) модифікованих нанотрубками зразків радіаційнозахисних покриттів

Висновки

У процесі досліджень підтверджено ефективність оптимального складу створеного розчину для рентгенозахисного покриття (від маси в'язучого): ГЦ-40 : Г5: концентрат барієвий КБ-3 – 1 : 2,5 : 1,6, пластифікатор Sika – 0,8 %.

Для оптимального складу проведено дослідження макро- та мікроструктури, визначено мінералогічний склад і основні

фізико-механічні властивості. За збільшення вмісту гіпсу в розчині в'язучої речовини у співвідношенні ГЦ-40/Г5 – 50/50 % відбувається підвищення коефіцієнта розширення до 2 %, унаслідок чого в звичайних умовах відбувається руйнування зразків.

Таким чином, модифікації розчину сульфатних і сульфоалюмінатних фаз вуглецевими нанотрубками (ВНТ) викликають зменшення коефіцієнта лінійного розширення і підвищення коефіцієнта розсіювання гама-променів на

30–40 % за рахунок високої питомої поверхні ВНТ (80–120 м²/г).

Формування еtringітової фази в оптимальному складі підвищує на 15 % вміст хімічно зв'язаної води.

При цьому середньоарифметичний склад хімічно зв'язаної вологи лінійного коефіцієнта послаблення іонізуючого випромінювання збільшується на 0,0088–0,009 см⁻¹. І тоді загальний коефіцієнт може досягти 0,354 см⁻¹ і більше, що дає змогу зменшити еквівалентну (14,6 см⁻¹) товщину радіаційно захисного шару на 1–1,5 мм.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Punetha V. D. et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites : a comparison study between CNT and grapheme. *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 67. Pp. 1–47.
2. Pushkarova K., Sukhanevych M., Marsikh A. Using of untreated carbon nanotubes in cement composition. *Materials Science Forum*. Brno, Czech Republic, 2016. Vol. 865. Pp. 6–11.
3. Рунова Р. Ф., Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Носовський Ю. Л. В'язучі речовини : підруч. Київ : Основа, 2012. 448 с.
4. Пашченко О. О. В'язучі матеріали : підруч. Київ : Вища школа, 1995. 416 с.
5. Land G., Stephan D. The Acceleration of the Hydration of Cements with and without supplementary cementitious materials by C–S–H seeds. *19 Internationale Baustofftagung*. 16–18 September, 2015. Bauhaus – Universität Weimar. Bundesrepublik Deutschland. Band 2. Pp. 1011–1017.
6. Plugin A. A., Plugin O. A., Fischer H.-B., Shabanova G. N. Increase of gypsum water resistance by mineral additives. 1 Weimarer Gipstagung, 30–31 März 2011, Weimar, Bundesrepublik Deutschland : Tagungsbericht. Weimar : F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde, Bauhaus – Universität Weimar, 2011. № 21. Pp. 435–443.
7. Kondofersky-Mintova Ilina, Plank Johann. Fundamental interactions between multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), Ca²⁺ and polycarboxylate superplasticizers in cementitious systems. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. *Proceedings tenth International conference Prague*. Czech Republic, 2012.
8. Morsy M., Elkhodary S. A., Shebl S. S. Synthesis and characterization of thermally stable carbon nano-tubes using ARC-Discharge technique. *Строительные материалы : Reports of the V International conference «Nanotechnology for Green and Sustainable Construction»*. March 23–25, Cairo. 2012. № 2. Pp. 44–47.
9. Ashani H. R., Parikh S. P., Markna J. H. Role of Nanotechnology in Concrete a Cement Based Material : a Critical Review on Mechanical Properties and Environmental Impact. *International Journal of Nanoscience and Nanoengineering*. 2015. № 2 (5). Pp. 32–35.
10. Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K. et al. Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous silica nanospheres in cement mortar. *Construction and Building Materials*. 2014. № 66. Pp. 418–421.

REFERENCES

1. Punetha V.D. et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites : a comparison study between CNT and grapheme. *Progress in Polymer Science*. 2017, vol. 67, pp. 1–47.
2. Pushkarova K., Sukhanevych M. and Marsikh A. Using of untreated carbon nanotubes in cement composition. *Materials Science Forum*. Brno, Czech Republic, 2016, vol. 865, pp. 6–11.
3. Runova R.F., Dvorkin L.J., Dvorkin O.L. and Nosovskij Yu.L. *V'yazhuchi rehovini* [Binders]. Kyiv : Osнова Publ., 2012, 448 p. (in Ukrainian)
4. Pashchenko O.O. *V'yazhuchi materiali* [Binding materials]. Kyiv : Vishcha Shkola Publ., 1995, 416 p. (in Ukrainian)
5. Land G. and Stephan D. The Acceleration of the Hydration of Cements with and without supplementary cementitious materials by C–S–H seeds. *Internationale Baustofftagung*. 16–18 September, 2015, Bauhaus-Universität Weimar, Bundesrepublik Deutschland, Band 2, pp. 1011–1017.
6. Plugin A.A., Plugin O.A., Fischer H.-B. and Shabanova G.N. Increase of gypsum water resistance by mineral additives. 1 Weimarer Gipstagung, 30–31 März 2011, Weimar, Bundesrepublik Deutschland : Tagungsbericht. – Weimar : F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde, Bauhaus – Universität Weimar, 2011, no. 21, pp. 435–443.

7. Kondofersky-Mintova Ilina and Plank Johann. Fundamental interactions between multi-walled carbon nanotubes (MWCNTS), Ca^{2+} and polycarboxylate superplasticizers in cementitious systems. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Proceedings tenth International conference Prague, Czech Republic, 2012.

8. Morsy M., Elkhodary S.A. and Shebl S.S. Synthesis and characterization of thermally stable carbon nano-tubes using ARC-Discharge technique. Reports of the V International conference “Nanotechnology for Green and Sustainable Construction”, March 23–25, Cairo, 2012, no. 2, pp. 44–47.

9. Ashani H.R., Parikh S.P. and Markna J.H. Role of Nanotechnology in Concrete a Cement Based Material : a Critical Review on Mechanical Properties and Environmental Impact. Journal of Nanoscience and Nanoengineering. 2015, no. 2 (5), pp. 32–35.

10. Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K. et al. Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous silica nanospheres in cement mortar. Construction and Building Materials. 2014, no. 66, pp. 418–421.

Надійшла до редакції: 05.06.2023.