

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**

**«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-  
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Кафедра технологии строительных материалов,  
изделий и конструкций**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**к выполнению лабораторно-практических работ по дисциплине**

**«Нанотехнологии в производстве строительных материалов»**

**для студентов по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство» по программе  
магистратуры «Инновационные технологии высокопрочных и  
высокофункциональных бетонов»**

**Квалификация (степень) выпускника  
Магистр**

**Казань - 2016**

*Составители: Красиникова Н.М. , Морозов Н.М., Боровских И.В.,*

УДК 666.982

ББК 38.33

М80

М80 методические указания к выполнению лабораторно-практических работ по дисциплине «Нанотехнологии в производстве строительных материалов» для студентов по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство» по программе магистратуры «Инновационные технологии высокопрочных и высокофункциональных бетонов»/ Сост.: Боровских И.В., Морозов Н.М., Красиникова Н.М. Казань: КГАСУ, 2016. - 36 с.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

В учебно-методическом пособии приводятся основные сведения о свойствах наночастиц и их влияние на свойства бетона.

Табл. 4, Рис.3, Библиогр.: 4 назв.

**Рецензент:** генеральный директор ООО «ИнжЦ «Стройхимкомпозит»,  
к.т.н. Богданов А.Н.

© Казанский государственный  
архитектурно-строительный  
университет, 2016 г.

## Содержание

<b>Введение</b>	4
<b>Лабораторно-практическая работа №1.</b> Изучение распределения частиц по размерам дисперсных нанонаполнителей различными методами	9
<b>Лабораторно-практическая работа №2.</b> Применение наномодификаторов в цементных бетонах	20
<b>Лабораторно-практическая работа №3.</b> Применение наномодифицированных заполнителей в цементных бетонах	27
<b>Лабораторно-практическая работа №4.</b> Применение суперпластификаторов с нанодобавками в цементных бетонах	30

## **ВВЕДЕНИЕ**

В конце XX века появились такие понятия как «наночастицы», «наноструктуры», «наноматериалы» и т.п. Это определило направление дальнейшего развития материаловедения и технологий во всех отраслях.

Новые закономерности, новые методы испытаний и исследований создают значительный потенциал для создания высокотехнологичных продуктов и процессов, отличающихся гарантированными показателями надежности, развивают принципы получения современных «суперматериалов» – наноматериалов.

Из-за малых размеров фракций, наночастицы обладают уникальными физическими и химическими свойствами. Из-за их уникальных свойств, наноразмерные частицы завоевывают все большую популярность и применяются во многих областях для получения новых материалов.

Таким образом, нанотехнологии - это совокупность приёмов и способов получения, обработки или переработки сырья, материалов, полуфабрикатов или изделий, \_характерные размеры, либо точности изготовления которых составляют величины на уровне или ниже 100 нм. Нанотехнологии можно рассматривать как мостик между академической нанонаукой, nanoиндустрией и бизнесом

Курс «Нанотехнологии в строительном материаловедении» и лабораторный практикум направлены на формирование у студентов полного и ясного представления:

- об основах свойствах наноматериалов;
- о влиянии наночастиц на свойства цементных бетонов.

**Необходимо знать.** Новые закономерности, новые методы испытаний и исследований создают значительный потенциал для создания высокотехнологичных продуктов и процессов, отличающихся

гарантированными показателями надежности, развивают принципы получения современных «суперматериалов» – наноматериалов.

Огромные национальные проекты по развитию наноматериалов в строительстве реализуются во многих странах. Европейское сообщество, Канада, США, Китай, Япония, Австралия и другие страны активно работают в данной сфере, т.к. использование нанообъектов в материалах может привести не только к улучшению физико-технических показателей, но и существенно снизить денежные затраты за счет экономии дорогостоящих добавок пластификаторов и других химических добавок, а также цемента. Введение ультрадисперсных модификаторов в бетон позволяет не только повысить прочностные характеристики, но и увеличить стойкость конструкций к коррозии, а, следовательно, и долговечность, а также снизить расход цемента и добавок (например, пластификаторов).

Из-за малых размеров фракций, наночастицы обладают уникальными физическими и химическими свойствами. Из-за их уникальных свойств, наноразмерные частицы завоевывают все большую популярность и применяются во многих областях для получения новых материалов.

Существует множество патентов на различные способы наномодифицирования бетонных смесей. В качестве отечественных примеров можно привести патент Ваучского М.Н., посвященный армированию бетона углеродными наноструктурами, и патенты Вовка А.И., Сырых В.А. и Каприелова С.С., посвященные модифицированию бетона ультрадисперсными кремнеземом.

В качестве зарубежных примеров можно привести патенты, посвященные наноармированию бетона УНТ, а также наноармированию целлюлозными волокнами.

Некоторые отечественные ученые склоняются к тому, что наиболее эффективно вводить нанодобавки в ультрамалых количествах. Хозин В.Г.,

Абдрахманова Л.А. и Низамов Р.К. выявили общую закономерность влияния нанодобавок, вне зависимости от их химической природы, на строительные материалы различного химического строения и состава: наблюдается резко выраженная экстремальная концентрационная зависимость технических свойств с максимумом при минимальных концентрациях  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ % от массы вяжущего.

Рахимов Р.З. считает, что оптимальная концентрация МУНТ равна  $5 \cdot 10^{-4}$ % от массы цемента. Однако при этом необходимо проводить ультразвуковую обработку дисперсии во избежание агрегирования МУНТ. При данной концентрации наблюдается увеличение прочности цементного камня в ранние сроки твердения, и происходит ускорение гидратации. Прочность цементного камня увеличивается в 2,4 раза в возрасте 12 часов и в 1,3 раза в возрасте 28 суток по сравнению с контрольным составом.

Пухаренко Ю.В. считает, что диапазон оптимальных концентраций наночастиц составляет  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  % от массы вяжущего. По его мнению, именно такое количество наночастиц влияет на увеличение прочности цементного камня до 15-20% относительно контрольного состава. При этом отмечается снижение водопоглощения при капиллярном подсосе, что свидетельствует об увеличении количества замкнутых пор. Введение ультрадисперсных добавок повышает подвижность цементного теста и сохраняемость во времени его реологических характеристик при некотором удлинении сроков схватывания.

По мнению Королева Е.В., для достижения наилучшего результата достаточно введения наномодификатора в количестве до  $10^{-7}$ % от массы вяжущего.

Для получения более доступных по стоимости наномодификаторов наиболее приемлемым является использование суспензий, приготовленных

из минеральных наполнителей, уже содержащих наноструктурную составляющую.

Ваучский М.Н. добился увеличения прочности при сжатии низкомарочного бетона на заполнителе фракции 5-10 мм на 12-16 % при введении УНТ в воду затворения. Прочность бетона на заполнителе большей фракции практически не изменилась. Он считает, что введенные УНТ способны повысить прочность низкомарочных мелкозернистых бетонов в 2 раза, а высокомарочных на 20-30% относительно контрольного состава.

Литературный анализ показал, что в последние годы наночастицы диоксида кремния, используемые в технологии производства бетона, пользуются большой популярностью на рынке.

Наночастицы, такие как диоксид кремния, с высокой эффективностью применяются в качестве добавок для различных материалов. Так они способны улучшить свойства высокопрочного и самоуплотняющегося бетона, такие как удобоукладываемость и прочность. Нанодисперсный кремнезем способен увеличить прочность бетона до 2,5 раз, при этом повышая марку по морозостойкости в 2-2,5 раза и снижая усадку и водопоглощение в 1,5-2 раза. Используя наноразмерный диоксид кремния, можно снизить расход цемента на 25-30% без потери прочности изделия. Также введение нанокремнезема ускоряет введение конструкций в эксплуатацию.

Исследования Лукутцовой Н.П., Пыкина А.А., Карпикова Е.Г. направлены на совместное применение нанодобавок различной природы. Так, например, ими установлено, что применение углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавки на основе шунгита, способствует ускорению гидратации цемента и повышению прочности.

Многие авторы отмечают, что необходимо обоснование выбора ультрадисперсных добавок, вводимых в бетон, необходимо обосновать. При

этом эффективность модифицирующих добавок должна быть доказана результатами объемных экспериментальных исследований. Анализ литературы выявил один из недостатков наночастиц – их агломерирование.



## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №1

### ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ ДИСПЕРСНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Высокая степень агрегирования порошков вызвана стремлением наноразмерных систем к уменьшению их поверхностной энергии. Эти процессы уменьшают удельную поверхность материала.

Кроме среднего размера, свойства нанопорошков во многом определяются поведением частиц в объеме в целом. Большой разброс по размерам усредняет свойства материала и может нивелировать особенности наносостояния. В связи с этим, на практике часто требуется получать порошки с как можно более узким распределением частиц по размерам.

Как показывают исследования, функция распределения частиц по размерам определяется, главным образом, условиями формирования частиц и, следовательно, различна при разных методах их получения. Данный факт дает принципиальную возможность как прогнозирования, так и управления соответствующими процессами с целью получения заданного распределения.

Образование частиц может протекать по одному из следующих механизмов:

- 1) бездиффузионному;
- 2) диффузионному;
- 3) коагуляционному.

*Бездиффузионный механизм* реализуется в том случае, когда скорость роста частицы определяется процессами на границе раздела фаз (адсорбцией, растворением, гетерогенной химической реакцией и т.д.). Если этот процесс реализуется в чистом виде, то линейные размеры образующейся фазы пропорциональны продолжительности ее роста.

В случае реализации *диффузионного механизма* для поддержания роста частиц требуется перенос на значительные расстояния атомов различных компонентов. Рост частицы пропорционален скорости диффузии атомов к поверхности формирующегося материала. В этом случае радиус частицы пропорционален корню квадратному из времени роста.

*Коагуляционный механизм* связан со столкновениями друг с другом частиц различных размеров, сопровождающимся их слипанием. Этот процесс может сопровождаться быстрой рекристаллизацией или слиянием по механизму вязкого течения (подобно жидким каплям) – *коалесценцией*.

Если реализуются одновременно два условия – достаточно высокая температура (обычно выше  $(2/3)T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  – температура плавления массивного материала) и сильное взаимодействие между частицами, то имеет место процесс, называемый *коалесценцией*. При этом за более или менее продолжительный промежуток времени происходит слияние частиц. Как следствие, утрачивается их исходная форма и образуется единая частица более равновесной конфигурации. В случае, когда температура процесса низкая (менее  $(1/3) T_{пл}$ ) и формоизменение самих наночастиц подавлено, в результате контактирования происходит *коагуляция*. При этом, в отличие от коалесценции, изменение исходной формы частиц незначительно.

Функция распределения частиц по размерам имеет свои особенности в случаях формирования наносред по различным механизмам. Если коагуляционный рост подавлен, то преобладающую роль начинают играть процессы атомного массопереноса и явления на поверхности раздела фаз.

Теоретические исследования и опытные данные показали, что если экспериментальные точки описываются нормальным распределением (нормальной кривой или кривой Гаусса (рис. 1)), то при образовании частиц преобладает послойный рост за счет адсорбции новых атомов. Варьирование величины математического ожидания не изменяет формы нормальной

кривой, а приводит лишь к ее сдвигу вдоль оси  $OX$  вправо или влево. С возрастанием дисперсии максимальная ордината нормальной кривой убывает, а сама кривая становится более пологой, как бы прижимается к оси  $OX$ ; при убывании дисперсии нормальная кривая становится более «островершинной» и растягивается в положительном направлении оси  $OY$  (рис. 2).

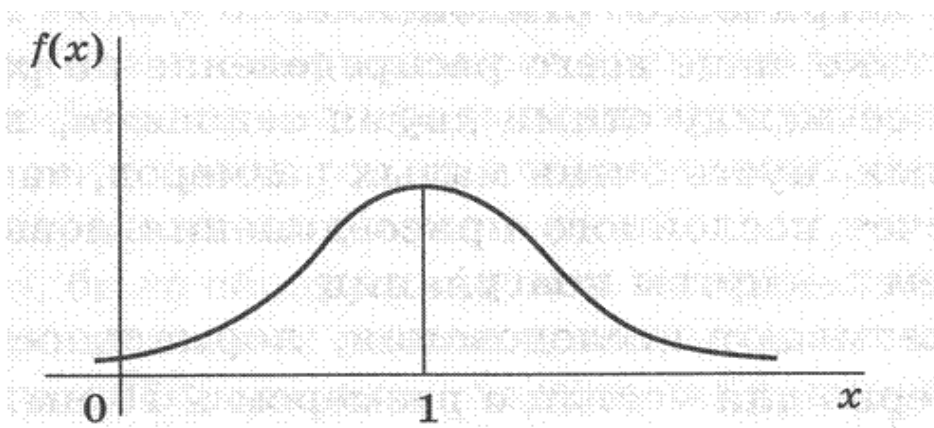


Рис.1 График нормального распределения частиц

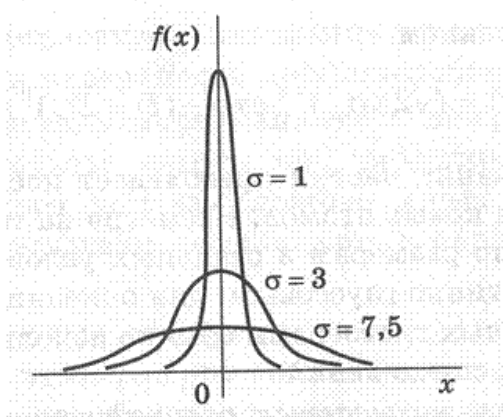


Рис.2 Влияние среднеквадратичного отклонения на форму кривой нормального распределения

Если при образовании частиц преобладает процесс коагуляции на всех стадиях роста, то на экспериментальной кривой будет длинный «хвост» в сторону больших размеров. Подобная зависимость описывается логарифмически- нормальным законом (рис. 3).

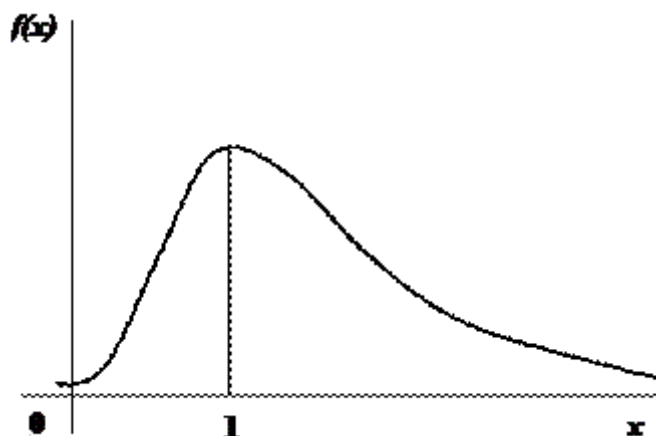


Рис.3 График плотности логарифмически нормального распределения

На практике чаще всего распределение по размерам есть нечто среднее между этими двумя законами, поскольку до определенных, пусть очень малых размеров, частицы всегда растут за счет послойного присоединения новых атомов, и только затем – путем коагуляции. Как показывают исследования, нормальное распределение характерно для частиц с размером  $\varnothing$  10 нм. Отклонение экспериментальных данных от этого закона происходит для более крупных частиц. Таким образом, вероятность логарифмически-нормального распределения выше для частиц с большим средним размером.

Таким образом, распределение частиц по размерам отражает дисперсность системы.

**Цель работы** – ознакомиться с методами изучения распределения частиц по размерам (РЧР) нанообъектов.

Задачи лабораторной работы:

1. определить гранулометрический состав наноразмерных материалов на фотоседиментометре Ходакова (ФСХ-5).

2. Определить гранулометрический состав тех же наноразмерных материалов лазерно- дифракционным методом.

**Выводом** лабораторной работы должно быть сравнение кривых РЧР, полученных двумя способами.

## Средства контроля и вспомогательное оборудование

- весы по ГОСТ 23711, ГОСТ 24104;
- ФСХ-5 производства ООО «НПО Ходакова»;
- Лазерный дифракционный микроанализатор размеров частиц «HORIBA-LA950».

### Выполнение работы

Работа выполняется звеньями по 4-5 человека. Первое звено определяет распределение частиц 2 нанообъектов на приборе ФСХ. Второе звено – на приборе Хориба (тех же нанообъектов).

По результатам испытаний делается вывод о среднем диаметре частиц, представленных порошков и наличие зерен менее 100 нм.

### I) Определение гранулометрического состава дисперсных материалов на фотоседиментометре Ходакова (ФСХ-5)

#### Основные характеристики ФСХ-5

Диапазон измерений:	0,5-300 мкм
Точность измерений, %	± 2,5
Объем исследуемой суспензии, мл	250
Электрическое питание:	
напряжение, В	220±10
частота, Гц	50
Габаритные размеры, мм	260x240x150
Условия хранения:	
диапазон температур, °С	+1...+40
влажность, %, не более	80
Масса прибора без NOTEBOOK, кг	2,5

Для измерения гранулометрического состава порошка предварительно необходимо выполнить следующие действия:

- а) Если исследуемый порошок не растворяется в воде, в качестве

дисперсионной жидкости используйте дистиллированную воду. Если порошок растворяется или частично реагирует с водой, используйте органическую жидкость, например, уайт-спирит.

б) Проба порошка готовится следующим образом:

Небольшую (порядка 0,5 г) порцию порошка тщательно растирают мягким пестиком на часовом стекле с 1-3 каплями раствора гидрофилизирующего поверхностно-активного вещества (ПАВ) до состояния пасты. Разбавляют ее дисперсионной жидкостью (водой или уайт-спиритом) до текучего состояния и переносят в кювету, предварительно заполненную выбранной дисперсионной жидкостью. ПАВ вносят в приготавливаемую пасту в тех случаях, когда это необходимо для улучшения смачивания поверхности частиц порошка и его дезагрегации в воде. Для суспензии порошка в органической жидкости ПАВ не требуется.

После выполнения выше описанных действий помещают «мешалку» в кювету с исследуемым порошком и избавляются от воздушных пузырьков под верхней перегородкой «мешалки» путем её попеременного поднятия-опускания. Далее кювету вставляют в шахту измерительного блока и подсоединяют двусторонний кабель к гнезду «мешалки», расположенному в основании моторного отсека. Курсором мыши открывают меню «Режим» - раздел «Измерение» и активизируют его. Также можно воспользоваться одноименной кнопкой быстрого вызова. На дисплее появится окно «Измерение».

Пример заполнения таблицы на дисплее в разделе «Измерение»:

Новое измерение.			
Гранулометрический анализ №	50	Дата	20.2.2008 г.
Образец	Оксид кремния		
Плотность порошка, г/см <sup>3</sup> .....	2.65		
Вид дисперсионной жидкости .....	Вода <input type="checkbox"/> Уайт-спирит <input checked="" type="checkbox"/>		
Плотность дисперсионной жидкости, г/см <sup>3</sup> .....	1		
Вязкость дисперсионной жидкости, мПа·с .....	0.001		
Диапазон измерений:			
Нижний предел, мкм .....	0.5 <input checked="" type="checkbox"/>		
Верхний предел, мкм.....	330		
Время измерения: 6 : 10 : 47			
Изменить время перемешивания		ОК	ОТМЕНА

Дата в таблице проставляется автоматически из NOTEBOOKa. Длительность измерений определяется автоматически по выбранному пределу измерений в области наименьших размеров частиц и плотности частиц.

Необходимо внести в открывшуюся таблицу данные об измеряемом образце и выбранном диапазоне измерений. Выбирается дисперсионная жидкость (вода или уайт-спирит) – ее плотность и вязкость автоматически фиксируются. Установленное время перемешивания обеспечивает 100% гомогенизацию суспензии.

При подтверждении выбранных параметров (ОК), запускается программа измерения: перемешивание суспензии, тестирование ее концентрации и измерение оптической плотности. Все текущие операции прибора отображаются на рабочем поле.

#### Процесс измерения

Если концентрация суспензии подобрана в пределах нормы, то сразу после тестирования прибор начинает измерение. На рабочем поле

отображаются экспериментальные значения оптической плотности суспензии в моменты времени, соответствующие седиментации частиц соответствующего диаметра, справа - их численные значения (в %) от калибровочных значений оптической плотности, принятых за 100%.

Измерение завершается отображением точек кривой, аппроксимирующих экспериментальные данные по верхнему и нижнему измерительным каналам. Об окончании измерения прибор оповещает звуковым сигналом и надписью на дисплее, производит расчет интегральной и дифференциальной функций распределения масс и числа частиц по размерам, а также ряд статистических характеристик распределения, характеризующих функцию распределения частиц по размерам.

Продолжительность измерения определяется выбранным нижним предельным размером частиц (например, для порошка плотностью  $\rho=2,65$  г/см<sup>3</sup> продолжительность измерения грансостава в диапазоне размеров частиц от 330 до 30 мкм составляет 1 мин. 50 сек., а от 330 до 1 мкм - 1 час. 32 мин. 47 сек.). Продолжительность измерения можно оптимизировать, варьируя граничный размер частиц.

Если концентрация суспензии чрезмерно велика или, наоборот, слишком мала для проведения анализа, то на дисплее появится соответствующее сообщение. В этом случае суспензию следует вылить, кювету промыть, досуха снаружи протереть и налить в неё суспензию соответственно с большим или меньшим содержанием порошка.

#### Анализ результатов измерений

При отображении графиков, таблиц и статистических сведений об измеряемом гранулометрическом составе порошков учитываются экспериментально полученные данные в измеряемом диапазоне размеров частиц. Это означает, что в расчетах грансостава и в статистических данных за 100% принято содержание частиц с размерами крупнее измеренного.



О содержании частиц с размерами меньшими нижнего установленного порога измерений можно судить по величине оптической плотности суспензии на установленном пороге измерений (крайняя левая точка на шкале диаметров частиц). Если больше 50% оптической плотности остались за пределами измерения, полученные результаты некорректны по отношению ко всему распределению частиц по размерам (грансоставу, дисперсности). В этом случае следует установить меньший диаметр измеряемых частиц и возобновить измерение. Длительность анализа увеличится.

В программе прибора предусмотрена возможность экстраполяции измеренных данных в сторону малых частиц до 0,1 мкм. Распределение частиц по размерам в диапазоне от граничного размера до минимального (0,1 мкм) принято логарифмически нормальным. Для осуществления экстраполяции следует открыть ранее сохраненный анализ и нажать кнопку быстрого вызова «Экстраполяция» (или в меню «Режим» → «Экстраполяция»). Прибор выдаст данные гранулометрического состава и статистические данные с учетом участка экстраполированной части кривой грансостава.

При необходимости можно изменить параметры образца или диапазон измерений, нажав кнопку «Остановить», и снова нажать кнопку «Измерение». Откроется окно «Измерение». Внесите коррективы и снова запустите программу.

Для просмотра результатов измерений используется в меню «Режим» - раздел «Отображение» или активизируются соответствующие кнопки быстрого вызова:

- «Процесс измерения» - кривая аппроксимации экспериментальных точек;
- «Численное распределение» - графики численного интегрального и дифференциального распределений;

- «Массовое распределение» - графики массового интегрального и дифференциального распределений;
- «Поверхностное распределение» - интегральное и дифференциальное распределение площадей поверхности частиц по их размерам;
- «Статистика» - статистическая обработка гранулометрического состава порошка.

Для внесения конкретного измерения в память необходимо нажимать кнопку «Сохранить как» и введите название данного образца в открывшуюся папку Архив ФСХ.

Для распечатки отчета измерений нажимаем кнопку «Печать». Откроется окно, в котором можно выбрать, просмотреть и распечатать несколько вариантов: печатать весь отчет (7 листов) или любую из выбранных позиций.

## **II) Определение гранулометрического состава наноразмерных материалов лазерно- дифракционным методом**

Методика устанавливает порядок количественного определения содержания наноразмерных частиц, входящих в состав различных природных и искусственных материалов лазерно-дифракционным методом на приборе «HORIBA-LA950»

Технология измерения основана на принципе анализа дифракционной картины, полученной при освещении частиц лазерным лучом. Луч света освещает измеряемую частицу, система линз фокусирует его в точку и посылает сигнал в измерительную ячейку. Программа компьютера устанавливает распределение размера частицы, собранной из множества дифракционных картин, записанных в течение одного измерительного цикла.

Определение дисперсного состава на приборе «HORIBA-LA950» широко используется для проведения периодических анализов в

лабораториях контроля качества продукции, когда размер и распределение частиц имеет большое значение для качества.

Принцип работы «HORIBA-LA950» основан на рассеивании и детектировании отраженного/преломленного лазерного света, красного и синего спектров (650 и 405 нм), в соответствии с ISO 13320-1. Эти сигналы записываются на 87 детекторах с увеличенной чувствительностью и частотой - 5 000 измерений в секунду.

Прибор обрабатывает частицы диаметром от 0,01 мкм до 3000 мкм у твердых веществ или аэрозолей в жидкости (суспензии, эмульсии или аэрозоли). Навеска возможна от 0,01 до 5 г.

Для корректного проведения анализа необходимо разрушить породу до дискретных частиц: зерен отдельных минералов и обломков пород, составляющих их скелет и цементирующие его частицы, процедура разрушения (дезинтеграции) должна обеспечить сохранение целостности всех этих элементов, особенно зерен. С этой целью используют раствор пирофосфата натрия. Навеску 10г. помещают в фарфоровую ступку и по каплям приливают. 4% раствор пирофосфата натрия до образования густой пасты. Затем через сито 0,6 мм переносят полученную пасту в цилиндр, промывая ступку дистиллированной водой.

Оставшиеся на сите частицы  $> 0,6$  мм переносят в стеклянный тарированный бюкс, высушивают на водяной бане, затем 6 часов в термостате, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. На основании веса полученной фракции  $> 0,6$  мм, рассчитывают ее процентное содержание. Перенесенная в цилиндр суспензия, выдерживается в течение 24 часов, кипятится на водяной бане.

При выполнении измерений выполняют следующие операции:

- Включают питание прибора при помощи переключателя на левой стороне прибора, компьютер, запускают программу «Навигатор “HORIBA-LA950”», принтер.

- Введите все необходимые условия измерения и пункты настройки системы.

- Нажмите кнопку “FEED” – «подача» для обеспечения проточной системы дисперсной жидкостью. Используйте дисперсную жидкость с вязкостью, не более 10мПа·с. Если дисперсная жидкость не подается при нажатии кнопки “FEED”, приподнимите питательный шланг, введите небольшое количество дисперсной жидкости и нажмите “FEED” еще раз.

- Нажмите кнопку “CIRCULATION” в окне измерения для выполнения циркуляции до тех пор, пока циркуляционная система не наполнится дисперсной жидкостью.

- Нажмите кнопку “DE-BUBBLE” и освободите циркуляционную систему от воздуха.

- Нажмите кнопку “ALIGNMENT” и проведите настройку оптической системы прибора.

- Нажмите кнопку “BLANK”. При выполнении blank измерения, фоновые данные рассеянного сигнала сохраняются в значении blank.

- Настройте скорость циркуляции “CIRCULATION SPEED”.

- Поместите образец в ванночку для пробоподготовки. Добавляйте образец или жидкость, до тех пор, пока значение TRANSMITTANCE не достигнет приемлемого диапазона.

- Если необходимо, включите перемешивание “AGITATION SPEED”. Убедитесь, что скорость дисперсанта достаточна и проба не осаживается.

- Если необходимо, установите время ультразвуковой обработки “ULTRA SONIC” и нажмите начать для применения ультразвука.

- Проверьте еще раз концентрацию образца (чтобы убедиться, что коэффициент пропускания находится в пределах соответствующего диапазона) при помощи диаграммы коэффициент находится в пределах, нажмите на кнопку “MEASURE”. Начнется измерение распределения размера частиц, и результаты измерения появятся на экране.

Когда измерение распределения размера частиц закончено, экран “MEASUREMENT”, показывает графические и числовые данные, используемые в построении графика распределения. Таблицы данных, значений измерений и результатов вычислений.

В зависимости от параметров настройки, могут быть показаны те или иные данные или пункты. Данные, показанные в распределении размера частиц в верхней области графика и в Резюме Данных Результата могут включать любые пункты данных измерений и результатов вычислений.

После извлечения/слива образца промойте циркуляционную систему. Для этого нажмите кнопку “RINSE”, начнется процесс очистки системы.

Для выключения системы выйдите из программного обеспечения (ALT+F4). Выйдите из WINDOWS. Отключите «HORIBA LA-950» и ПК от электросети.

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №2

### ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМОДИФИКАТОРОВ В ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНАХ

Нанобетон – это группа методов и спектр наноматериалов, использование которых (в совершенно различных сочетаниях) позволяет управлять набором свойств строительных композиций на основе минеральных вяжущих, даже необязательно цементных. Т.е. в принципе возможны нанобетоны на кислотно - зольных вяжущих, но основе гипсов и т.д. Общий признак: нанобетон обладает теми, или иными преимуществами благодаря своей особой структуре, задаваемой на наноуровне. Нанобетонами могут являться и быть названы бетоны совершенно различных классов и марок. При этом разработка рецептур и технологий, использующих этот новый подход находится в настоящее время в начальной стадии. Нанобетон не является каким-то определенным ярким составом, реализующим узкую строительную, или строительно-дорожную задачу.

Один из самых важных (на сегодняшний день) операционных переходов в технологии нанобетонов – это направленное использование процесса самоформирования цементного камня (в цементных бетонах), запускаемого специально вводимыми в состав бетона наночастицами-наноинициаторами, либо содержащими какие-то соединения, инициирующие особенный рост цементного камня, либо обладающими устойчивой анизотропией электрофизических свойств, также вызывающей направленное развитие цементного камня при созревании бетона.

Однако в технологии нанобетонов просматривается и ряд серьезных задач, решение которых потребует значительных усилий в будущем.

Во-первых, крайне важным является обеспечение равномерного распределения наночастиц-инициаторов в объеме бетонов.

Во-вторых, сам выбор наиболее эффективных нанодобавок должен быть основан на результатах объемных экспериментальных исследований, или на убедительном моделировании закономерностей, информация о которых только начинает накапливаться.

В третьих, исходя из высокой стоимости собственно наноматериалов должен быть выработан эффективный экономический подход к областям техники, где несмотря на эти ограничения, использование нанобетонов будет и технически и экономически оправдано.

Возможные эффекты от применения нанодобавок и наномодифицирования представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Эффективность наномодифицирования цементных бетонов

№	Материалы	Технологии	Конструкции
1	2	3	4
1	Цемент (наночастицы цемента)	Повышение дисперсности и активности методами механоактивации	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений
2	Цемент (наночастицы цемента)	Повышение активности методами механоактивации непосредственно перед использованием	Пеноблоки в производстве пенобетона
3	Заполнитель (речной песок, габродиабазовая мука, амфиболитовая мука и т.п.- наночастицы заполнителя)	Расширение спектра дисперсности заполнителя с включением регулируемого количества нанодисперсной фазы	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений

1	2	3	4
4	Активный высокодисперсный наполнитель – (наночастицы аморфного микрокремнезема, пуццолановых добавок и т.д. .)	Улучшение структуры цементного камня и его взаимодействия с наполнителем	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений
5	Наноразмерные зародыши направленной кристаллизации цементного камня (фуллероиды, нанотрубки, аддукты фуллероидов, аддукты нанотрубок и т.п.)	Улучшение структуры цементного камня, его дисперсное самоармирование	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений с повышенной трещиностойкостью
6	Наномодифицированные наполнители-песок и др (модификаторы - фуллероиды, их аддукты, аддукты нанотрубок, твердые наночастицы	Улучшение (уплотнение) межфазных границ	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений
7	Наномодифицированные дисперсно-упрочняющие наполнители (модифицированные фуллероидами, нанотрубками и т.п. базальтовая микрофибра, углеродные микроволокна и т.д.)	Динамическое дисперсное армирование бетона	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений с повышенной трещиностойкостью
8	Наномодифицированные пластификаторы (наночастицы микрокремнезема, фуллероиды, их растворимые аддукты)	Технология литых и самоуплотняющиеся бетонов	Бетонные конструкции сложной формы и высотные конструкции



1	2	3	4
9	Наномодифицированные полимерные добавки (модификаторы - и наночастицы оксидов, фуллероиды, нанотрубки, их аддукты)	Повышение водонепроницаемости коррозионной устойчивости с одновременным увеличением эксплуатационного ресурса полимербетонов	Бетонные и ж/б конструкции, работающие в условиях агрессивных сред (тоннели коллекторов, морские сооружения, наливные полы, узлы химических агрегатов и т.д.)
10	Фотокатализаторы синтеза синглетно-возбужденного кислорода (фуллероиды, порфирины) –	Технология фотодинамической самостерилизации поверхности бетонных конструкций противодействие биологической коррозии	Бетонные детали тропического исполнения, узлы надводных морских сооружений, трубы и емкости для биологически активных сред

**Цель работы** – ознакомиться на практике с влиянием наноцемента на свойства бетонной смеси и бетона.

### **Средства контроля и вспомогательное оборудование**

Для определения удобоукладываемости и плотности бетонной смеси и необходимо следующее оборудование:

- конус нормальный по ГОСТ 10181-2000;
- линейку стальную по ГОСТ 427;
- воронку загрузочную;
- кельму типа КБ по ГОСТ 9533;
- гладкий лист размерами не менее 700x700 мм из водонепроницаемого материала (металл, пластмасса и т.п.).

- прямой металлический гладкий стержень диаметром 16 мм, длиной 600 мм с округленными концами.
- формы для изготовления контрольных образцов бетона по ГОСТ 22685;
- весы лабораторные по ГОСТ 24104;
- виброплощадку лабораторную;
- пресс МС-500;
- сосуды металлические цилиндрические.

### **Выполнение работы**

Работа выполняется звеньями по 2-3 человека. Первое звено изготавливает бетонную смесь данного преподавателем состава и проводит оценку подвижности и плотности смеси. Второе звено изготавливает смесь аналогично 1-му составу, но добавляют наноцемент и оценивает те же свойства смеси, что и первое звено.

Для проведения испытания свойств бетонной смеси необходимо приготовить лабораторный замес объемом 7 л, определить подвижность и при необходимости скорректировать ее до показателя ПЗ, затем определить плотность смеси в уплотненном состоянии, отформовать 6 контрольных образца-куба размером 10x10x10 см, из которых 3 необходимо испытать после пропаривания на сжатие перпендикулярно слоям укладки смеси, а три других контрольных образца испытывать параллельно слоям укладки смеси.

Результаты испытаний заносим в табл. 2.

Таблица 2 – Свойства бетонной смеси

Свойства	Бетонная смесь	
	Контрольный состав	С наноцементом
Осадка конуса, см		
Жесткость, с		
Марка удобоукладываемости		
Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>		
Прочность, МПа		

По окончании всех испытаний делается вывод о влиянии наноцемента на свойства бетонной смеси и бетона.

## **ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №3**

### **ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ В ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНАХ**

Применение наномодифицированных заполнителей позволяет получать высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений

**Цель работы** – ознакомиться на практике с влиянием активного высокодисперсного заполнителя (наночастицы аморфного микрокремнезема, пуццолановых добавок и т.д.) на свойства бетонной смеси и бетона.

#### **Средства контроля и вспомогательное оборудование**

Для определения удобоукладываемости и плотности бетонной смеси и необходимо следующее оборудование:

- конус нормальный по ГОСТ 10181-2000;
- линейку стальную по ГОСТ 427;
- воронку загрузочную;
- кельму типа КБ по ГОСТ 9533;
- гладкий лист размерами не менее 700х700 мм из водонепроницаемого материала (металл, пластмасса и т.п.).
- прямой металлический гладкий стержень диаметром 16 мм, длиной 600 мм с округленными концами.
- формы для изготовления контрольных образцов бетона по ГОСТ 22685;
- весы лабораторные по ГОСТ 24104;
- виброплощадку лабораторную;
- пресс МС-500;
- сосуды металлические цилиндрические.

## Выполнение работы

Работа выполняется звеньями по 2-3 человека. Первое звено изготавливает бетонную смесь данного преподавателем состава и проводит оценку подвижности и плотности смеси. Второе звено изготавливает смесь аналогично 1-му составу, но добавляют активный высокодисперсный заполнитель и оценивает те же свойства смеси, что и первое звено.

Для проведения испытания свойств бетонной смеси необходимо приготовить лабораторный замес объемом 7 л, определить подвижность и при необходимости скорректировать ее до показателя ПЗ, затем определить плотность смеси в уплотненном состоянии, отформовать 6 контрольных образца-куба размером 10x10x10 см, из которых 3 необходимо испытать после пропаривания на сжатие перпендикулярно слоям укладки смеси, а три других контрольных образца испытывать параллельно слоям укладки смеси.

Результаты испытаний заносим в табл. 1.

Таблица 1 – Свойства бетонной смеси

Свойства	Бетонная смесь	
	Контрольный состав	С активным высокодисперсным заполнителем
Осадка конуса, см		
Жесткость, с		
Марка удобоукладываемости		
Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>		
Прочность, МПа		

По окончании всех испытаний делается вывод о влиянии активного высокодисперсного заполнителя на свойства бетонной смеси и бетона.

## **ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №4**

### **ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ С НАНОДОБАВКАМИ В ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНАХ**

Основным назначением суперпластификаторов является либо повышение подвижности бетонной смеси, либо снижение водоцементного отношения для повышения прочности бетона. Применение нанодобавок совместно с суперпластификаторами позволяет повысить их эффективность.

**Цель работы** – ознакомиться на практике с влиянием наномодифицированного пластификатора на свойства бетонной смеси и бетона.

#### **Средства контроля и вспомогательное оборудование**

Для определения удобоукладываемости и плотности бетонной смеси и необходимо следующее оборудование:

- конус нормальный по ГОСТ 10181-2000;
- линейку стальную по ГОСТ 427;
- воронку загрузочную;
- кельму типа КБ по ГОСТ 9533;
- гладкий лист размерами не менее 700x700 мм из водонепроницаемого материала (металл, пластмасса и т.п.).
- прямой металлический гладкий стержень диаметром 16 мм, длиной 600 мм с округленными концами.
- формы для изготовления контрольных образцов бетона по ГОСТ 22685;
- весы лабораторные по ГОСТ 24104;
- виброплощадку лабораторную;
- пресс МС-500;
- сосуды металлические цилиндрические.

## Выполнение работы

Работа выполняется звеньями по 2-3 человека. Первое звено изготавливает бетонную смесь с пластифицирующей добавкой данного преподавателем состава и проводит оценку подвижности и плотности смеси. Второе звено изготавливает смесь аналогично 1-му составу, но добавляют наномодифицированный пластификатор и оценивает те же свойства смеси, что и первое звено.

Для проведения испытания свойств бетонной смеси необходимо приготовить лабораторный замес объемом 7 л, определить подвижность и при необходимости скорректировать ее до показателя ПЗ, затем определить плотность смеси в уплотненном состоянии, отформовать 6 контрольных образца-куба размером 10x10x10 см, из которых 3 необходимо испытать после пропаривания на сжатие перпендикулярно слоям укладки смеси, а три других контрольных образца испытывать параллельно слоям укладки смеси.

Результаты испытаний заносим в табл. 1.

Таблица 1 – Свойства бетонной смеси

Свойства	Бетонная смесь	
	Контрольный состав	С наномодифицированным пластификатором
Осадка конуса, см		
Жесткость, с		
Марка удобоукладываемости		
Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>		
Прочность, МПа		

По окончании всех испытаний делается вывод о влиянии наномодифицированного пластификатора на свойства бетонной смеси и бетона.

## Список литературы

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М. Физматлит. 2009. – 416с.
2. Рыжонков Д.И. Наноматериалы: учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
3. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси ; пер. с яп. А. В. Хачояна ; под ред. Л. Н. Патрикеева. – М. : Бином : Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
4. Минько Н.И., Строкова В.В., Жерновский И.В., Нарцев В.М. Методы получения и свойства нанобъектов: учеб. пособие. – М.: Флинта: Наука, 2009. – 168 с.
5. Черниговский, А.Н. Внедрение новых технологий в производство бетонных изделий с целью экономии энергии и цемента / А.Н. Черниговский // Журнал ЖБИ и конструкции. – 2010. – С. 1.
6. Хозин, В.Г. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов / В.Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов // Строительные материалы – 2015. – №2. – С. 25-33.
7. Рахимов, Р.З. Влияние многослойных углеродных нанотрубок в составе комплексной добавки на макро- и мезоструктуру цементного камня / Р.З. Рахимов, М.Г. Габидуллин, О.В. Стоянов, А.Ф. Хузин, А.Н. Габидуллина // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – № 2. – Том 17. – С. 65-68.
8. Пухаренко, Ю.В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Ю.В. Пухаренко, В.А. Никитин, Д.Г. Летенко // Строительные материалы - Наука.



№8 [приложение к научно-техническому журналу «Строительные материалы». – 2006. – №9] – 2006. – С. 11-13.

9. Королев, Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов / Е.В. Королев // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – №6. – С. 31-34.

10. Войтович, В.А. Нанонаука, нанотехнологии, строительные наноматериалы / В.А. Войтович // Стройпрофиль. – 2006. – № 6 (52). – С. 43–45.

11. eersakul // Construction and Building Materials. – 2014. – №50. – pp. 471-477.

12. Фаликман, В.Р. «Простор за пределом», или как нанотехнологии могут изменить мир бетона. Часть 2 / В.Р. Фаликман, К.Г. Соболев // Нанотехнологии в строительстве. – 2011. – №1. – С. 21-33.

13. Лукутцова, Н.П. Особенности структурообразования цементного камня с углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавкой / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, Е.Г. Карпиков // Строительные материалы. – 2011. – №9 – С. 66-67.

14. Пономарев, А.Н. Нанобетон: концепция и проблемы / А.Н. Пономарев // Строительные материалы. – 2007. – №7. – С. 69-71.

15. Гусев, Б.В. Развитие нанонауки и нанотехнологий // Промышленное и гражданское строительство. – 2007. – № 4. – С. 45-46.

16. Пухаренко, Ю.В. Современное состояние и перспективы применения фуллероидных наноструктур в цементных бетонах / Ю.В. Пухаренко // Материалы международной конференции «Популярное бетоноведение – 2008»

17. Пономарев, А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии / А.Н. Пономарев // Инженерно-строительный журнал. 2009. – № 6. – С. 25–33.

18. Патрикеев, Л.Н. Нанобетоны // Наноиндустрия. – 2008. – № 2. – С. 14-15.
19. Третьяков, Ю.Д. Проблемы развития нанотехнологий в России и за рубежом / Ю.Д. Третьяков // Строительные материалы. – 2006. – №12. – С. 17-20.
20. Чернышов, Е.М. Приложения нанохимии в технологии строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Д.Н. Коротких и др. // Строительные материалы. – 2008. – №2. – С. 32-36.
21. Коротких, Д.Н. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д.Н. Коротких, О.В. Артамонова, Е.М., Чернышов // Технологии бетонов. – 2009. – №9-10. – С. 86-88.
22. Саркисов, Ю.С. О некоторых путях энерго- и ресурсосбережения в производстве бетонных изделий / Ю.С. Саркисов, Ю.Ф. Асосков // Вестник ТГАСУ. – 2010. – №3. – С. 166-174.
23. Хархардин, А.Н. Фрактальная размерность дисперсных систем / А.Н. Хархардин // Изв. вузов. Строительство. – 2008. – № 8. – С. 102–107.
24. Яковлев, Г.И. Структурная модификация новообразований в цементной матрице дисперсиями углеродных нанотрубок и нанокремнеземом / Г.И. Яковлев, И.С. Полянских, Г.Н. Первушин, Г. Скрипкюнас, И.А. Пудов, Е.А. Карпова // Строительные материалы. – 2016. – № 1-2. – С. 16-20.
25. Лукутцова Н.П. Наномодифицирующие добавки в бетон // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 101–104.
26. Мосин О.В. Минерал шунгит. Структура и свойства / О.В. Мосин, И. Игнатов // Наноматериалы. – 2013. – №3(41). – С. 32-38.
27. Урханова Л.А. Исследование возможности применения наномодификаторов в технологии эффективных строительных материалов / Л.А. Урханова // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие

технологии в промышленности строительных материалов: сб. докл. Междунар. науч.-практич. конф., 5–8 октября 2010 г. / Белгород. – Ч. 1. – С. 351–360.

28. Пономарев А.Н. Нанобетон – концепция и проблемы // Строительные материалы. – 2007. – №7. – С. 2-4.

29. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития. // Строительные материалы. – 2014. – № 11.- С. 47-49.

30. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Кодолов В.И., Крутиков В.А., Фишер Ф.-Б., Керене Я. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками // Строительные материалы. 2009. №3. С.99-102.

31. Габидуллин М.Г., Хузин А.Ф., Рахимов Р.З., Ткачев А.Г и др. Ультразвуковая обработка – эффективный метод диспергирования углеродных нанотрубок в объеме строительного композита // Строительные материалы. 2013. №2. С.57-59.

32. Лукутцова, Н.П. Роль микро- и нанодисперсных добавок в структурообразовании мелкозернистого бетона / Н.П. Лукутцова, Е.Г. Матвеева // Технологии бетонов. – 2013. – №10. – С. 40-41.

33. Горбунов, С.П. Особенности формирования и стабилизации структуры цементного камня [Текст] / С.П. Горбунов, П.С. Олюнин // Технология бетонов. – 2008. – №9. – С. 58-59.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторно-практических работ по дисциплине  
«Нанотехнологии в производстве строительных материалов» для студентов  
по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство» по программе  
магистратуры «Инновационные технологии высокопрочных и  
высокофункциональных бетонов»

Составители: Боровских Игорь Викторович  
Морозов Николай Михайлович  
Красиникова Наталья Михайловна

Редакция авторов

Подписано в печать \_\_\_\_\_ 2016.  
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Печ.л. 1,5. Тираж 25. Заказ

---

Печатно-множительный отдел  
Казанского государственного архитектурно-строительного университета  
420043, Казань, Зеленая,1