

Міністерство освіти і науки України

**Луцький національний технічний університет
Факультет митної справи, матеріалів та технологій
Кафедра матеріалознавства**

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «МАГІСТР»**

**Вплив порошку Al_2O_3 на властивості
лужноактивованих матеріалів / The effect of Al_2O_3
powder on the properties of alkali-activated materials**

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Матеріалознавство»

Виконав: здобувач вищої освіти
групи Мм – 21
Мельничук Роман Дмитрович

_____ (підпис)

Керівник: к.т.н., доцент
Мисковець Сергій Васильович

_____ (підпис)

Кваліфікаційну роботу
допущено до захисту
«__» _____ 20__ р.
к.т.н., доцент
Гарант освітньої програми:
Мельничук Микола Дмитрович

_____ (підпис)

Луцьк – 2025 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів та технологій

Кафедра матеріалознавства

Ступінь вищої освіти: магістр

Галузь знань: 13 Механічна інженерія

Спеціальність: 132 Матеріалознавство

Освітня програма: Матеріалознавство

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Імбирович Н.Ю.

“___” _____ 20__ року

З А В Д А Н Н Я НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

_____ (прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи _____

керівник роботи _____,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від _____ року № _____

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи «___» _____ 202_ р.

3. Вихідні дані до роботи _____

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) _____

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

АНОТАЦІЯ

Мельничук Р.Д. Вплив порошку Al_2O_3 на властивості лужноактивованих матеріалів.

Кваліфікаційна робота магістра ОП «Матеріалознавство» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2025.

Робота складається з таких розділів: аналіз сучасних геополімерних матеріалів, матеріали та методи дослідження, отримані результати та обговорення, моделювання та випробування.

У даній магістерській роботі досліджено фізико-механічні та реологічні властивості геополімерних матеріалів на основі лужної активації алюмосилікатної сировини. Робота зосереджена на аналізі впливу молярної концентрації розчину NaOH (12М та 14М), часу твердіння, додаванні мінеральних і волокнистих добавок, а також наночастинок Al_2O_3 на експлуатаційні характеристики дослідних зразків.

Текстова частина містить 88 сторінок тексту, 46 рисунків, 26 таблиць, 53 літературних джерел, 1 додаток. Графічна частина містить 11 листів формату А4 у додатку А.

Ключові слова: геополімер, лужна активація, наночастинки Al_2O_3 , міцність на стиск, модуль пружності, реологічні властивості.

					MP 1525.00.00.000.ПЗ			
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата				
Розробив	Мельничук				Вплив порошку Al_2O_3 на властивості лужноактивованих матеріалів	Літ.	Арк.	Акрушів
Перевірив	Мисковець							88
Н. Контр	Мисковець				ЛНТУ, каф. М, гр. Мм-21			
Затв.	Імбірович							

ANNOTATION

Melnychuk R.D. The effect of Al_2O_3 powder on the properties of alkali-activated materials.

Master's qualification thesis degree in Materials Science, specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University, Lutsk, 2025.

The thesis consists of the following sections: analysis of modern geopolymer materials, materials and research methods, obtained results and their discussion, modeling and testing.

In this master's thesis, the physical-mechanical and rheological properties of geopolymer materials based on alkali activation of aluminosilicate raw materials were investigated. The study focuses on the analysis of the influence of the molar concentration of NaOH solution (12 M and 14 M), curing time, the addition of mineral and fibrous additives, as well as Al_2O_3 nanoparticles on the performance characteristics of the investigated samples.

The text part contains 88 pages of text, 46 figures, 26 tables, 53 references, 1 appendix. The graphic part contains 11 A4 sheets in Appendix A.

Keywords: geopolymer, alkali activation, Al_2O_3 nanoparticles, compressive strength, modulus of elasticity, rheological properties.

					MP 1525.00.00.000. ПЗ	Арк.
						4
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ГЕОПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ	7
1.1. Постановка проблеми	7
1.2 Мета та план дослідження.....	7
1.3 Портландцемент	8
1.4. Геополімерний бетон	10
1.5. Вплив наночастинок на геополімер	26
1.6. Вплив волокон на геополімер	28
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	34
2.1. Вихідні матеріали.....	34
2.2. Методи випробувань.....	39
2.3. Прогнозні емпіричні моделі UCS	48
2.4. Приготування суспензій і зразків	49
2.5. Планування експериментальних випробувань.....	54
РОЗДІЛ 3 ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ.....	58
3.1. Вплив силікатного порошку на властивості.....	58
3.2. Вплив кремнієвого порошку в геополімері на основі 12М та 14М	60
3.3 Вплив наночастинок Al_2O_3 у геополімері на основі 12М	62
3.4. Порівняння чистого геополімеру та звичайного портландцементу	64
3.5. Вплив вуглецевого волокна та волосся в геополімері на основі 12М NaOH	65
3.6. Тестування найкращої системи	67
3.7. Невизначеності та труднощі	72
РОЗДІЛ 4 МОДЕЛЮВАННЯ ТА ВИПРОБУВАННЯ	75
4.1. Розробка емпіричної моделі.....	75
4.2. Тестування моделі	76
4.3. Порівняння моделей.....	77
ВИСНОВКИ.....	78
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	83
ДОДАТКИ	

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

Завжди наступає той момент, коли продуктивність нафтовидобувної свердловини знижується, вона стає збитковою і постає питання в її закупорці та ліквідації. Головний стандарт норвезької нафтовидобувної промисловості NORSEK D-10 визначає вимоги до цілісності свердловин після їхньої ліквідацій та встановлює критерії для властивостей цементу, який використовується під час цього процесу, щоб зменшити рівень ризику небажаного витоку нафти з пласта на поверхню [1].

Однак, дані дослідження свердловин на Норвезькому континентальному шельфі (NCS) показують, що з сімдесяти п'яти видобувних та нагнітальних свердловин, близько 11% з них мають проблеми із цілісністю. Також зазначається, що руйнування цементу є однією з основних причин порушення цілісності свердловин. Це означає, що цемент не повністю задовольняє вимоги стандарту NORSEK D-10.

Наразі нафтогазова промисловість шукає нові альтернативні матеріали, які можна використовувати для таких операцій. Одним із таких матеріалів-кандидатів є геополімер. Кілька досліджень показали, що додавання наночастинок та волокон покращують міцність та якість геополімерів.

У цій магістерській роботі було розроблено чотири експериментальні плани випробувань для дослідження впливу порошку кремнезему, молярної концентрації NaOH, розчину наночастинок Al_2O_3 , вуглецевого волокна та людського волосся на властивості чистого геополімеру на основі 12M NaOH та 14M NaOH. Крім того, його характеристики порівнюватимуться з портландцементом класу G.

Результати показали, що збільшення концентрації порошку кремнезему збільшує міцність чистого геополімеру, а оптимальний вміст Al_2O_3 та різних волокон мають позитивний вплив на його властивості.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ГЕОПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Постановка проблеми

Sjur (2020) [2] синтезував геополімер на основі 8М NaOH та метасилікату, де прекурсорами були суміші золи та кремнеземного пилу (мікрокремнезему). Однак властивості геополімеру залежать від різних добавок, тому в цій роботі синтез, типи та їх концентрації відрізняються від його підходу. Оскільки зола містить високу концентрацію кремнезему, буде досліджено вплив промислових мікрочастинок кремнезему, змішаних із золою, а також синтезовано геополімер з вищою концентрацією в'язучих компонентів. Після цього буде досліджено вплив інших добавок, зокрема і оксиду алюмінію .

Основні питання, які необхідно розглянути:

- Молярна концентрація лужного розчину;
- Заміна концентрації кремнеземного порошку на золу;
- Концентрація наночастинок;
- Армування волокнами.

1.2 Мета та план дослідження

Мета цієї магістерської роботи подвійна, а саме: синтезувати нові чисті геополімери та дослідити вплив добавок, розглянутих у розділі 1.2. Крім того, розробити емпіричну кореляційну модель, яка пов'язує одноосьову міцність на стиск та швидкість хвилі стиску виміряного набору даних.

Робота складається з трьох частин: огляд літератури, експериментальна частина та моделювання. Огляд літератури охоплює попередні дослідження

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

геополімерів, вплив добавок і наночастинок на геополімерний бетон. В експериментальній частині представлено синтез 12М та 14М NaOH і 40% метасилікату з використанням летючої золи, як прекурсора, для синтезу нового геополімеру. Для відповіді на дослідницькі питання, поставлені раніше, буде досліджено вплив вуглецевого волокна, людського волосся, наночастинок Al_2O_3 та порошку кремнезему. Синтезовані зразки та суспензії характеризуються за допомогою руйнівних та неруйнівних методів контролю. На основі експериментальних даних буде розроблена та протестована емпірична модель.

1.3 Портландцемент

Портландцемент є найбільш використовуваним і важливим типом цементу в усьому світі на сьогодні. Він слугує в'язучим матеріалом у будівництві та цементуванні нафтогазових і геотермальних свердловин [3]. Його зазвичай вважають найпоширенішим будівельним матеріалом.

Портландцемент одержують тонким подрібненням цементного клінкеру і гіпсу. Клінкер – продукт рівномірного випалу до спікання при температурі близько 1450 С однорідної сировинної суміші, що складається з вапняку (крейди, черепашнику, вапнякового туфу, мармуру) і глини (глинистих сланців, суглинків). Основні мінерали клінкеру: аліт (C3S), беліт (C2S), трикальцій алюмінат (C3A) і тетра-кальцій алюміноферит (C4AF). У таблиці 1.1 наведено хімічний склад портландцементу та відповідну відсоткову масу елементів.

Коли портландцемент змішують з водою, продукт тужавіє за кілька годин і твердне протягом кількох тижнів. Процес може значно відрізнятися залежно від використаної суміші та умов твердіння, але типова бетонна суміш тужавіє приблизно за 6 годин і досягає міцності на стиск 8 МПа за 24 години. Далі міцність зростає: приблизно до 15 МПа за 3 дні, 23 МПа за 7 днів і 41 МПа

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

за 3 місяці. Хоча за наявності води процес гідратації може тривати, зазвичай бетону дають висохнути через кілька тижнів, що зупиняє подальше зростання міцності [4].

Таблиця 1.1 – Хімічний склад цементу

Цемент	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Втрати
Кальцієво-алюмінатний цемент (CSA)	42.25	36.46	6.56	2.28	8.9	1.84	0.18	0.24	0.58	0.69
Звичайний портландцемент (OPC)	61.23	5.84	22.32	3.15	2.0	2.02	0.39	0.15	–	1.66

Відповідно до ASTM C150 виділяють п'ять основних типів портландцементу [4]:

- Тип I. Загальнобудівельний цемент. Широко застосовується в загальному будівництві, зокрема для виробів із бетону, що контактують із ґрунтом або ґрунтовими водами.

- Тип II. Вирізняється помірною сульфатостійкістю та відносно низьким тепловиділенням під час гідратації. За вартістю приблизно дорівнює Типу I.

- Тип III. Має підвищену ранню міцність; подібний до Типу I, але більш дрібнозернистий.

- Тип IV. Характеризується низьким тепловиділенням під час гідратації. Використовується для масивних конструкцій із низьким співвідношенням площі поверхні до об'єму.

- Тип V. Використовується у виробництві бетону, який піддається впливу лужного ґрунту та сульфатів у ґрунтових водах, коли їх взаємодія із СЗА може спричинити деструктивні реакції.

Європейський комітет зі стандартизації (EN) класифікує цементи в п'ять класів (таблиця 1.2), що містять портландцемент як основну складову. Ці класи відрізняються від класифікації ASTM [4].

Таблиця 1.2 – Типи портландцементу та їхні складові

Клас	Опис	Склад
СЕМ I	Портландцемент	Містить портландцемент і до 5% незначних додаткових компонентів.
СЕМ II	Портланд-комполитний цемент	Містить портландцемент і до 35% інших окремих компонентів.
СЕМ III	Шлакопортландцемент	Портландцемент із підвищеним вмістом доменного гранульованого шлаку.
СЕМ IV	Пуцолановий цемент	Портландцемент, що містить до 55% пуцоланових компонентів.
СЕМ V	Комполитний цемент	Портландцемент, доменний шлак або летюча зола та пуцолана.

1.4. Геополімерний бетон

Геополімер – це інноваційний неорганічний матеріал, що є альтернативою традиційному портландцементу. Технологія його отримання була розроблена французьким хіміком Жозефом Давідовіцем у 1970-х роках [5].

Геополімерні матеріали мають аморфну структуру й хімічний склад, подібний до природних цеолітів. Процес полімеризації полягає у хімічній реакції між лужним розчином і вихідними в'язучими речовинами, що містять алюмосилікати, внаслідок чого формується полімерний ланцюг або кільцева структура, що складається з ланок Si–O–Al–O (рисунок 1.1) [6].

Dimas та ін. (2009) виділили три основні етапи процесу геополімеризації [7]:

1. Розчинення у лужному розчині;
2. Дифузія розчинених іонів із формуванням щільних коагульованих структур;
3. Поліконденсація розчинних сполук із утворенням гідратованих продуктів.

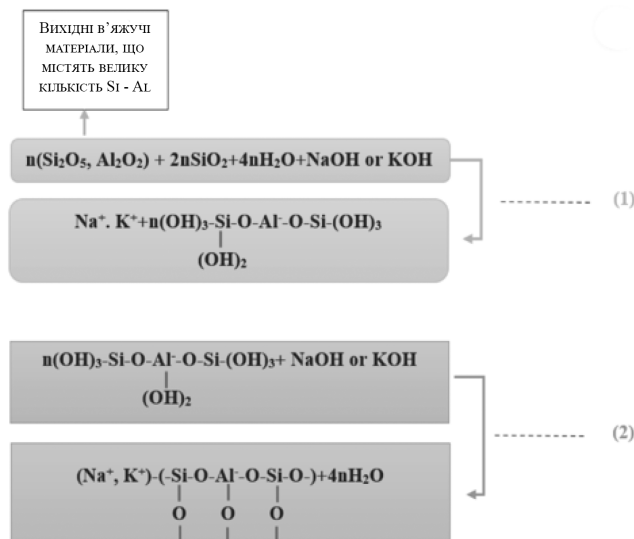


Рисунок 1.1 – Хімічні реакції під час
процесу геополімеризації

Для отримання геополімерів можуть використовуватись різні алюмосилікатні джерела. Нижче наведено деякі з них.

Зола

Зола це дрібнодисперсний пил, що складається переважно із розчинених склоподібних частинок сферичної форми з гладкою поверхнею. Її основні складники: діоксид кремнію (SiO_2), оксид алюмінію (Al_2O_3), оксид заліза (Fe_2O_3) і оксид кальцію (CaO). Другорядні компоненти включають оксид магнію (MgO), триоксид сірки (SO_3), оксид марганцю (MnO_2), діоксид титану (TiO_2) і незгорілий вуглець.

Золу отримують із димових газів котлів, що спалюють подрібнене вугілля або лігніт, шляхом циклонного відокремлення або електростатичного осадження, і яка, в залежності від складу, поділяється на класи С і F. Спалювання бітумного вугілля утворює золу класу F із низьким вмістом оксиду кальцію (CaO), тоді як спалювання лігніту або суббітумного вугілля дає золу класу С із підвищеним вмістом кальцію [8]. Використання золи-виносу останніми роками привертає значну увагу [9].

Кремнієвий порошок

					Арк
					11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	MP 1525.00.000.ПЗ

Ще одним побічним продуктом алюмосилікатів є кремнієвий порошок (SiO_2), який утворюється під час виробництва металічного кремнію в дугових печах. Дрібнодисперсний дим, що підіймається через димохід печі, конденсується й осаджується, утворюючи цей порошок. Він має високу реакційну здатність і широко застосовується у бетонній промисловості.

Діоксид кремнію становить близько 90% складу кремнеземного порошку, його частинки мають сферичну форму і надзвичайно гладку поверхню, будучи приблизно у 100 разів дрібнішими за частинки цементу. Частину цементу у бетонній суміші можна замінювати кремнієвим порошком у межах 7...15% за масою. Це дуже м'який аморфний матеріал, який покращує міцність бетону, його стійкість до сульфатів і механічну корозійну стійкість [10].

Мо та ін. (2016) досліджували вплив кремнієвого порошку та типу цементу на довговічність високоміцного бетону (UHPC). Використовувались різні типи цементу, а вміст порошку змінювався від 0% до 25% від маси цементу. Результати показали, що хоча різна кількість кремнеземного порошку впливає на щільність укладання частинок по-різному, загальний розподіл частинок залишається близьким до оптимального. Таким чином, вплив на довговічність такого бетону є незначним. Це свідчить про те, що цей компонент можна виключити для здешевлення виробництва. Однак потрібні додаткові дослідження, щоб підтвердити, що виключення цього компонента не погіршить механічні властивості матеріалу в короткостроковій перспективі [11].

Muhammad (2021) вивчав вплив кремнієвого порошку на якість зчеплення між будівельним каменем і пемзобетоном. Основна мета дослідження – оцінити вплив додавання діоксиду кремнію на міцність зчеплення між каменем і легким пемзобетоном (PLWAC) (таблиця 1.3.) Використано 40 зразків бетону, витриманих у водяній ванні протягом 28 днів при різних частках порошку кремнезему.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

Таблиця 1.3 – Вплив вмісту кремнезему на міцність на стиск пемзобетону

Міцність бетону на стиск, МПа	Вміст кремнезему, %			
	0%	10%	15%	20%
Кубічна міцність*, f_{cu}	14.7	15.7	19.5	17.7
Циліндрична міцність**, f'_c	11.76	12.56	15.6	14.16

* Кубічна міцність: куби розміром 150×150×150 мм.
 ** Циліндрична міцність отримана множенням f_{cu} на 0.8 для перетворення до f'_c (150×00 мм).

Як показано на рисунку 1.2, додавання кремнієвого порошку до пемзобетону збільшило міцність на стиск, міцність зчеплення та міцність бетону на зсув. А саме, збільшення міцності на стиск склало 7% для бетону з 10%-ним вмістом порошку кремнезему порівняно з бетоном з нульовим вмістом кремнезему. Подальше збільшення вмісту порошку сприяло підвищенню міцності на стиск приблизно на 15% та загальному зростанню міцності бетону до 32% [12].

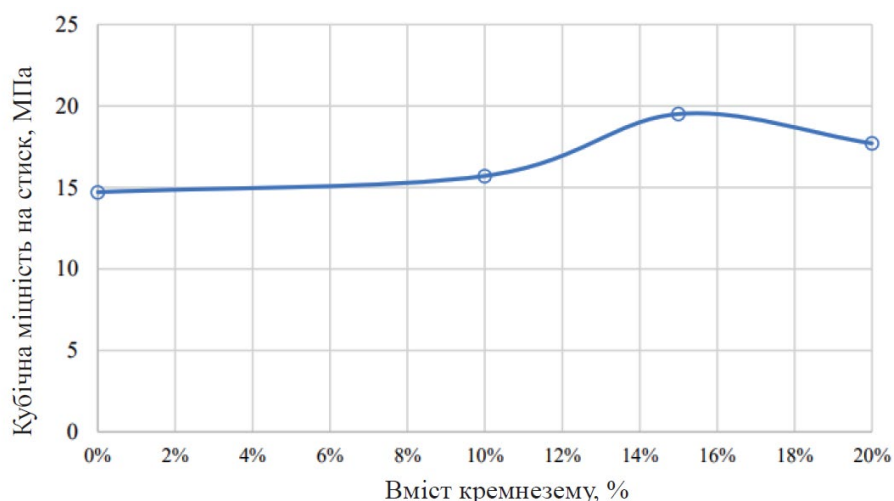


Рисунок 1.2 – Вплив вмісту порошку кремнезему на міцність на стиск PLWAC [12]

Важливість співвідношення луку до в'язучого (A/B) для механічних властивостей геополімерного бетону неможливо переоцінити. Розвиток міцності геополімерного бетону залежить від співвідношення NaOH/Na₂SiO₃, лужного до в'язучого (A/B), типу в'язучої речовини, типу активатора та умов твердіння. Вміст луку та співвідношення Na₂O/Al₂O₃ більш ефективно

сприяють формуванню геополімерної фази. Підвищення молярності збільшує рН, що, у свою чергу, сприяє утворенню аморфної фази.

Srinivasa та ін. (2021) досліджували вплив молярності гідроксиду натрію (NaOH) і молярного співвідношення лужного активатора на розвиток міцності геополімерного бетону. Було виготовлено кілька геополімерних сумішей із лужним активатором, де молярне співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ у розчині Na_2SiO_3 варіювалося від 1.50 до 3.00 для різних співвідношень $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ (2.0, 2.5 і 3.0), а також при змінній молярності NaOH (8M, 10M, 12M, 14M, 16M, 18M). Дослідження було спрямоване на визначення впливу різних молярних співвідношень на міцність на стиск геополімерного бетону. Склад суміші: летюча зола – 450 кг/м³, лужний активатор (AAS)/зола = 0.5, а співвідношення $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ становили 2.0, 2.5 і 3.0. Таблиця 1.4 показує різні співвідношення SiO_2/NaOH у розчині лужного активатора [13].

Таблиця 1.4 – Міцність геополімерних зразків при різній молярності NaOH і співвідношенні $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2.0$ [13]

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Міцність на стиск (MPa)					
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2.0$					
	Молярність NaOH					
	8M	10M	12M	14M	16M	18M
1.50	3.74	4.08	4.26	4.35	5.75	4.89
1.60	4.22	4.60	4.81	4.91	6.49	5.51
1.70	5.71	6.22	6.50	6.64	8.78	7.46
1.80	10.98	11.97	12.51	12.78	16.89	14.35
1.90	13.18	14.37	15.02	15.34	20.27	17.23
2.00	20.42	22.24	23.26	23.74	31.38	26.68
2.10	20.41	22.23	23.25	23.74	31.38	26.67
2.20	19.87	21.65	22.64	23.11	30.55	25.97
2.30	19.38	21.10	22.06	22.53	29.78	25.32
2.40	17.75	19.34	20.22	20.64	27.29	23.19
2.50	11.05	12.04	12.58	12.85	16.98	14.44
2.60	9.42	10.26	10.73	10.95	14.48	12.31
2.70	7.92	8.63	9.02	9.21	12.18	10.35
2.80	6.82	7.43	7.77	7.94	10.49	8.91
2.90	4.80	5.23	5.47	5.58	7.38	6.28
3.00	4.64	5.06	5.29	5.40	7.14	6.06

Спостереження на рисунку 1.4 показують, що максимальна міцність, досягнута протягом 3 діб для зразків GGBS, становить 28,3 Н/мм², тоді як мінімальна міцність – 13,2 Н/мм² для співвідношень активатора 0.3 і 0.5 відповідно. Також протягом 7, 14, 28 і 56 діб найвищу міцність отримано при співвідношенні активатора 0.3, а найнижчу – при 0.5. Зазначається, що подальше збільшення співвідношення активатора понад 0,5 призводить до зниження міцності на стиск [14].

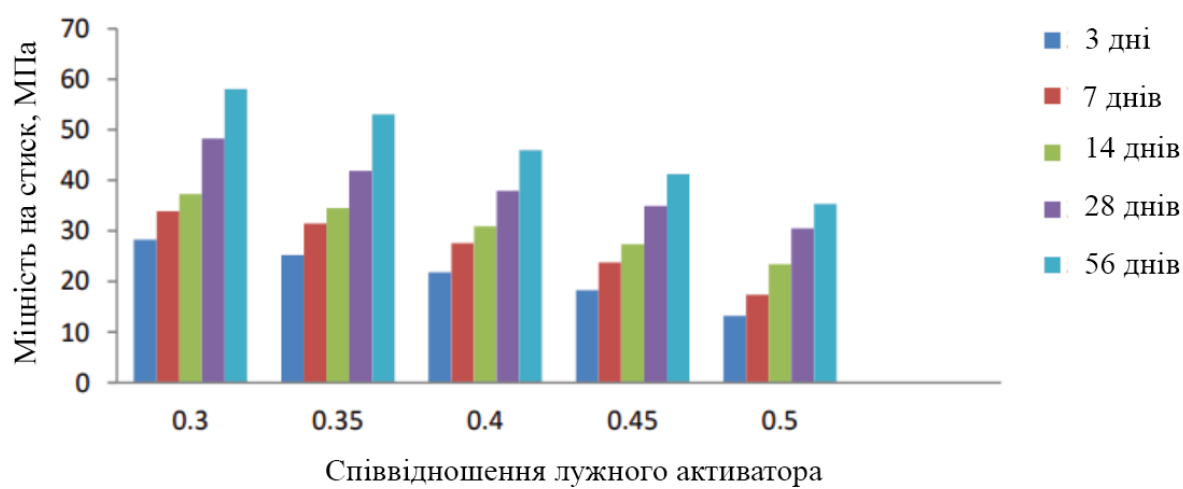


Рисунок 1.4 – Залежність міцності від співвідношення лужного активатора [14]

На основі цього експерименту зроблено висновок, що при співвідношенні активатора 0.3 міцність бетону підвищується приблизно у 1.6 раза, порівняно з іншими пропорціями.

Молярність NaOH

Srinivasa та ін. (2019) вивчали вплив молярності NaOH на розвиток міцності геополімерного бетону, розглядаючи 5 молярних співвідношень: 8М, 10М, 12М, 14М, 16М та 18 М. Для експерименту дрібні та гладкі частинки перемішували протягом 60 секунд перед додаванням до суміші геополімерного бетону.

Таблиця 1.6 – Кількість гранул NaOH, яку потрібно додати до дистильованої води для приготування розчину NaOH [13]

Молярність гранул NaOH	Маса гранул NaOH для приготування розчину, г	Молярність розчину NaOH
8М	296	7.4М
10М	364	9.1М
12М	429	10.7М
14М	491	12.3М
16М	552	13.8М
18М	610	15.3М

Оскільки концентрація NaOH відіграє важливу роль у процесі вилуговування іонів Si^{4+} та Al^{3+} , зменшення молярності NaOH призводить до збільшення часу, необхідного для затвердіння. Вони дійшли висновку, що оптимальна молярність NaOH становить 16М для досягнення міцності в діапазоні 20...30 МПа [13].

В дослідженні Sathish та ін. (2011) використовувалися різні молярності NaOH (12М, 14М і 16М) та два методи твердіння – у гарячій печі та в закритій паровій камері при 60°C протягом 24 годин. Співвідношення $Na_2SiO_3/NaOH$ було сталим, як і співвідношення лужної рідини до в'язучої речовини. Загалом було виготовлено 126 зразків і випробувано на міцність на стиск. Результати випробувань показали, що зі збільшенням молярності розчину NaOH міцність на стиск також зростала – до концентрації 14 М, після чого подальше підвищення призводило до зниження міцності [15].

Matthew та ін. (2020) [16] досліджували вплив молярності гідроксиду натрію (NaOH) на вміст алюмосилікатів у латеритному заповнювачі латеризованого геополімерного бетону (LGC) і помітили, що, на відміну від звичайного заповнювача, вміст алюмосилікатів у латеритному заповнювачі проходить процес полімеризації при вищих значеннях молярного співвідношення гідроксиду натрію, а також сприяє додатковому нарощуванню міцності LGC. Результати поточного дослідження показують значне поліпшення міцності на стиск куба LGC і те, що, зокрема, збільшуючи молярність NaOH з 8 до 16, міцність куба LGC можна збільшити на вражаючі

63%. Але надто високі концентрації можуть викликати надмірну в'язкість суміші, мікротріщини та зниження кінцевої міцності [16].

Метасилікат натрію

Розчин лужного активатора зазвичай містить силікати на основі натрію або калію, що робить його незручним для використання. Тому виникає необхідність застосування твердих активаторів, таких як метасилікат натрію (Na_2SiO_3), щоб зменшити негативний вплив лужних активаторів на міцність геополімерного бетону при стиску.

Minhao та ін. (2020) досліджували розробку високоміцного однокомпонентного геополімерного розчину, у якому натрій метасилікат використовувався як активатор [17]. Дослідження проводилося протягом 90 днів. У складі враховувалися такі фактори:

- співвідношення активатора Na_2O до загальної кількості в'язучого ($\text{Na}_2\text{O} \%$);
- модуль силікату (M_s);
- загальне водоцементне співвідношення (w/b);
- вміст в'язучого за масою ($b \%$);
- ступінь подрібнення частинок метасилікату;
- вміст діоксиду кремнію;
- умови тверднення.

Було виготовлено чотири суміші: M1, M2, M4 і M7, та досліджено їх на міцність при стиску. Було відзначено, що міцність розвивається повільно й досягає 48 МПа на 28 день. Суміші M4 та M7 постійно показували вищу міцність порівняно з M1 і M2 протягом 90 днів. Причиною було те, що частинки метасилікату не були повністю розчинені (рисунок 1.5.).

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

NaOH впливають на синтез цементного порошку, та спеціально вивчали їх вплив на міцність при стиску. Цементна паста, отримана в результаті, тестувалася на сьомий день. Співвідношення твердих речовин до рідини змінювалося від 0,4 до 1,2. Найвища міцність спостерігалась при значенні 0,8. При подальшому збільшенні цього показника міцність поступово знижувалася. Суміш зі співвідношенням твердих речовин до рідини 0,4 мала дуже низьку в'язкість, що робило її непридатною для формування. З іншого боку, при значенні 1,2 вона мала дуже обмежену оброблюваність, що ускладнювало належне ущільнення.

Таким чином, дослідники встановили, що оптимальне співвідношення твердих речовин до рідини становить 0,8, оскільки воно забезпечує найкращу пластичність і найвищу міцність. На рисунку 1.6 показано міцність на стиск цементної пасти з цементного порошку з різними співвідношеннями $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ [19].

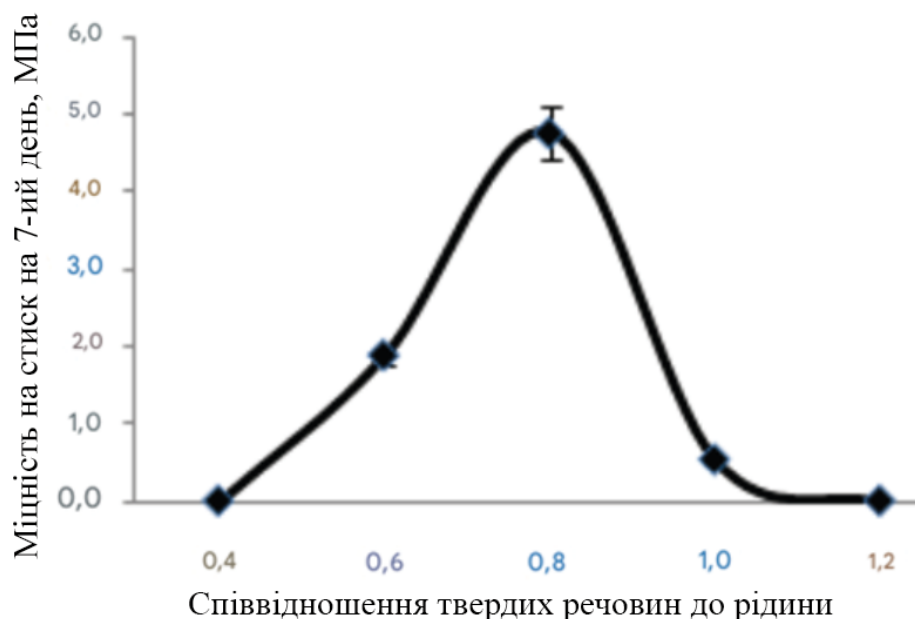


Рисунок 1.6 – Міцність на стиск на 7-й день за різних співвідношень твердих речовин до рідини (S/L) [19]

Пластичність

Пластичність бетонної суміші - це легкість, з якою свіжоприготовлений бетон можна переміщувати, укладати та стискати в щільну масу. Встановлено,

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

що пластичність геополімерного бетону можна покращити без ризику розшарування або зниження міцності на стиск, якщо додати пластифікатор на основі нафталіну. Максимальна оброблювана текучість, отримана в діапазоні 95...145 мм, залежить від масового співвідношення NaOH та Na_2SiO_3 [20].

Shankar та ін. (2012) дослідили, що пластичність суміші геополімерного бетону зменшується зі збільшенням міцності бетону та молярності NaOH через зменшення співвідношення води до твердих речовин геополімеру, а також загальним зниженням кількості води в системі [21].

Yasir та ін. (2015) також повідомили, що пластичність зростає зі збільшенням співвідношення лужного розчину до летючої золи. Однак, суміш зі співвідношенням лужного розчину до зольної золи менше 0,3 виявилася дуже жорсткою. Вони дійшли висновку, що можна покращити оброблюваність геополімербетону на основі золи, додавши до 4% пластифікатора від маси золи на основі нафталіну. Однак, після додавання 2% пластифікатора спостерігалось незначне зниження міцності на стиск [22].

Міцність на стиск

Міцність на стиск геополімерного бетону не змінюється з часом, але довший період твердіння, вищий вміст води та підвищені температури до 75 °C покращують процес геополімеризації та призводять до збільшення міцності на стиск [23].

Joseph та ін. (2020) на основі своїх досліджень дійшли висновку, що міцність на стиск геополімерного бетону зростає зі збільшенням температури тверднення до 100 °C, але після цієї межі знижується, ймовірно через втрату вологи з матеріалу. Вони також з'ясували, що за правильного вибору температури та тривалості тверднення можна досягти високої ранньої міцності. Зокрема, 96,4 % міцності 28-денної проби можна отримати вже через 7 днів, якщо провести 24-годинне тверднення при 100 °C [24].

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

Palomo та ін. (1999) [25] зазначили, що занадто тривале тверднення при підвищених температурах може негативно вплинути на міцність при стиску, оскільки спричиняє руйнування зернистої структури і надмірну усадку. Вони також виявили, що міцність на стиск зростає зі збільшенням співвідношення луку до летючої золи до 0,55 та $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ до 2,5, але після цих меж показник починає знижуватися. Було відзначено, що збільшення міцності на стиск головним чином пов'язане з вмістом силікату натрію, який змінює структуру геополімеру.

Chindaprasit та ін. (2018) досліджували час тужавіння та міцність при стиску лужно-активованого геополімерного бетону на основі кальцієвої летючої золи за звичайної температури, використовуючи три кальцієвмісні добавки – портландцемент (PC), гідроксид кальцію (CH) і оксид кальцію (CaO). Вони встановили, що введення PC, CH та CaO є важливою умовою для створення ремонтних матеріалів. Ці добавки суттєво підвищили міцність на стиск, але при цьому вміст CaO у лужно-активованому бетону з високим вмістом кальцію знижував міцність. Дослідники дійшли висновку, що додавання 5 % PC і 5–15 % CH до лужно-активованої суміші на основі летючої золи є доцільним для ремонтних матеріалів [26].

Nath та ін. (2017) досліджували геополімерний бетон на основі низькокальцієвої летючої золи з додаванням доменного гранульованого шлаку (GGBFS) ($\approx \text{CaO}$ (30–45 %), SiO_2 (30–40 %), Al_2O_3 (10–15 %), MgO (5–10 %)), портландцементу (OPC) та гідратного вапна, який твердів при звичайній температурі. Вони встановили, що додавання цих домішок суттєво підвищує міцність на стиск у порівнянні з контрольними зразками. Міцність при згині такого геополімерного бетону також була вищою, ніж у звичайного бетону з портландцементом, при однакових показниках міцності на стиск, хоча модуль пружності геополімеру був нижчим, ніж у контрольного бетону [27].

Singh та ін. (2016) досліджували вплив концентрації активатора на міцність, зону міжфазного переходу (ITZ) та усадку геополімерного бетону на

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						22
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

основі летючої золи/шлаку при твердненні за кімнатної температури. Було встановлено, що при концентрації активатора вище 14 М спостерігається зниження міцності, що зумовлено занадто жорсткою мікроструктурою та зміною фазового складу в зоні контакту між матрицею та заповнювачем. Крім того, після 6 місяців тверднення усадка геополімерного бетону була значно меншою, ніж у звичайного цементного бетону, завдяки цеолітоподібній структурі матеріалу. Дослідники також підтвердили, що за кімнатної температури геополімер досягає необхідного тужавіння та тверднення при оптимальній концентрації активатора [28].

Густина

Nadjito та ін. (2005) у своєму дослідженні встановили, що для геополімерного бетону, виготовленого з крупним заповнювачем із граніту, питома маса становила 2330–2430 кг/м³ [29].

Крім того, Olivia та ін. (2011) повідомили, що густина геополімерної бетонної суспензії перебуває в межах 2248–2294 кг/м³, що близьке до густини портландцементного бетону, яка зазвичай становить 2200–2600 кг/м³ [30].

Усадка

Wallah (2009) досліджував усадку при висиханні геополімерного бетону на основі летючої золи, який твердне під дією нагріву. Як вихідні компоненти використовували низькокальцієву летючу золу, лужний розчин і заповнювачі, аналогічні тим, що застосовуються у звичайному портландцементному бетоні.

Експеримент проводився на чотирьох серіях зразків, які відрізнялися за міцністю на стиск. Було встановлено, що геополімерний бетон на основі летючої золи, який затвердівав під нагрівом, демонструє дуже малу усадку – приблизно 100 мікродеформацій (100×10^{-6} або 0,01 %) через 1 рік, тоді як у звичайному портландцементному бетоні цей показник зазвичай становить 500–600 мікродеформацій. Також було зазначено, що значної різниці у величинах усадки між зразками з різною міцністю та типами затвердіння не виявлено [31].

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Hardjito та ін. (2005) зазначили, що при нагріванні під час затвердіння кількість води, яка залишається у мікропорах затверділого геополімерного бетону, є незначною. Це пояснюється тим, що більша частина води, яка виділяється під час хімічної реакції, випаровується під час нагріву, що призводить до меншої усадки при висиханні, ніж у традиційних бетонів [29].

Довговічність

Стійкість до сульфатів є вирішальним питанням щодо довговічності та експлуатаційної придатності геополімерних матеріалів, що використовуються в нафтових свердловинах. Попередній досвід роботи з портландцементом та змішаними цементними бетонами показав випадки деградації бетону під час впливу сульфатів у різних середовищах. Матеріали на основі геополімерів мають кращу стійкість до кислотного впливу порівняно з матеріалами на основі портландцементу завдяки низькому вмісту кальцію.

Wallah та ін. (2006) [32] у своєму дослідженні повідомили, що зразки геополімерного бетону на основі летючої золи з низьким вмістом кальцію, які тверднули протягом 24 годин при 60°C, а потім перебували у 5% розчині сульфату натрію протягом приблизно 1 року, не зазнали жодних пошкоджень на поверхні. Вони продемонстрували дуже високу стійкість до впливу сульфатів. Також не спостерігалось суттєвих змін у міцності на стиск та ваги зразків після такого контакту.

Sukmak та ін. (2015) вивчали короткочасну стійкість цементно-глинистих і геополімерних систем (з висококальцієвою летючою золою) у 5 %-них розчинах сульфату натрію (Na_2SO_4) та сульфату магнію (MgSO_4), приготованих з використанням мулистий глини як основного компонента. Після 240 днів експозиції у сульфатному середовищі міцність на стиск зменшилась на 10,8 % у розчині Na_2SO_4 та на 21,6 % у розчині MgSO_4 . Після впливу сульфатів спостерігалось утворення еtringіту, гіпсу та бруситу, а також зникнення фази C-S-H при одночасному формуванні фази еtringіту [33].

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Загальновідомо, що механізми руйнування під дією сірчаної кислоти та солей магнію різні. Звичайні бетони не здатні витримувати тривалий вплив високих концентрацій таких розчинів, оскільки це призводить до декальцинації компонентів C-H-S, унаслідок чого поверхня портландцементного бетону розм'якшується і відшаровується, відкриваючи глибші шари конструкції. Водночас, вплив сульфату магнію призводить до декальцинації компонентів C-H-S, що призводить до втрати адгезії та міцності бетону. Термотвердіючий геополімербетон на основі золи демонструє дуже добру стійкість до кислотного та сульфатного впливу у порівнянні зі звичайним бетоном.

Shankar та ін. (2012) досліджували вплив сірчаної кислоти на масу та міцність геополімерного бетону (GPC). Через 7 днів після формування зразки занурювали у 10 % розчин сірчаної кислоти (H₂SO₄) на 45 діб. Протягом випробування контролювали зміну маси й міцності. Результати показали, що на поверхні зразків не було тріщин чи деформацій, а форма залишалася незмінною. Однак, у початковий період впливу спостерігалися відкладення білого порошку, які згодом затверділи. Також було відзначено, що міцність на стиск знизилася від 7% до 23 %, а міцність при розтягуванні на розрив – від 8% до 45 %, що супроводжувалося незначною втратою маси [34].

Bakharev (2005) досліджував довговічність геополімерів на основі летючої золи класу F при дії сульфатного середовища. Для визначення стійкості геополімерного матеріалу було використано три різні випробування. Зразки занурювали у 5 % розчини сульфату натрію, сульфату магнію та комбінацію 5% сульфату натрію та 5% сульфату магнію протягом 5 місяців. Аналізувалися зміни у масі, міцності на стиск, продуктів деградації та мікроструктурні перетворення. Результати показали, що для геополімерів низької міцності основний механізм руйнування пов'язаний з кристалізацією цеолітів, тоді як у високоміцних геополімерів деградація відбувається через утворення тріщин у аморфній полімерній матриці. Крім того, було виявлено,

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						25
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

що коли зразки, підготовлені з розчином гідроксиду натрію та високої температури, затверділи та занурили в розчин сульфату, міцність на стиск покращилася на 4...12%.

Крім того, було виявлено, що при твердненні зразків з вмістом NaOH при високій температурі та подальшому зануренні в сульфатні розчини їхня міцність на стиск збільшувалася на 4...12 % [35].

Wallah та ін. (2006) також досліджували поведінку геополімерного бетону з низьким вмістом кальцію, оцінюючи втрату маси й залишкову міцність після впливу сірчаної кислоти різної концентрації (0,5 %, 1 % і 2 %) протягом 1 року після 24-годинного тверднення при 60°C. Візуальні спостереження показали, що поверхня зразків мала мінімальні пошкодження, а втрата маси становила близько 3 %, що значно менше, ніж у бетону на портландцементі. Зниження міцності при стиску також спостерігалось, і його інтенсивність залежала від концентрації кислоти та тривалості експерименту [32].

1.5. Вплив наночастинок на геополімер

Введення відповідних наночастинок, таких як нанодіоксид кремнію (SiO_2) або наноксид алюмінію (Al_2O_3), у геополімерні системи не лише підвищує кількість центрів зародження реакцій алюмосилікатної полімеризації, а й дозволяє цим наночастинкам безпосередньо брати участь у процесах алюмосилікатної взаємодії [36].

Ali та ін. (2014) провели огляд різних наночастинок та їхнього впливу на модифікацію властивостей геополімерів [36]. Автори дійшли висновку, що включення наночастинок до геополімеру підвищує міцність зразків на стиск.

Доведено, що геополімери мають високу міцність у діапазоні температур 40...80°C і мають структуру алюмосилікатного типу, що формується внаслідок полімерних реакцій. При більшій кількості

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

геополімерних реакцій властивості геополімерів покращуються, що призводить до підвищення міцності та зменшення водопоглинання [36]. При високих температурах правильно розроблена суміш може навіть забезпечити міцність на стиск вищу, ніж у звичайного портландцементу класу G [37]. Загалом, геополімерні розчини, що тверднуть при звичайній температурі, характеризуються повільним розвитком міцності, тому дослідники шукають способи її підвищення – наприклад, додаванням шлаку, вапна або ультрадисперсної летючої золи.

Виявлено, що додавання 1...2 % наночастинок значно покращує міцність на стиск, міцність при згині та модуль пружності геополімерних паст за рахунок формування додаткових продуктів гідратації – CSH (кальцієвий силікат гідрат), CASH (кальцієвий алюмосилікат гідрат) та NASH (натрієвий алюмосилікат гідрат), або ж утворення геополімерного гелю у структурі матриці .

Tanakorn та ін. (2016) показали, що додавання наночастинок Al_2O_3 у геополімерну пасту на основі летючої золи призводить не лише до незначного скорочення часу тужавіння, але й покращує міцнісні характеристики [38]. Додавання 1–2 % діоксиду алюмінію збільшує міцність на стиск, міцність на згин й модуль пружності за рахунок формування додаткових продуктів гідратації – CSH(кальцієвий силікат гідрат), CASH(кальцієвий алюмосилікат гідрат) і NASH(натрієвий алюмосилікат гідрат), або ж утворення геополімерного гелю у структурі матриці. Крім того, було виявлено, що також покращується зчеплювальна міцність між геополімером і бетонною основою .

У дослідах частинки Al_2O_3 додавали до летючої золи в кількості 0 %, 1 %, 2 % і 3 % від маси. Застосовували 10-молярний розчин NaOH, вагове співвідношення силікату натрію до гідроксиду натрію 2,0 та співвідношення лужної рідини до зв'язуючої речовини 0,60. Затвердіння проводилося при температурі навколишнього середовища 23°C. Результати показали, що додавання 2 % діоксиду алюмінію після 28 днів тверднення при 45 °C дало

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

міцність на зсув 20,61 МПа, тоді як контрольний зразок показав лише 10,73 МПа.

У дослідженні Mehmet Kaуа (2021) було проаналізовано вплив додавання суміші мікрочастинок Al_2O_3 та SiO_2 на міцність геополімерної пасти. Як активатор використовували $NaOH$, а як основну сировину - керамічний порошок, що застосовується у виробництві кераміки [39]. До складу вводили діоксид кремнію та оксид алюмінію у кількостях 3 %, 6 % та 9 % від маси керамічного порошку. Розчин $NaOH$ охолоджували до кімнатної температури перед змішуванням з водою, загальний вміст води в суміші становив 0,3. Суміші заливали у стандартні форми $40 \times 40 \times 160$ мм, які обгортали вогнетривкими мішками та витримували в печі при $105^\circ C$ протягом 24 годин. Зразки виймали з печі, видаляли форму та витримували при кімнатній температурі протягом 7 та 28 днів. Контрольні зразки, виготовлені лише з керамічного порошку, порівнювали зі зразками, що містили мікро- SiO_2 та мікро- Al_2O_3 .

Результати вимірювання міцності на стиск зразків показали, що спостерігалось збільшення міцності на стиск від 3,53 до 17,97 МПа зі збільшенням співвідношення SiO_2/Al_2O_3 у зразку. Після проведення регресійного аналізу було зроблено висновок, що оптимальне співвідношення змішування для геополімерної пасти становило 1,60% для SiO_2/Al_2O_3 , 8,52% для $(SiO_2 + Al_2O_3)/$ керамічний порошок та 6,74% для Na .

1.6. Вплив волокон на геополімер

Було проведено широкі дослідження, присвячені вивченню впливу різних типів волокон на механічні властивості геополімербетону. Типи волокон, що використовуються для покращення характеристик геополімербетону, можна розділити на дві категорії: штучні та натуральні. Для вирішення проблем крихкості та легкого розтріскування геополімербетону,

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

включення різних типів волокон до геополімербетону стало популярним методом в інженерній практиці.

Металеві волокна

Сталеві волокна широко застосовують у геополімерному бетоні завдяки їхній високій щільності, низькій вартості та значній міцності на розтяг. Найпоширенішими формами їхнього поперечного перерізу є кругла, квадратна та прямокутна. Дослідження довели, що додаванням сталеві фібри можна ефективно контролювати утворення та поширення тріщин, тим самим покращуючи тріщиностійкість геополімербетону, який схильний до крихкості. Ключові характеристики сталеві фібри, які зазвичай використовуються в дослідженнях геополімербетону, наведені в таблиці 1.7 [40].

Таблиця 1.7 – Основні властивості сталевих волокон

Тип волокна	Довжина, мм	Діаметр, мм	Межа міцності на розтяг, МПа	Модуль пружності, ГПа	Густина, г/см ³
Із загнути кінцем	13	0.20	2000	200	7.85
	30	0.56	1100	200	7.85
	35	0.55	1350	210	--
Гофроване	25	0.50	900–1250	200–210	--
	25	0.50	2670	--	--
Пряме	13	0.16	2500	200	7.90
	15	0.12	1200	200	7.80
	10	0.12	1200	200	7.80

Неорганічні волокна

Неорганічні волокна – це група волокон мінерального походження, що виготовляються з природних або синтетичних мінералів. Найпоширенішими типами неорганічних волокон є базальтове волокно, скловолокно та вуглецеве волокно. Базальтове волокно виготовляється з базальтового гравію, є екологічно чистим та має хороші механічні властивості. Вуглецеве волокно – це тип легкого та високоміцного неорганічного волокнистого матеріалу, що складається переважно з атомів вуглецю. Скловолокно – це неорганічна

неметалева речовина, відома своїми чудовими експлуатаційними характеристиками, включаючи дуже високу стійкість до нагрівання, хорошу ізоляцію, чудову механічну міцність та високу стійкість до корозії. Однак воно має деякі недоліки, зокрема обмежену зносостійкість та крихкість [40].

Таблиця 1.8 – Основні механічні властивості типових неорганічних волокон

Тип волокна	Довжина (мм)	Діаметр (мкм)	Межа міцності на розтяг (МПа)	Модуль пружності (ГПа)	Густина (г/см ³)
Базальтове	15	50	2830	83.9	2.70
	6	--	1450	88	2.63
Вуглецеве	12	7	4000	242	--
	6	7	3950	238	1.70
	5–10	7	3530	230	--
	10	7	4558	231	1.82
Скловолокно	6	20	1700	72	2.68
	12	12	2500	--	1.81
	6	100	1700	72	1.76

Синтетичні волокна

До найпоширеніших типів синтетичних волокон, які використовують у геополімерному бетоні, належать: поліетиленові (PE), поліпропіленові (PP) та полівініловоспиртові (PVA) волокна [40]. Вони ефективно розподіляють напруження, зменшують усадку при висиханні, а також покращують ударну в'язкість матеріалу.

Поліпропіленові (PP) волокна є одними з найпопулярніших завдяки доступності, хімічній інертності та хорошим механічним властивостям. Їх часто застосовують для зміцнення геополімерних сумішей, оскільки вони знижують ризик утворення мікротріщин під час тверднення та підвищують стійкість до термічного розширення.

Поліетиленові (PE) волокна характеризуються високою гнучкістю та стійкістю до агресивних середовищ, що робить їх придатними для використання у високощільних геополімерних композитах.

Полівініловоспиртові (PVA) волокна мають високу міцність на розрив і відмінну адгезію до геополімерної матриці, завдяки чому забезпечують високу тріщиностійкість та кращу роботу матеріалу під навантаженням.

У таблиці 1.9 наведено основні механічні властивості типових синтетичних волокон, що застосовуються в геополімерних матеріалах.

Таблиця 1.9 – Основні механічні властивості типових синтетичних волокон

Тип волокна	Довжина , мм	Діаметр, мм	Межа міцності на розтяг, МПа	Модуль пружності , ГПа	Густина, г/см ³
PPF (поліпропіленові і волокна)	3–19	0.017	461	4.9	0.91
	6	0.035	400	3.5	0.91
	12	0.040	480	5.0	0.91
	6–50	--	310–600	3.5–6.5	0.91–0.95
PVAF (полівініловоспиртові волокна)	12	0.020	1400–1600	35.0–39.0	1.26–1.29
	30	0.660	800	29.0	1.30
	12	0.015	1560	29.5	1.30
	12	0.040	1600	40.0	1.30
PEF (поліетиленові волокна)	--	0.020	2900	116	0.97
	6/12	0.022	3360	115	0.97

Натуральні волокна

Натуральні волокна отримують переважно із трьох основних джерел: рослинного, тваринного та мінерального. Рослинні волокна отримують із різних частин тіла рослини; вони складаються переважно з целюлози, геміцелюлози та лігніну. Тваринні волокна отримують з людського волосся, шерсті, тварин, пір'я або виділень з комах і в основному складаються з білків.

Мінеральні волокна отримують з волокнистих мінеральних порід, таких як кремнезем та глинозем, і складаються переважно з різних оксидів [40].

Таблиця 1.10 – Основні механічні властивості натуральних волокон

Тип волокна	Густина, г/см ³	Межа міцності на розтяг, МПа	Модуль пружності, ГПа	Відносне видовження, %
Волокно абаки	1.50	400	12.00	3.0–10.0
Бамбукове волокно	1.10	500	35.91	1.4
Волокно бананового листя	1.35	600	17.85	3.4
Волокно кокосового листя	1.15	500	2.50	20.0
Волокно кокосової шкаралупи	1.20	175	4.00–6.00	30.0
Бавовняне волокно	1.60	287–597	5.50–12.60	7.0–8.0
Ляне волокно	1.50	800–1500	27.60–80.00	1.2–3.2
Конопляне волокно	1.48	550–900	70.00	2.0–4.0
Джутове волокно	1.46	393–800	10.00–30.00	1.5–1.8
Волокно червоної коноплі	1.45	930	53.00	1.6
Рамієве волокно	1.50	220–938	44.00–128.00	2.0–3.8
Сизалеве волокно	1.45	530–640	9.40–22.00	3.0–7.0
Коркове волокно	1.50	1000	40.00	4.4
Шовкове волокно	1.30	100–1500	5.00–25.00	15.0–60.0
Пір'яне волокно	0.90	100–203	3.00–10.00	6.9

Dong та ін. (2020) провели дослідження, щоб визначити можливість негативного впливу натуральних волокон, таких як джут, на міцність на стиск надвисокоміцного бетону за кімнатної та високої температур [41].

Кубічні зразки розміром 50 мм випробовували під навантаженням після впливу різних температур: від кімнатної до 200°C, 400°C, 600°C та 800°C. Нагрівання виконувалося у електричній печі з повільною швидкість нагрівання 0,5°C за хвилину. Після досягнення необхідної температури зразки витримували протягом двох годин. Такі умови забезпечували стабільний і

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні матеріали

У наступному розділі наведені хімічні та фізичні властивості використаних матеріалів. Дослідження в цій роботі базується на формуванні нового геополімеру, який синтезується шляхом змішування нецементних твердих матеріалів (силікатного порошку, золи) та лужних активаторів (12М і 14М NaOH, Na₂SiO₃). Також було оцінено вплив наночастинок і волокон на базовий геополімер.

Зола

У цій роботі використовувалася низькокальцієва (CaO, вапно) зола класу F, що показана на рисунку 2.1. Зазвичай зола має склад, наведений у таблиці 2.1.



Рисунок 2.1 – Зола класу F

Таблиця 2.1 – Типовий хімічний склад золи [49]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O & K ₂ O
54.90	25.80	6.90	8.70	1.80	0.60	0.60

Кремнієвий порошок

Кремнієвий порошок складається з піску та білого кварцу у порошкоподібній формі. Він має білий колір, при цьому кварц становить 99,5% від загального складу, а молекулярна маса дорівнює 60,08 г/моль. Його використовують як добавку в поєднанні із золюю для підвищення міцності геополімерної суспензії. На рисунку 2.2 показано порошок кремнезему.



Рисунок 2.2 – Силікатний порошок

NaOH

Гранули NaOH з чистотою 97% використовувалися для приготування розчинів NaOH концентрацією 12М та 14М шляхом змішування з водою. Гідроксид натрію (98,5...100,5%) з густиною 2,13 г/см³ (при 20 °С) мав вигляд білих гранул. На рисунку 2.3 показані гранули та розчини NaOH концентрацією 14М і 12М.

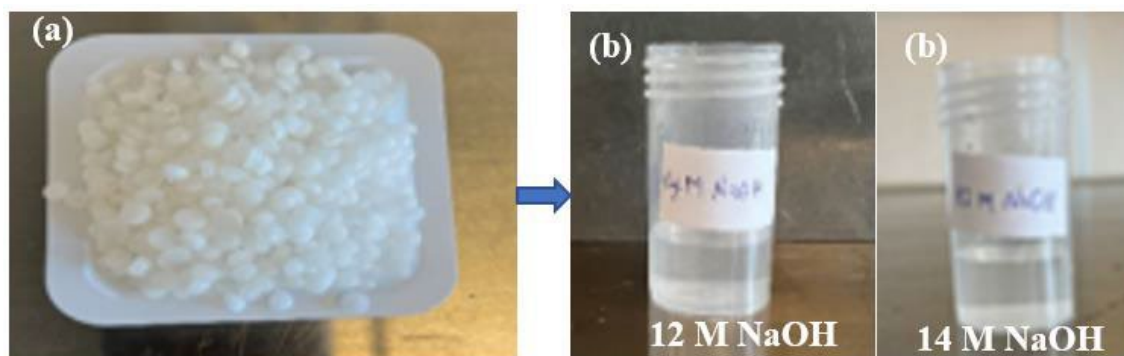


Рисунок 2.3 – а) NaOH у гранульованому стані; б) розчини NaOH 12М і 14М

Співвідношення силікату та гідроксиду натрію

Для визначення оптимального співвідношення силікату натрію до гідроксиду натрію при різних молярних концентраціях NaOH для цього

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35

експерименту було проаналізовано різні літературні джерела. Наприклад, Manvendra та ін. (2020) повідомили, що у випадку лужного співвідношення, значення 2,5 забезпечило оптимальний рівень інженерної міцності серед усіх співвідношень силікату натрію до гідроксиду натрію, використаних у їхньому дослідженні [43].

Вода

Використовувалася свіжа вода, доступна з водопровідного крану в лабораторії. Вода застосовувалася з припущенням, що вона є чистою та не містить жодних забруднень.

Наночастинки Al_2O_3

Нанооксид алюмінію є на 100% альфа-частинками з середнім розміром (APS) 80нм і чистотою 99+% (рисунок 2.4). Вони мають білий колір і повністю дисперговані у воді з концентрацією 20 мас.%, при цьому їх густина становить 3,97 г/см³ [44].



Рисунок 2.4 – Наночастинки Al_2O_3

Волокна

Наночастинки та волокна застосовуються у геополімерних композитах для підвищення їхньої міцності на згин. Перед вибором типу волокна необхідно враховувати багато факторів, одним з яких є сумісність властивостей матеріалу з конкретним застосуванням. У цьому дослідженні

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

було використано два типи волокон: вуглецеве волокно (синтетичне волокно) і людське волосся (природне волокно)

Вуглецеве волокно – це тонкий ниткоподібний матеріал, який складається переважно з атомів вуглецю. Вони з'єднані між собою у мікроскопічні кристали, що мають орієнтацію вздовж поздовжньої осі волокна. Така кристалічна орієнтація забезпечує волокну високий рівень міцності відносно його розміру [45]. Волокно візуально має чорний колір і є легким. На виглядом воно нагадує тонку пасму волосся, як показано на рисунку 2.5. Волокно було нарізане відповідним чином для забезпечення рівномірної дисперсії у геополімерній суспензії.



Рисунок 2.5 – Вуглецеве волокно

Людське волосся є важчим за вуглецеве волокно та має грубішу текстуру. Його було нарізано на менші пасма для полегшення рівномірної дисперсії у геополімерній суспензії(рисунку 2.6).



Рисунок 2.6 – Зрізані пасма волосся

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		37

Цемент

Цемент, використаний у дослідженні, є цементом типу API класу G з високою сульфатостійкістю (HSR), (рисунок 2.7). Хімічний склад цементу показано в таблиці 2.2.



Рисунок 2.7 – Портландцемент класу G

Таблиця 2.2 – Хімічний склад цементу та відповідність вимогам API Spec. 10A (Class G, HSR)

Властивості	Умови	Заявлені значення	Вимоги згідно API Spec. 10A
Тонкість помелу, (м ² /кг)	-	330	NR*
Питома маса, (кг/дм ³)	-	3,25	NR
Вільне вапно, (%)	-	1,2	NR
MgO, (%)	-	2,1	≤ 6,0 %
SO ₃ , (%)	-	2,1	≤ 3,0 %
Втрати при прожарюванні, (%)	-	1,0	≤ 3,0 %
Нерозчинний залишок, (%)	-	0,2	≤ 0,75 %
C ₃ S, (%)	-	54	48–65 %
C ₃ A, (%)	-	2	≤ 3 %
C ₄ AF + 2C ₃ A, (%)	-	15	≤ 24 %
Na ₂ O, (%)	-	0,6	≤ 0,75 %
Вміст вільної рідини, (%)	-	4,0	≤ 5,9 %
Міцність на стиск через 8 год, (psi)	38 °C	500	≥ 300
Міцність на стиск через 8 год, (psi)	60 °C	1900	≥ 1500
Час загусання – режим «Schedule 5», (хв)	-	105	90–120
Макс. консистенція за 15–30 хв, (Bc)	-	19	≤ 30
Водорозчинний Cr(VI), ppm	-	< 2	≤ 2

*Примітка. NR – не регламентується стандартом API Spec. 10A.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

Форма

На рисунку 2.8 показана форма, яка використовувалася для геополімерної та цементної суспензії. Вона являє собою пластикові циліндри з вимірним діаметром 34,50 мм та довжиною 69,25 мм. Геополімерну суспензію заливали безпосередньо в циліндри, однак у випадку цементної суспензії, форми необхідно було покривати тонким шаром олії, яка діяла як мастило для полегшення виймання зразка. Після цього всі циліндричні форми розрізали гострим ножом для вилучення зразків з метою подальших випробувань.



Рисунок 2.8 – Форма для суспензії

2.2. Методи випробувань

У цьому підрозділі наведено методи характеристизації експериментальних робіт, а саме: руйнівні та неруйнівні. Представлено обладнання, принципи вимірювань та теоретичні основи, які застосовувалися для характеристизації геополімерних зразків і суспензій. На рисунку 3.9 наведено узагальнення методів характеристизації.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		39

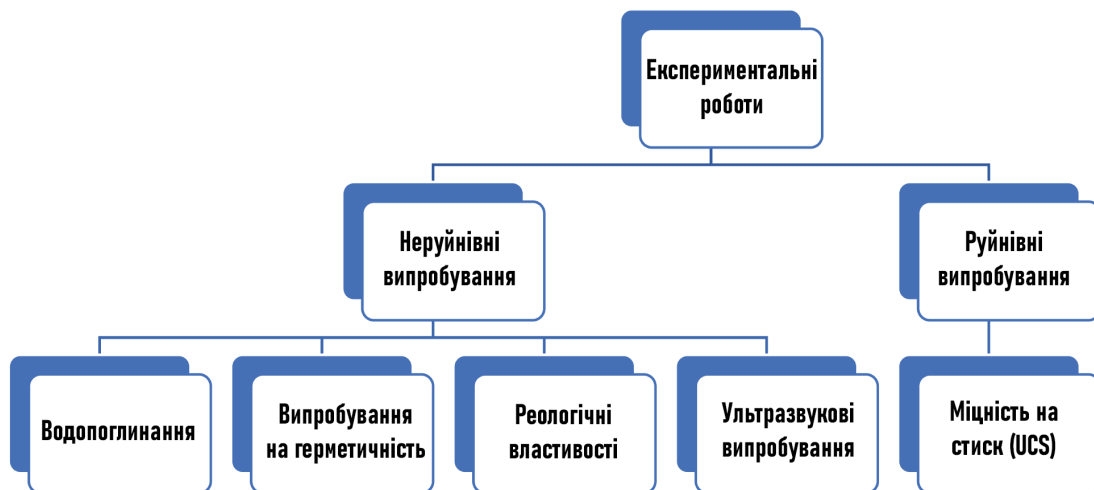


Рисунок 2.9 – Методи характеристики геополімерів, використані в цій магістерській роботі

Руйнівні випробування

Основним обладнанням, яке використовувалося для руйнування всіх геополімерних і цементних циліндричних зразків, був спеціально модифікований ручний гідравлічний прес. Він був оснащений датчиком навантаження, що дозволяло точно реєструвати дані навантаження. Прес був під'єднаний до комп'ютера, за допомогою якого зчитувалися усі вимірювання навантаження.

Перед початком будь-яких випробувань було важливо переконатися, що верхня та нижня поверхні зразків є плоскими, щоб уникнути точкового навантаження. Ця вимога застосовувалася як для руйнівних, так і для неруйнівних випробувань. Для забезпечення плоскості використовувався будівельний рівень, після чого зразки розміщувалися на невеликій круглій платформі під датчиком навантаження.

З міркувань безпеки перед зразком обережно встановлювався пластиковий захисний екран, який слугував захистом від бетонних уламків і пилу, що міг містити наночастинки. Після цього починалося ручне навантаження бетонного зразка, яке тривало до моменту його деформації та повного руйнування.

Компресійна машина, показана на рисунку 2.10, здатна витримувати максимальне зусилля 30 кН. Навантаження на гідравлічну машину прикладалося до зразків шляхом ручного нагнітання оператором.



Рисунок 2.10 – Ручний гідравлічний прес

Стандартний графік «Сила – % деформації», наведений як приклад на рисунку 3.11, є вихідним результатом роботи ручного гідравлічного пресу. Під час перетворення залежності сила–деформація у напруження–деформацію можна також визначити властивості матеріалу, зокрема модуль Юнга (E).

Використовуючи максимальне навантаження (F_{max}) та поділивши його на площу поперечного перерізу (A), одноосьову міцність на стиск (σ) можна обчислити за формулою [45]:

$$\sigma = F_{max} \cdot A \quad (2.1)$$

Одновісна міцність на стиск визначається як найбільше стискальне напруження, прикладене до зразка перед його тріщиноутворенням або руйнуванням. Вона також відома як необмежена міцність на стиск, оскільки під час випробування на зразок не накладається жодне обмежувальне напруження.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						41
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

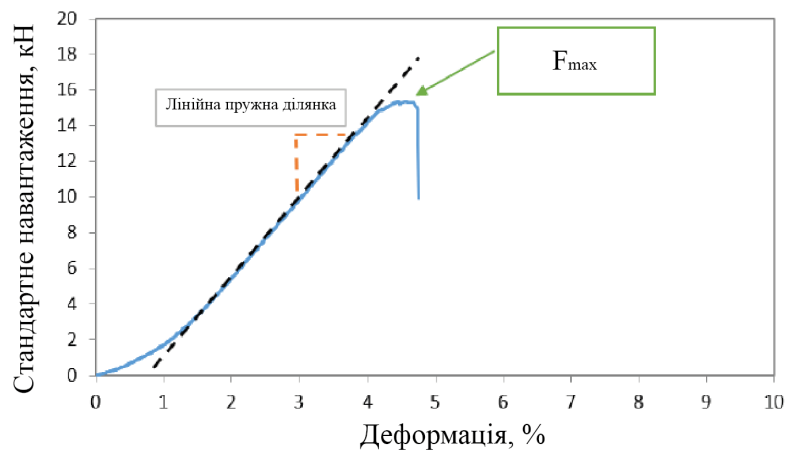


Рисунок 2.11 – Приклад кривої залежності стандартної сили від % деформації з машини UCS

Неруйнівні випробування

Неруйнівні випробування проводилися на геополімерних і цементних зразках перед виконанням руйнівних тестів.

Реологія

Вивчення характеристик деформації та плинності матеріалів відоме як реологія. У цьому дослідженні реологія визначається як наукова галузь, що намагається визначити внутрішні властивості рідини, головним чином в'язкість. Це є важливим для встановлення взаємозв'язку між швидкістю зсуву та напруженням зсуву, які відповідають за рух рідини [46]. Отримання реологічних даних для геополімерних і цементних суспензій є надзвичайно важливим, оскільки ці параметри відіграють ключову роль у визначенні технологічної придатності суспензії.

На рисунку 2.12 показано віскозиметр з вісьмома швидкостями, який використовувався для проведення реологічних експериментів. Геополімерну та цементну суспензії ретельно перемішували до отримання однорідної суміші перед заливанням у вимірювальну чашу. Після цього показники в'язкості реєструвалися при швидкостях обертання 300, 200, 100, 60, 30, 6 та 3 об/хв. Варто зазначити, що випробування геополімерних і цементних суспензій при 600 об/хв було виключено, оскільки воно не є практичним для цементації.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42



Рисунок 2.12 – Віскозиметр для вимірювання реології геополімерної та цементної суспензій

Існує кілька добре відомих реологічних моделей для опису реології матеріалів. Однак модель Кассона є найбільш релевантною в контексті оцінки реології цементної суспензії. Цій моделі приділено особливу увагу в даній роботі через її високу практичну значущість [47]:

$$\sqrt{\tau} + \sqrt{\mu_c \cdot \dot{\gamma}}, \text{ для } \tau < \tau_c; \quad (2.2)$$

$$\dot{\gamma} = 0, \text{ для } \tau \geq \tau_c,$$

де τ – напруження зсуву, lbf/100 ft²*;

τ_c – граничне напруження текучості за Кассоном, lbf/100 ft²;

μ_c – пластична в'язкість за Кассоном, lbf·s/100 ft²;

$\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву, с⁻¹.

*Примітка. Одиниця lbf/100 ft² (фунт-сила на 100 квадратних футів) є стандартною одиницею вимірювання напруження зсуву та межі текучості в реологічних дослідженнях бурових і цементних суспензій. Вона широко застосовується у приладах типу OFITE / FANN та нормативних документах API.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43

Геометричні параметри

Для отримання точних геометричних параметрів штангенциркулем вимірювали зовнішні діаметри та довжини цементних зразків. На основі цих вимірювань безпосередньо обчислювали площу поперечного перерізу (A) та об'єм (V) зразків.

$$A = \frac{\pi}{4} \cdot \left(\frac{D_{\text{зов}}}{1000} \right)^2; \quad (2.3)$$

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot \left(\frac{D_{\text{зов}}}{1000} \right)^2 \cdot \left(\frac{L_0}{1000} \right), \quad (2.4)$$

де A – площа поперечного перерізу зразка, м²;

$D_{\text{зов}}$ – зовнішній діаметр, мм;

V – об'єм, м³;

L_0 – початкова довжина зразка, мм.

Масу зразків вимірювали за допомогою ваг, а густину обчислювали за формулою:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.5)$$

де ρ – густина, кг/м³;

m – маса, кг;

V – об'єм, м³.

Акустичні вимірювання

Як показано на рисунку 2.13, ультразвуковий прилад Pundit 7 використовувався для вимірювання часу проходження поздовжніх Р-хвиль через геополімерні зразки. Зразок щільно розміщувався між двома датчиками: один передавав компресійну звукову хвилю, інший – приймав її. Перед кожною серією вимірювань пристрій калібрували з використанням силіконового зразка з наперед заданим часом проходження 25 мкс.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		44

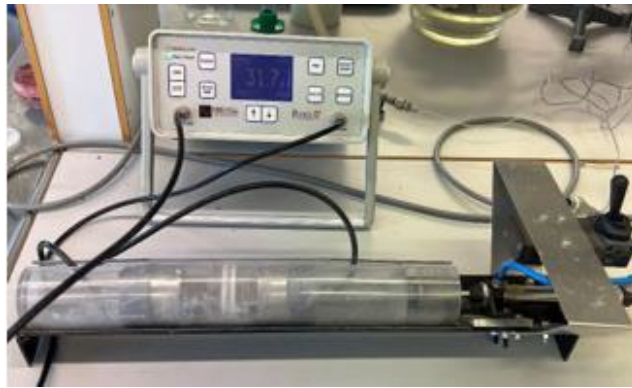


Рисунок 2.13 – Ультразвуковий вимірювальний прилад CNS Farnell Pundit 7

Швидкість поширення компресійної хвилі (або швидкість Р-хвилі) визначалася за формулою:

$$V_p = \frac{l}{t}, \quad (2.6)$$

де V_p – швидкість Р-хвилі, м/с;

l – довжина зразка, м;

t – час проходження Р-хвилі, с.

Швидкість компресійної хвилі може бути використана для встановлення зв'язку між пружними та фізичними властивостями зразка за рівнянням [48]:

$$V_p = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \quad (2.7)$$

де K – модуль об'ємної пружності, ГПа;

G – модуль зсуву, ГПа;

ρ – густина, кг/м³.

Модуль об'ємної пружності (K) характеризує здатність матеріалу чинити опір об'ємній деформації під дією гідростатичного навантаження, тоді як модуль зсуву (G) визначає опір кутовій деформації при дії зсувного навантаження.

$$M = K + \frac{4}{3}G, \quad (2.8)$$

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		45

де M – модуль пружності, ГПа.

Модуль пружності може бути розрахований зі швидкості Р-хвилі та густини за формулою:

$$M = K + \frac{4}{3}G = v^2_{\rho} \cdot \rho \cdot 10^{-9}, \quad (2.9)$$

Водопоглинання

Однією з ключових вимог до властивостей цементу згідно з NORSOK D-010 є його непроникність. Проникність визначається як здатність породи пропускати рідини та залежить від порової структури й зв'язності пор. Проникність керна зразка зазвичай визначається лабораторними фільтраційними експериментами з використанням закону Дарсі. Однак через обмеженість обладнання в цій роботі для порівняння внутрішньої порової структури використовувався ступінь масового водопоглинання за кімнатної температури та тиску. Зміну маси між послідовними днями вимірювань розраховували на основі різниці мас зразка:

$$\Delta M = \frac{M_{t+1} - M_t}{M_t} \cdot 100, \quad (2.10)$$

де ΔM – зміна маси, %;

M_t – маса в момент часу t , кг;

M_{t+1} – маса в момент часу $t+1$, кг.



Рисунок 2.14 – Схема процесу водопоглинання

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

Випробування на протікання

Було приготовлено чистий геополімер з використанням 12-молярного розчину NaOH та цемент класу G з водоцементним відношенням 0,44. Геополімерні та цементні суспензії заливали у сталеві труби з одним відкритим кінцем і залишали тверднути протягом 24 годин, після чого витримували в печі протягом 3 діб при температурі 62 °С. Після короткого охолодження під проточною водою труби заповнювали водою. Вимірювання протікання, водопоглинання та випаровування води проводили через 24 години. Цей цикл повторювали після додаткового витримання в печі протягом 48, 72, 96 та 120 годин за тих самих умов. Верхню частину труби накривали алюмінієвою фольгою для зменшення випаровування води протягом випробування. Схема установки показана на рисунку 2.15.



Рисунок 2.15 – Установка для випробування на протікання

Матриця плану випробувань має на меті вивчити та порівняти вплив термічної обробки на швидкість протікання геополімеру та цементу. Цикли нагрівання (3 дні, 3+3 дні та 3+3+4 дні) наведені на рисунку 2.16.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		47

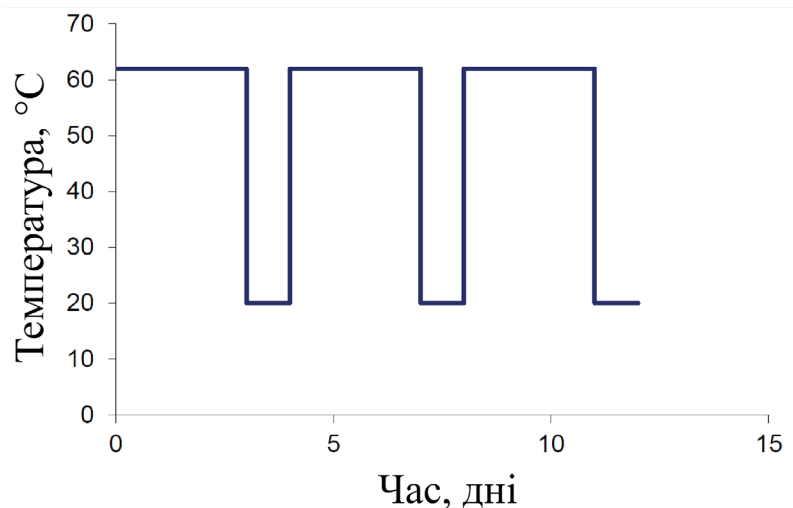


Рисунок 2.16 – Цикли нагрівання зразків при 62 °C залежно від тривалості

2.3. Прогнозні емпіричні моделі UCS

У науковій літературі наведено кілька емпіричних моделей, що пов'язують дані руйнівних випробувань (UCS) з неруйнівними параметрами (швидкість компресійної хвилі, V_p). Наприклад, у бурінні нафтових свердловин на основі сланцевих порід Північного моря Horsrud запропонував залежність UCS - V_p [49]:

$$UCS(\text{МПа}) = 0,77 \cdot V_p^{2,93}, \quad (2.11)$$

де V_p – швидкість компресійної хвилі, км/с.

Ця модель досі використовується для оцінки одноосьової міцності на стиск порід бурового пласта на основі даних акустичних каротажів. Однак у цій роботі буде проведено оцінку її ефективності.

Для цементних зразків Nerhus (2020) виконав низку випробувань і визначив як одновісну міцність на стиск, так і швидкість компресійної хвилі. Отримана емпірична модель має вигляд [50]:

$$UCS(\text{МПа}) = 0,0954 \cdot V_p^{4,7184}. \quad (2.12)$$

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						48
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2.4. Приготування суспензій і зразків

Склад і підготовка геополімеру

Нижче описано методи підготовки та змішування хімічних компонентів для виготовлення геополімерних зразків. Важливо зазначити, що під час приготування всіх серій випробувань перші три зразки були еталонними (без добавок), і для кожної концентрації добавок готувався набір із трьох зразків.

Тверді компоненти спочатку поміщалися в ємність для змішування, після чого до суміші додавалися рідкі компоненти, включно з наночастинками та волокнами. Суміш ретельно перемішували до отримання однорідної консистенції, після чого заливали у форми. Форми з суспензіями витримували за кімнатної температури протягом 24 годин, а потім піддавали термообробці в печі при температурі 62 °C протягом визначеної кількості днів.

Для всіх підготовлених геополімерних суспензій використовувався 40% прозорий саморобний розчин метасилікату натрію. Вибір цієї концентрації ґрунтується на роботі Sjur [51], де було встановлено, що саме така концентрація забезпечує найкращі результати, і саме такий розчин було обрано для досягнення оптимальних характеристик.

Процес приготування 40% розчину метасилікату натрію був досить складним і трудомістким. Спочатку зважували 200 г твердого безводного порошку метасилікату натрію та 500 г води в окремі ємності. Далі порошок поступово додавали до ємності з водою, постійно перемішуючи скляною паличкою. На цьому етапі більшість твердих частинок ще не розчинялися. Для отримання прозорого розчину застосовували водяну баню.

Водяну баню готували шляхом кип'ятіння води в металевому відрі за допомогою електроплитки. Після цього розчин поміщали у водяну баню та безперервно перемішували до отримання 40% прозорого розчину. Температуру водяної бані підтримували в межах 75–95 °C протягом 1 години. Процес водяної бані показано на рисунку 3.17.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						49
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 2.17 – А) установка водяної бані; В) рідкий метасилікат натрію, повністю занурений у гарячу воду; С) кристально прозорий 40% розчин після нагрівання

Після досягнення повністю прозорого розчину (40%) водяну баню вимикали, а розчин залишали охолоджуватися протягом 24 годин перед використанням.

12М розчин NaOH.

Для розрахунку кількості води та твердого NaOH, необхідних для приготування 12-молярного розчину, використовували онлайн-калькулятор для приготування маточних розчинів NaOH. Для цього експерименту було зважено 240 г гранул NaOH та 500 г води. Тверді гранули NaOH поступово додавали до ємності з водою та безперервно перемішували до повного розчинення всіх твердих частинок і отримання прозорого розчину. Після цього розчин залишали на 24 години для повного завершення процесу розчинення перед використанням.

14М розчин NaOH.

Для приготування 14М розчину NaOH використовували ту саму процедуру, що й для 12М. За допомогою молярного калькулятора NaOH було визначено співвідношення води та гранул NaOH. У цьому випадку використовували 200 г гранул NaOH і 500 г води. Отриманий прозорий розчин також витримували протягом 24 годин перед використанням.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		50

Співвідношення силікату та гідроксиду натрію.

Для вибору оптимального співвідношення силікату натрію до гідроксиду натрію при різних молярних концентраціях NaOH було проаналізовано низку літературних джерел. Наприклад, Manvendra та ін. (2020) [52] повідомили, що значення 2,5 для лужного співвідношення забезпечило оптимальний рівень інженерної міцності серед усіх досліджених співвідношень силікату натрію до гідроксиду натрію.

Синтез базового геополімеру.

Базовий геополімер синтезували з використанням твердого прекурсора (золи) та в'язучих компонентів (лужний розчин і гідроксид натрію). Критерієм придатності базового геополімеру була його прокачуваність, яку оцінювали шляхом вимірювання в'язкості. Оскільки в'язучі компоненти є дуже активними, а суспензія – дуже в'язкою, було виконано кілька спроб зменшення в'язкості шляхом додавання додаткової кількості води.

Для кваліфікації складу суспензії було враховано такі фактори: в'язкість та температура твердіння. В'язкість визначає здатність розчину до перекачування. Для цього було встановлено критерій, за яким віскозиметр повинен мати показник шкали при 300 об/хв, який зазвичай і використовується при дослідженні цементних розчинів.

Для створення еталонного геополімеру, який можна перекачувати (12M NaOH + 40% прозорий силікат + 202 г золи) було використано різні співвідношення води при різних швидкостях обертання (RPM). Отримані результати наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Дані випробування на прокачуваність геополімерної суспензії

Додана вода, г	Швидкість обертів віскозиметра (RPM), об/хв							
	600	300	200	100	60	30	6	3
0	N/A	N/A	N/A	80				
5	N/A	N/A	255					
10	N/A	265	177	89	54	28	6.5	4.5

Таблиця демонструє вплив додаткової води на прокачуваність геополімерної суспензії. За відсутності додаткової води суміш була надмірно в'язкою і не підлягала вимірюванню на більшості швидкостей обертання віскозиметра. Додавання 10 г води забезпечило стабільні покази на всіх швидкостях, що свідчить про досягнення прокачуваного стану. Результатом стало співвідношення рідина/тверде = 0,52 при співвідношенні силікат/NaOH = 2,5 з додаванням 10 г додаткової води.

Таблиця 2.4 – Додавки та склад геополімерної суспензії

Складники	Кількість, г
Зола	202
Кремнієвий порошок	-
Силікат натрію	75
12М NaOH	30
Додаткова вода	10

Для створення еталонного прокачуваного геополімеру (14М NaOH + 40% прозорий силікат + 202 г золи) було застосовано той самий процес, що і для 12М, з отриманням аналогічного результату. Усі наступні суспензії готувалися з використанням отриманого працездатного співвідношення. Додавки вводили після того, як співвідношення золи, силікату/NaOH та води ретельно перемішані до отримання однорідної консистенції. Після цього суміш заливали у форми, як показано на рисунку 2.18. Для кожного співвідношення суміші в цій роботі завжди готували три зразки.



Рисунок 2.18 – Заповнення пластикових форм геополімерною суспензією

Попередні дослідження (Sjur, 2020) [51] показали, що максимальна міцність геополімеру досягається при температурі близько 62 °С. У цій роботі, як показано на рисунку 3.19, порівняння зразків, витриманих при високій температурі (105 °С) та помірній температурі (62 °С), продемонструвало, що зразки при 105 °С мають тріщини, тоді як зразки при 62 °С перебувають у доброму стані. Тому для цієї роботи було обрано температуру 62 °С.

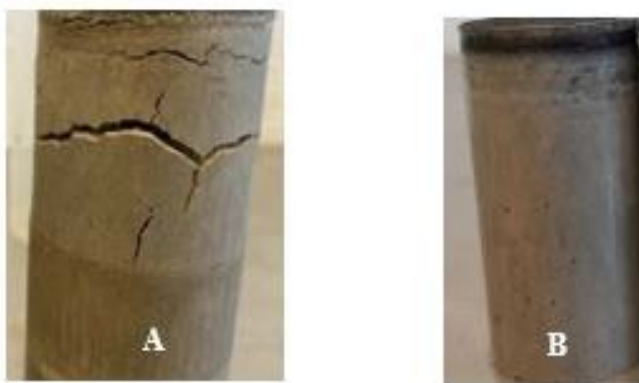


Рисунок 2.19 – а) стан зразків при 105 °С; б) стан зразка при 62 °С

Форми з суспензіями залишали на повітрі протягом 24 годин, після чого переносили в піч для твердіння при 62 °С протягом заданого проміжку часу, як показано на рисунку 2.20.



Рисунок 2.20 – Піч для твердіння зразків

Після цього форми виймали з печі, зразки діставали з форм, полірували та залишали на повітрі ще на 24 години.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		53

Усі геополімерні та портландцементні зразки після діставання з форм піддавалися поліруванню наждачним папером Р120 з метою отримання горизонтальної верхньої поверхні. Цей етап був необхідний для забезпечення рівномірної основи під час випробувань на стиск, оскільки будь-яка нерівність могла призвести до виникнення значних напружень у нахиленій частині зразка та, відповідно, до отримання хибних результатів.

Для зменшення похибок, пов'язаних із точковим навантаженням, використовувався малий водяний рівень для перевірки горизонтальності верхньої поверхні, як показано на рисунку 2.21. Додатково було проведено контрольне випробування шляхом перевертання зразка догори дном для подальшої перевірки точності процесу випробувань.



Рисунок 2.21 – Водяний рівень на верхній поверхні зразка

2.5. Планування експериментальних випробувань

У цій магістерській роботі було синтезовано геополімер та оцінено вплив наночастинок, різних типів волокон, порошку кремнезему, а також молярної концентрації NaOH. Крім того, було приготовлено цемент класу G зі співвідношенням вода/цемент 0,44, який використовувався для порівняння з геополімером.

План випробувань 1 – Силікатний порошок у чистому геополімері на основі 12M NaOH

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		54

Як показано в таблиці 2.1, зола містить приблизно 54,9% діоксиду кремнію (SiO_2) [53]. Для вивчення впливу добавок гірського походження в геополімерах для дослідження було обрано кварц, оскільки цей мінерал є формою кремнезему. У цьому плані випробувань метою було дослідити вплив силікатного порошку на базовий чистий геополімер на основі 12М NaOH.

Таблиця 2.5 – Формулювання дизайну випробувань плану 1

Добавки	Еталон	Еталон +5г ПК	Еталон +10г ПК	Еталон +20г ПК
Зола	202	197	192	182
Порошок кремнезему	-	5	10	20
Силікат	75	75	75	75
12М NaOH	30	30	30	30
Додаткова вода	10	10	10	10

План випробувань 2 – Силікатний порошок у геополімері з 12М та 14М NaOH

Метою цього плану було дослідити вплив порошку кремнезему на базові геополімери з різними концентраціями NaOH – 12М та 14М. Рішення щодо порівняння цих концентрацій було прийнято на основі досліджень впливу різних концентрацій NaOH на міжчастинкове гелеутворення золи (Alida Abdullah та ін.), а також впливу гідроксиду натрію на механічні властивості геополімерного бетону на основі золи та шлаку (Manvendra Verma) [43].

Таблиця 2.6 – Формулювання дизайну випробувань плану 2

Добавки	Еталон	Еталон +5г ПК	Еталон +10г ПК
Зола	202	197	192
Порошок кремнезему (ПК)	-	5	10
Силікат	75	75	75
12М або 14М NaOH	30	30	30
Додаткова вода	10	10	10

План випробувань 3 – Наночастинки Al_2O_3 у чистому геополімері з 12М NaOH

Мета цього плану полягала в покращенні слабкого геополімеру шляхом додавання поступово зростаючої малої концентрації наночастинок Al_2O_3 . Незважаючи на існування широкого спектра наночастинок, попередні дослідження показали, що додавання наночастинок, зокрема Al_2O_3 , покращує експлуатаційні характеристики геополімерів.

Як уже обговорювалося в розділі 1, дослідження Tanakorn та ін. (2016) показало, що введення нано- Al_2O_3 у геополімерну пасту на основі золи позитивно впливає на її властивості.

Таблиця 2.7 – Формулювання дизайну випробувань плану 3

Добавки	Еталон	Еталон +0.1г нано- Al_2O_3	Еталон +0.3г нано- Al_2O_3	Еталон +0.5г нано- Al_2O_3
Зола	202	202	202	202
Наночастинки Al_2O_3	-	0.1	0.3	0.5
Силікат	75	75	75	75
12М NaOH	30	30	30	30
Додаткова вода	10	10	10	10

План випробувань 4 – Вуглецеве волокно та людське волосся в геополімері на основі 12М NaOH

Метою цього плану було дослідити вплив синтетичних і природних волокон на геополімер з концентрацією 12М NaOH. Для цього використовували вуглецеве волокно та людське волосся. Застосування людського волосся є новаторським підходом, спрямованим на створення оригінальної та дешевої альтернативи іншим видам добавок у разі підтвердження його ефективності.

Маса золи для кожного типу волокон залишалася сталою – 202 г, оскільки припускалося, що маса волокнистих добавок не матиме суттєвого впливу на загальну масу суспензії.

Таблиця 2.8 – Формулювання дизайну випробувань плану 4

Добавки	Еталон	Еталон +0.1г ВВ	Еталон +0.3г ВВ	Еталон +0.1г ЛВ	Еталон +0.3г ЛВ
Зола	202	202	202	202	202
Вуглецеве волокно (ВВ)	-	0.1	0.3	-	-
Людське волосся (ЛВ)	-	-	-	0.1	0.3
Силікат	75	75	75	75	75
12М NaOH	30	30	30	30	30
Додаткова вода	10	10	10	10	10

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		57

РОЗДІЛ 3

ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У цьому розділі обговорюються результати різних випробувань (руйнівних і неруйнівних), проведених на геополімерних зразках.

Обговорення базуються на результатах одноосьової міцності на стиск та модуля пружності, отриманих за допомогою руйнівних і неруйнівних методів випробувань. Усі зразки, використані для випробувань, витримувалися на повітрі протягом 24 годин до та після твердіння в печі при температурі 62 °С.

Аналіз одноосьової міцності на стиск геополімерного цементу є важливим для визначення його несучої здатності та здатності витримувати жорсткі умови експлуатації. Вищі значення відповідають вищій міцності геополімерного цементу, що свідчить про його якість.

Результати, наведені в цій роботі, є середнім значенням трьох зразків для кожного плану випробувань.

3.1. Вплив силікатного порошку на властивості

Для подальшого аналізу міцності на стиск зразків еталонного геополімерного цементу на основі 12М NaOH, зразки додатково тверднули протягом 10 днів з метою порівняння з результатами попередніх випробувань після 3 днів твердіння. Цей план спрямований на порівняння результатів для 12-молярного розчину після 3 і 10 днів. З рисунка 3.1 видно, що твердіння при 62 °С протягом 10 днів дало хороші результати міцності. Таким чином, можна спостерігати, що міцність геополімерної цементної суміші на основі 12М збільшується зі зростанням часу твердіння.

Загалом очікується, що збільшення маси доданого кремнеземного порошку до еталонного геополімерного зразка призведе до зростання

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						58
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

міцності. Однак додавання 5 г силікатного порошку не продемонструвало суттєвого впливу на чистий геополімерний цемент.

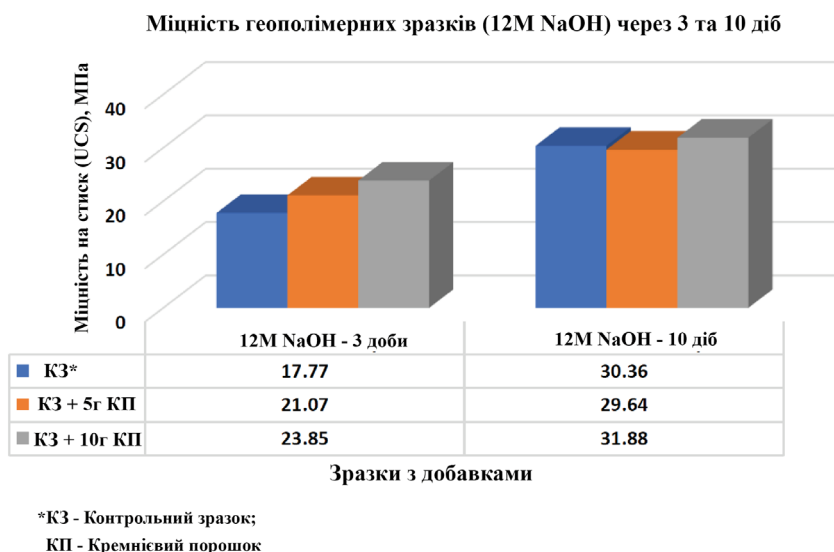


Рисунок 3.1 – Значення одноосьової міцності на стиск для оцінки впливу силікатного порошку на геополімери 12M

Отримані результати показують, що жорсткість геополімеру не зазнала значного покращення зі збільшенням часу твердіння, а отже не відповідають очікуваній тенденції при порівнянні з наведеними вище значеннями міцності.

Контрольні геополімерні зразки після 10 днів твердіння показали лише близько 9,3% зростання жорсткості порівняно з тими самими зразками після 3 днів. Зразки з додаванням 5 г і 10 г кремнієвого порошку після 10 днів показали відповідно 6% і 6,48% покращення.

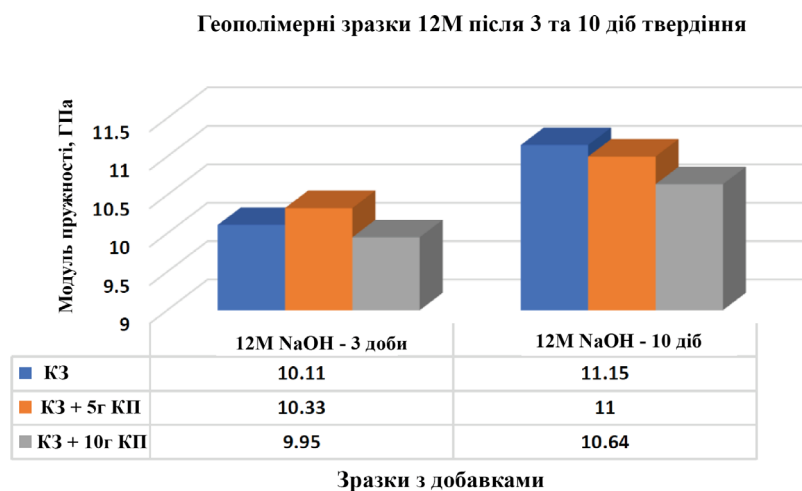


Рисунок 3.2 – Модуль пружності для оцінки впливу кремнієвого порошку на геополімери 12M

3.2. Вплив кремнієвого порошку в геополімері на основі 12М та 14М

На рисунку 3.3 наведено результати міцності для геополімерних зразків з концентраціями 12М і 14М NaOH, які містять кремнієвий порошок у кількостях 0 г, 5 г і 10 г, та тверднули при 62 °С протягом 3 днів. Для розрізнення зразків із різним вмістом силікатного порошку використовувалися різні кольорові позначення.

Зразки 12М після руйнування (3 дні твердіння в печі та 2 дні на повітрі) показали стале зростання міцності зі збільшенням маси силікатного порошку. Покращення між послідовними зразками було приблизно однаковим.

Зразки 14М без кремнеземного порошку продемонстрували помітно вищу міцність порівняно зі зразками з додаванням 5 г порошку. Зразки з 10 г силікатного порошку також показали хороші значення міцності на стиск, однак вони були нижчими за очікувані порівняно з еталонним чистим геополімером, оскільки передбачалося, що більша кількість силікатного порошку спричинить значний стрибок міцності.

Результат для зразка 14М з 5 г силікатного порошку виявився незадовільним, що зумовило необхідність повторення випробування для виключення можливих похибок. Повторні результати наведено на рисунку 4.3.

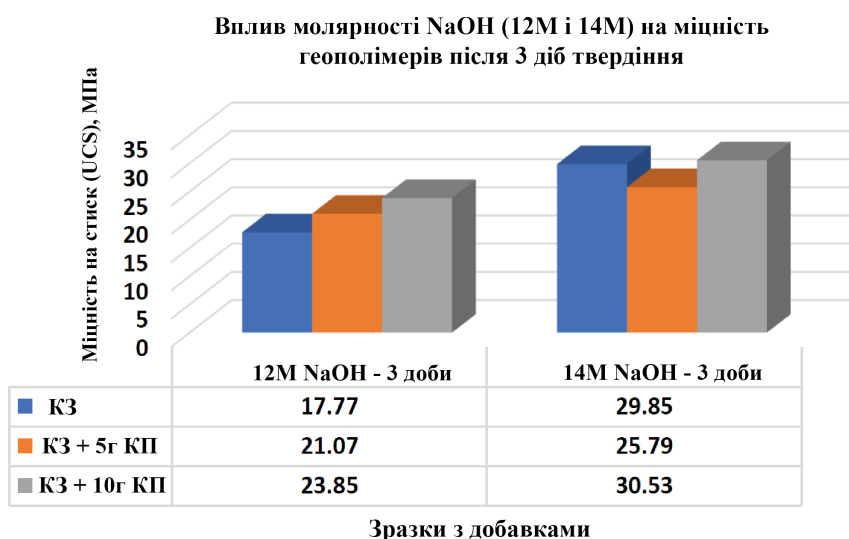


Рисунок 3.3 – Значення одноосьової міцності на стиск для оцінки впливу кремнеземного порошку на геополімери 12М і 14М

Отриманий графік не показав істотних відмінностей від попереднього результату для 14М з 5 г кремнеземного порошку. Таким чином, можна зробити висновок, що 5 г силікатного порошку в еталонному геополімері 14М не чинить позитивного впливу на збільшення міцності.

Також при використанні 12М доцільно застосовувати більшу масу кремнеземного порошку (10 г), тоді як для 14М кращим варіантом є використання геополімеру без силікатного порошку як добавки.

Властивості ідеального геополімерного зразка повинні включати високу жорсткість у поєднанні з пластичністю, проте на практиці це не завжди можливо. Висока жорсткість дозволяє геополімерним зразкам протистояти постійним деформаціям, які можуть виникати в суворих умовах експлуатації.

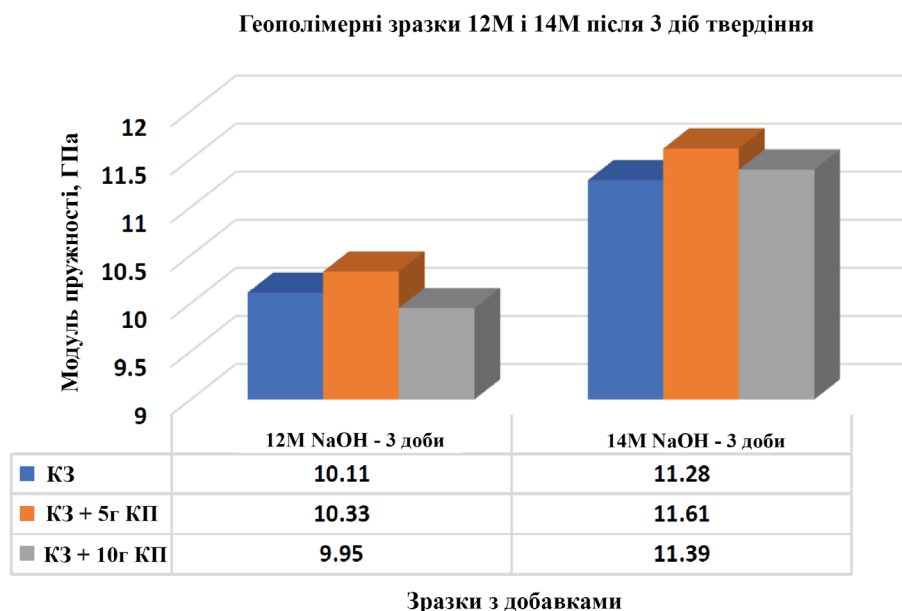


Рисунок 3.4 – Значення одноосьової міцності на стиск для оцінки впливу кремнеземного порошку на геополімери 12М та 14М NaOH

З рисунка 3.4 видно, що геополімерні зразки 12М після 3 днів твердіння не продемонстрували високих значень модуля пружності. Молярне співвідношення NaOH має позитивний вплив на жорсткість, при цьому зразки з 14М демонструють кращі показники порівняно зі зразками 12М.

Додавання 5 г кремнеземного порошку призвело до зростання

жорсткості геополімерного зразка приблизно на 2%, що не є суттєвим. При додаванні 10 г силікатного порошку геополімерний зразок 12М показав ще більше зниження жорсткості порівняно з еталонним зразком 12М. Отриманий результат не відповідав тенденції при порівнянні з наведеними вище результатами на міцність. Очікувалося, що зі збільшенням міцності на стиск модуль пружності також має зростати. Зразки 14М також не показали задовільних результатів. Значення міцності і модуля пружності були майже однаковими та не відповідали очікуваній тенденції. Зразок «еталон +5 г кремнеземного порошку» продемонстрував низьке значення жорсткості.

3.3 Вплив наночастинок Al_2O_3 у геополімері на основі 12М

Як обговорювалося раніше в розділі 2, додавання наночастинок до еталонної геополімерної суспензії підвищує її міцність на стиск. Використовуючи еталонний зразок 12М NaOH зі значенням міцності 17,771 МПа як базовий, до суміші додавали наночастинок Al_2O_3 у зростаючих кількостях: 0,1 г, 0,3 г та 0,5 г. Порівнювалися результати з твердінням протягом 3 днів з результатами після 10 днів твердіння, які наведені на рисунку 3.5.

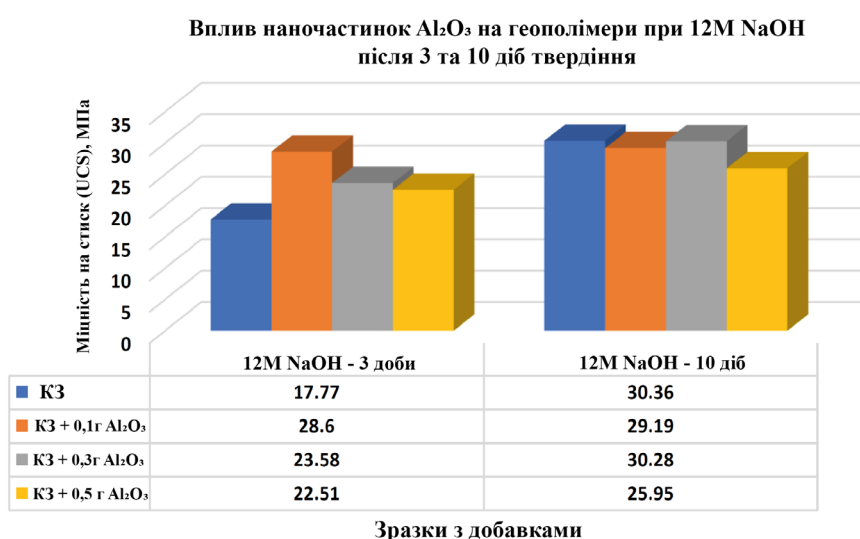


Рисунок 3.5 – Показники отриманої міцності для оцінки впливу Al_2O_3 на геополімери 12М

Можна спостерігати, що зразки, витримані протягом 10 днів, демонструють вищі значення міцності, ніж зразки, витримані протягом 3 днів. Однак таке зростання не є рівномірним. Як видно з діаграми, спостерігається різкий стрибок міцності при додаванні 0,1 г наночастинок Al_2O_3 , після чого подальше збільшення концентрації не призводить до пропорційного зростання. Додавання 0,1 г Al_2O_3 показує підвищення міцності порівняно з чистим зразком. Однак зі збільшенням кількості Al_2O_3 (0,3 г і 0,5 г) міцність чистого геополімерного зразка зменшується. Така тенденція спостерігається як для зразків, витриманих 3 дні, так і 10 днів.

Як видно з діаграми, наночастинок у вищих молярних концентраціях не чинять суттєвого впливу на геополімерний цемент. Порівнюючи зразки «Еталон +0,1 г Al_2O_3 » після 3 і 10 днів твердіння, покращення міцності є незначним і становить менше 1,0 МПа.

Можна стверджувати, що жорсткість зросла без додавання Al_2O_3 до чистого геополімерного розчину, витриманого протягом 10 днів, порівняно зі зразками після 3 днів твердіння. Результати, отримані для 3 і 10 днів при додаванні наночастинок Al_2O_3 , не показують суттєвого впливу і, у порівнянні з результатами міцності, не відповідають очікуваній тенденції.

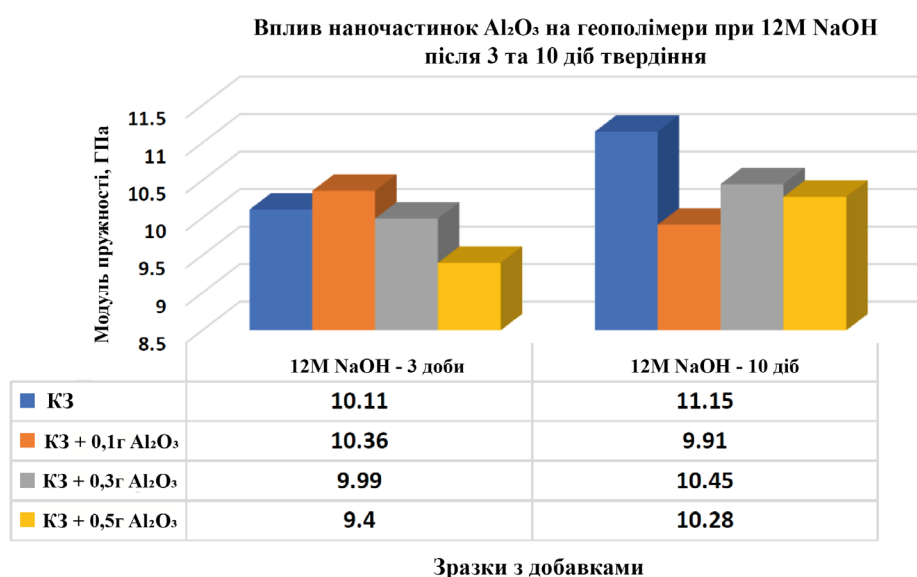


Рисунок 3.6 – Модуль пружності для оцінки впливу Al_2O_3 на геополімери 12M

3.4. Порівняння чистого геополімеру та звичайного портландцементу

Для подальшого дослідження міцності геополімеру результати, отримані для чистої геополімерної суспензії 12М після 3 і 10 днів твердіння в печі, були порівняні зі звичайним портландцементом.

Цементну суспензію готували шляхом змішування 227 г цементу + 100 г води, що відповідає водоцементному відношенню 0,44 для цементу класу G. Отримані результати наведено на рисунку 3.7.

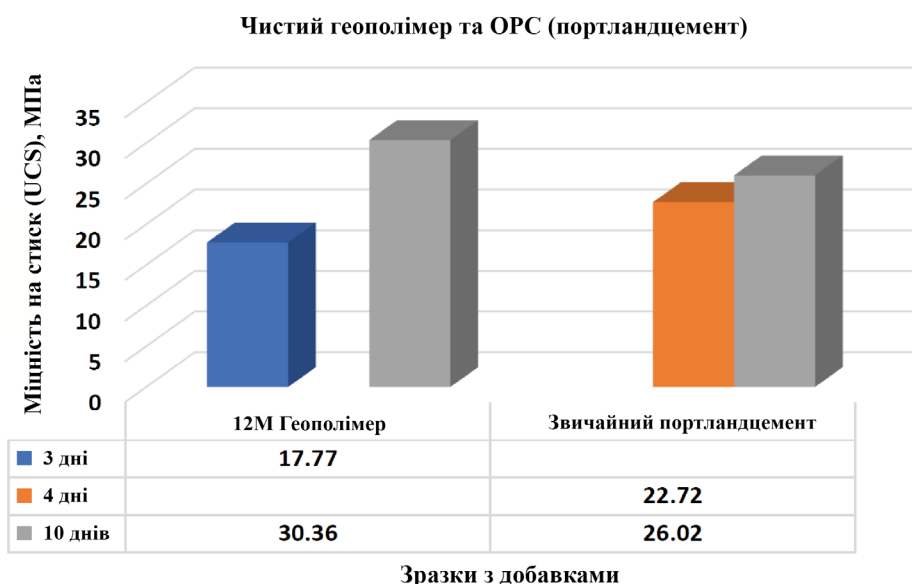


Рисунок 3.7 – Міцність при порівнянні чистого геополімеру та звичайного портландцементу (OPC)

Діаграма показує, що геополімерний бетон загалом має вищу міцність, ніж звичайний портландцемент. Також збільшення терміну твердіння з 3 до 10 днів супроводжується помітним зростанням міцності геополімеру на стиск.. Натомість звичайний портландцемент показує незначне зростання міцності на стиск зі збільшенням терміну твердіння з 4 до 10 днів.

Звичайний портландцемент загалом продемонстрував вищу жорсткість, ніж чистий геополімерний цемент. Графік показує, що жорсткість портландцементу зростає зі збільшенням часу твердіння зразків.

Геополімерний цемент демонструє достатню жорсткість, яка очікувано зростала зі збільшенням його міцності на стиск.

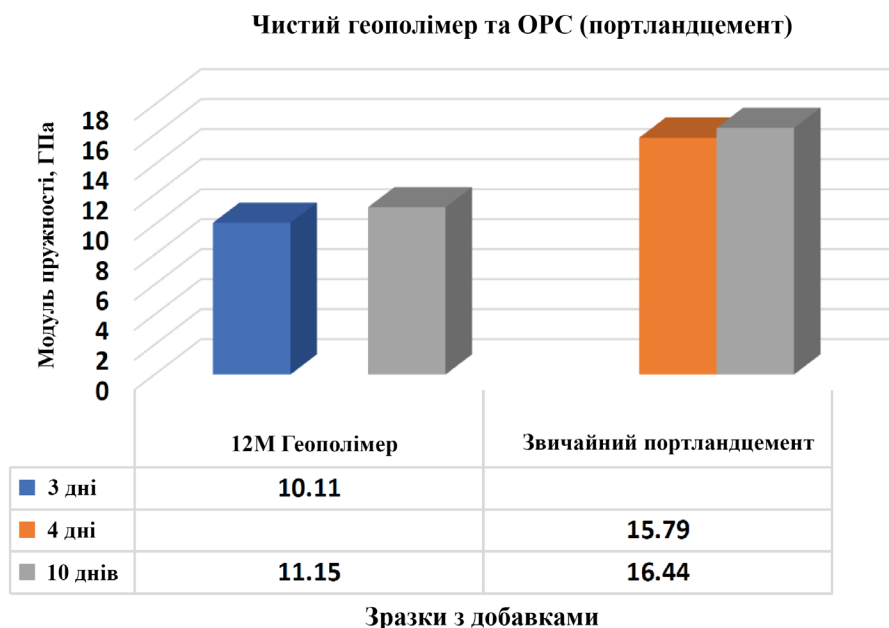


Рисунок 3.8 – Модуль пружності при порівнянні чистого геополімеру та ОРС

3.5. Вплив вуглецевого волокна та волосся в геополімері на основі 12М NaOH

Було досліджено вплив добавок на міцність геополімерного бетону з використанням вуглецевого волокна та людського волосся. Застосування людського волосся в подібних випробуваннях є першим у своєму роді.

Різні типи волокон додавалися до геополімерної суміші у дуже малих кількостях і безперервно перемішувалися до рівномірного розподілу в суспензії. Вуглецеве волокно легко диспергується, на відміну від людського волосся. Також було помічено, що обидва типи волокон згущують суспензію, що, відповідно, зменшує об'єм отриманої суміші.

На рисунку 3.9 наведено результати випробувань міцності на стиск для відповідних зразків. Бачимо, що додавання 0,1 г вуглецевого волокна (ВВ) до чистого геополімеру забезпечує приблизно 19% підвищення міцності

порівняно з таким самим вмістом людського волосся (ЛВ), доданого до геополімерного бетону.

Однак при збільшенні кількості волокон до 0,3 г зразки з людським волоссям демонструють вищу міцність, ніж відповідні зразки з вуглецевим волокном.

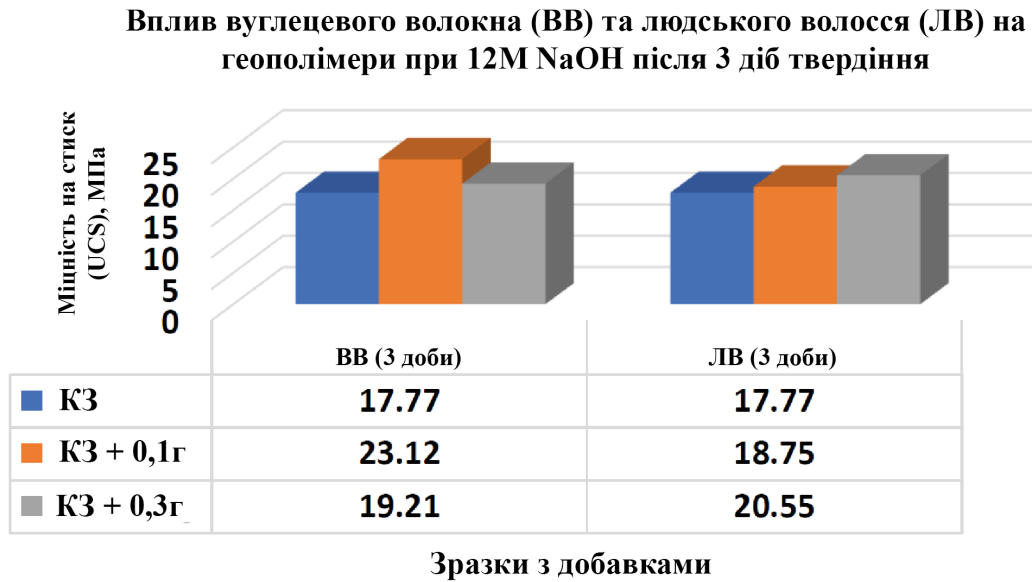
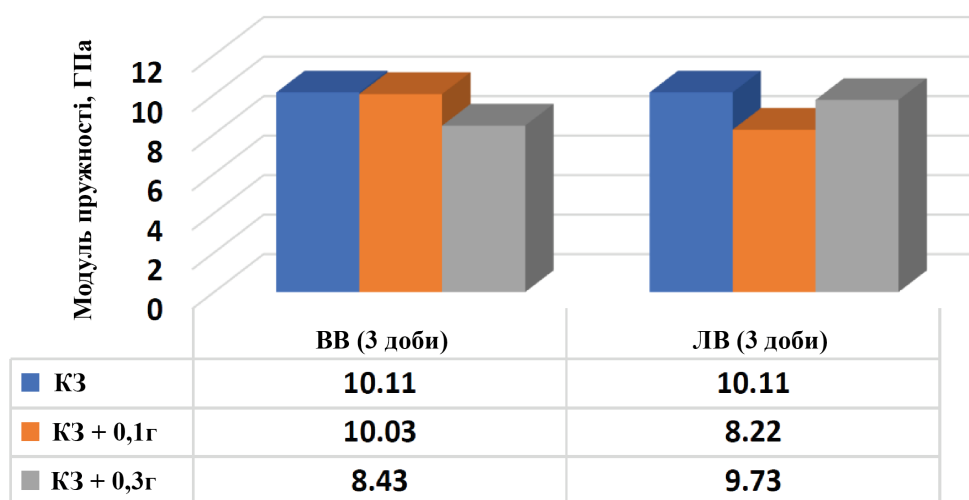


Рисунок 3.9 – Значення міцності при порівнянні впливу людського волосся та вуглецевого волокна на геополімер 12М

За результатами випробувань після 3 діб твердіння встановлено, що введення волокнистих добавок (вуглецевого волокна і людського волосся) не призводить до підвищення модуля пружності геополімеру порівняно з еталоном. Усі зразки з добавками характеризуються нижчими значеннями модуля пружності, ніж чистий геополімер. Водночас зразки з додаванням людського волосся демонструють вищі значення модуля пружності за більшого вмісту добавки (0,3г) порівняно зі зразками з вуглецевими волокнами, а при меншому (0,1г) – навпаки.

Вплив вуглецевого волокна (ВВ) та людського волосся (ЛВ) на геополімери при 12М NaOH після 3 діб твердіння



Зразки з добавками

Рисунок 3.10 – Модуль пружності геополімеру з додаванням людського волосся (ЛВ) та вуглецевих волокон (ВВ) при концентрації NaOH 12М після 3 днів твердіння

3.6. Тестування найкращої системи

Для визначення, яка система є найкращою для цементування нафтових свердловин, було приготовлено чисту геополімерну суспензію 12М та чистий цемент класу G зі співвідношенням вода/цемент 0,44. Обидві системи були піддані випробуванням на водопоглинання та протікання.

Зразки повністю занурювали у воду після твердіння протягом 3 днів у печі при 62 °С, а згодом залишали на повітрі ще на 24 години. Вимірювання проводили з інтервалом 24 години протягом 5 днів.

Водопоглинання

На рисунку 3.11 показано, що після перших 24 годин водопоглинання в геополімерному зразку безперервно зменшується, тоді як цементний зразок продовжує поглинати воду, хоча швидкість поглинання поступово знижується до 5-го дня.

Зменшення маси геополімерного зразка, зафіксована після 48 годин, може бути зумовлена тим, що після 24 годин зразок стає повністю насиченим, і подальше перебування у воді призводить до відшаровування окремих частин, які не були враховані під час зважування.

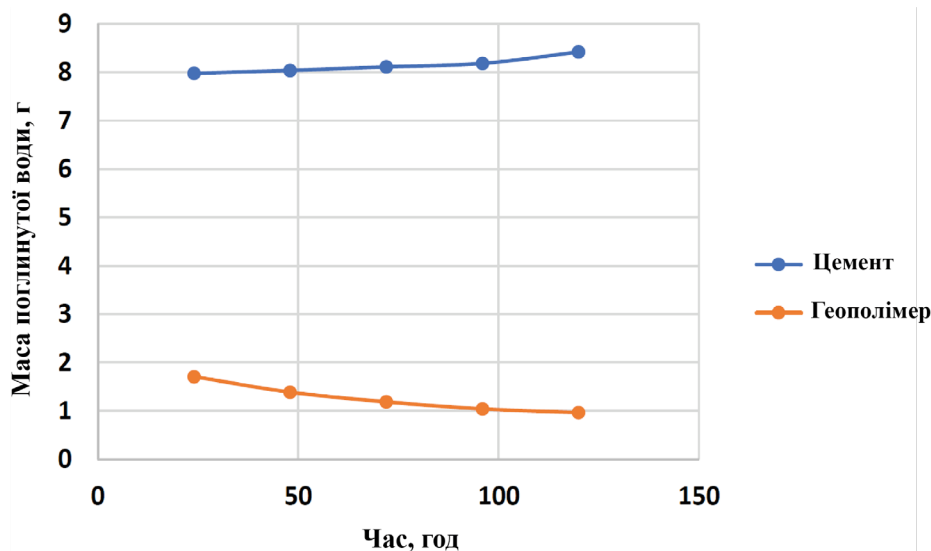


Рисунок 3.11 – Маса водопоглинання залежно від часу для геополімерних і цементних зразків

Випробування на протікання найкращої системи

Як було описано в розділі 2, вимірювання під час випробувань на протікання проводилися через 3 дні, 3+3 дні та 3+3+4 дні. Результати, отримані для геополімерних і цементних зразків без добавок, наведені відповідно в таблицях 3.1 і 3.2.

Таблиця 3.1 – Дані випробування на протікання геополімеру

Час твердіння	Маса доданої води, г	Маса витеклої рідини, г	Маса поглинутої води, г	Маса випаруваної рідини, г
3 дні	25,5	0,00	2,45	0,67
3 + 3 дні	27,39	0,00	5,36	0,11
3 + 3 + 4 дні	26,33	0,00	6,32	0,15

Таблиця 3.2 – Дані випробування на протікання цементу

Час твердіння	Маса доданої води, г	Маса витеклої рідини, г	Маса поглинутої води, г	Маса випарованої рідини, г
3 дні	22,7	0,00	10,36	0,21
3 + 3 дні	24,13	0,00	7,62	0,30
3 + 3 + 4 дні	24,67	0,00	6,64	0,39

Після кожного циклу випробувань проводилося кілька вимірювань, проте основну увагу було приділено масі води, що залишилась у зразку, та масі рідини, що була поглинута зразком протягом циклу.

Цікавим спостереженням є те, що кількість води, поглинутої геополімерним зразком, збільшується після кожного циклу нагрівання, тоді як для цементного зразка кількість поглинутої води зменшується після кожного циклу. Для пояснення різних тенденцій було проведено візуальний огляд зразків, який показав наявність тріщин у геополімерному зразку, тоді як цементний зразок не мав видимих тріщин. Припускається, що саме ці тріщини в геополімері спричинили збільшення водопоглинання після кожного циклу нагрівання. Таким чином, можна стверджувати, що геополімер деградує швидше зі зростанням температури, ніж цемент. Також чітко видно, що для всіх вимірювань кількість рідини, яка протікала через зразки, дорівнює нулю.

Виміряне випаровування води для кожного зразка є дуже малим і незначним, хоча геополімерний зразок зафіксував більше випаровування води наприкінці першого циклу нагрівання порівняно з цементним зразком. Точна причина цього явища невідома, імовірно, відкритий кінець сталеві труби був недостатньо герметично закритий, що сприяло підвищеному випаровуванню рідини.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		69

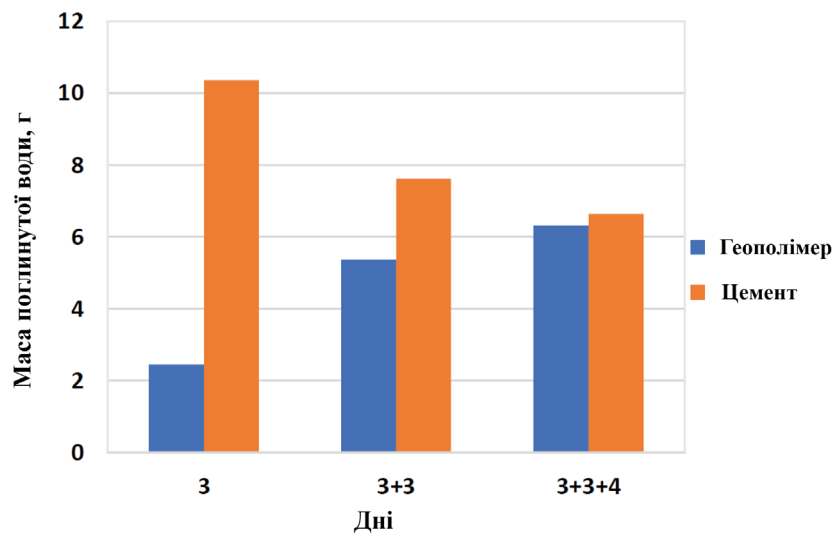


Рисунок 3.12 – Маса водопоглинання залежно від часу для геополімерних і цементних зразків у трубі

На рисунку 3.12 видно, що обидва зразки показали майже однакову кількість водопоглинання наприкінці останнього циклу нагрівання. Геополімерний зразок продемонстрував сталу тенденцію до зменшення водопоглинання з кожним циклом нагрівання, тоді як цементний зразок показав стале зростання водопоглинання з кожним циклом.

Слід зазначити, що графік відображає приведені значення маси водопоглинання, тоді як у таблицях наведені абсолютні експериментальні дані, що пояснює відмінність у спостережуваних тенденціях.

Реологічні властивості геополімеру

Реологія допомагає зрозуміти, як суспензія буде текти або деформуватися під дією прикладеної сили, що робить її важливим фактором при транспортуванні рідин. Межа текучості геополімерних і цементних суспензій є однією з реологічних характеристик, які досліджуються для досягнення максимальних властивостей матеріалу під час формування.

До матеріалу прикладається крутильне напруження, а різний ступінь опору цьому напруженню реєструється. В'язкість геополімеру порівнюється з цементом.

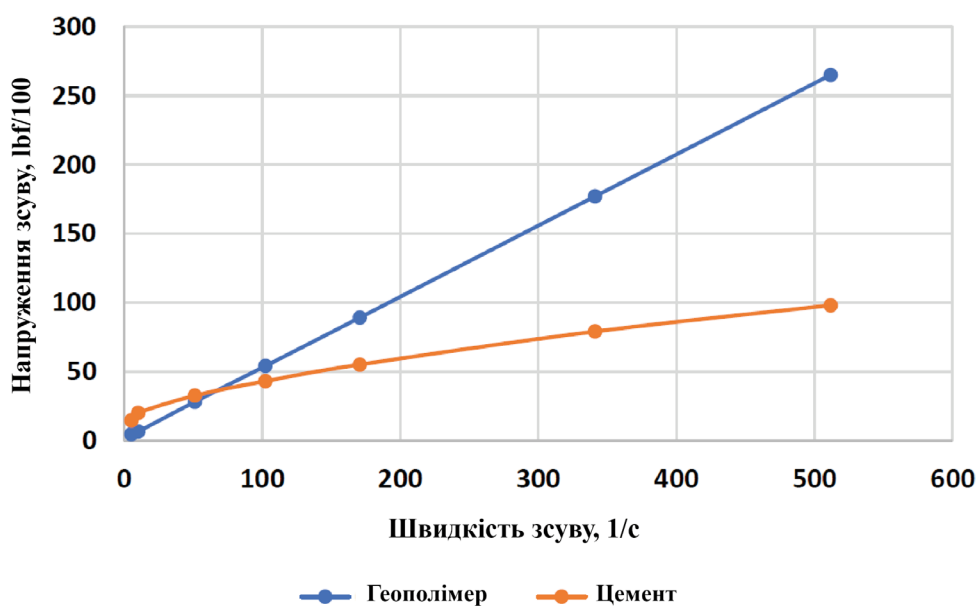


Рисунок 3.13 – Напруження зсуву та швидкість зсуву для геополімеру та цементу

На рисунку 3.13 наведено результати вимірювань віскозиметра для обох систем. Як видно, геополімерна система демонструє вищі значення зсувної реології, ніж цементна система, майже для всіх вимірних точок. При дуже малих швидкостях зсуву (менше 50 c^{-1}) цементна система показує вище напруження зсуву, ніж геополімерна, після чого це значення поступово зменшується зі зростанням швидкості зсуву аж до приблизно 510 c^{-1} , де спостерігається найбільша різниця. Використовуючи дані віскозиметра (рисунок 3.13) та реологічну модель Кассона (рівняння 2.2), були розраховані параметри в'язкості. Межа текучості за Кассоном для обох систем (геополімер і цемент) показана на рисунку 3.14.

Спостерігається, що геополімерна система має дуже низьку межу текучості порівняно з цементною системою. Це означає, що вона має вищий опір потоку, ніж цементна система, і тому потребує більшої потужності перекачування для початку руху. Це є позитивною властивістю, оскільки геополімерний цемент не буде легко деформуватися під високим навантаженням. Пластична в'язкість за Кассоном для геополімерної та цементної систем показана на рисунку 3.15. Видно, що геополімер має вищі

значення, ніж цемент. Така властивість є важливою, оскільки забезпечує ефективне транспортування та очищення стовбура свердловини від бурового розчину та шламу, що є критично важливим для якісного цементування.

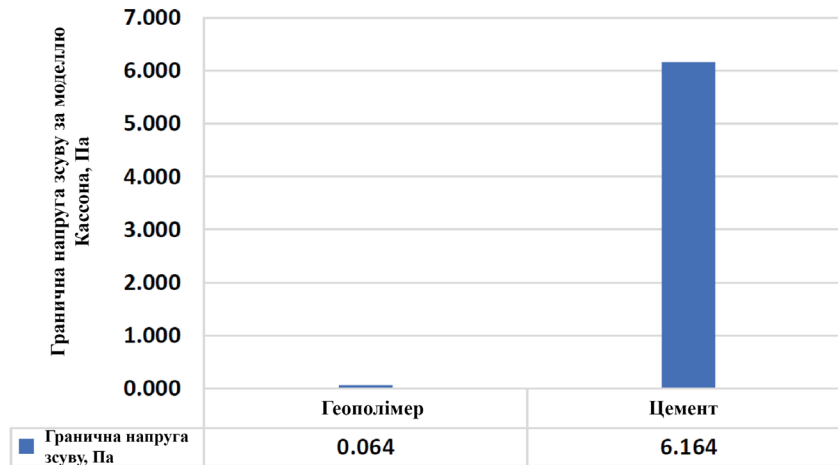


Рисунок 3.14 – Межа текучості за Кассоном для геополімерних і цементних зразків

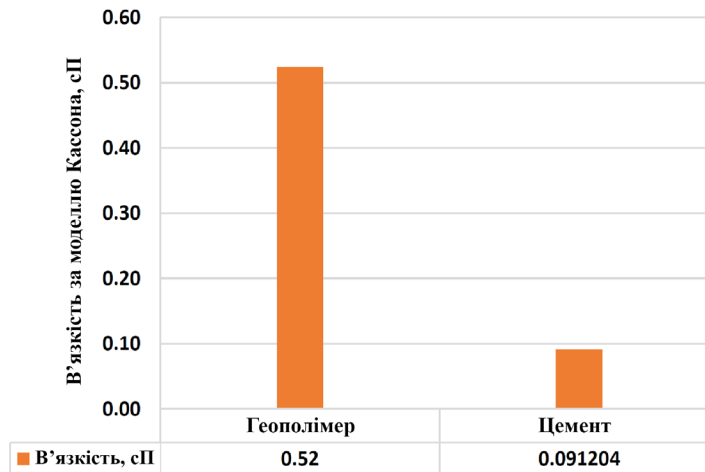


Рисунок 3.15 – Пластична в'язкість за Кассоном для геополімерних і цементних зразків

3.7. Невизначеності та труднощі

Випробування на водопоглинання

Після кількох днів перебування у водяній ванні маса геополімерного зразка залишалася незмінною приблизно до 72 годин, після чого зі збільшенням тривалості перебування у водяній ванні спостерігалось

зменшення маси. Не було точно встановлено причину цього явища, однак на дні водяної ванни були помічені частинки, які, ймовірно, відокремилися від геополімерного зразка та могли бути відповідальними за зменшення маси.

Людський фактор

Людський фактор є одним із чинників, що можуть спричинити невизначеності під час експериментів. Наприклад, похибка вимірювання під час визначення часу проходження ультразвукової хвилі. Існує ймовірність, що зразки не мали повного контакту з випромінювачем і приймачем під час ультразвукових вимірювань, що могло вплинути на точність отриманих даних.

Також під час зважування матеріалів для приготування суспензій було складно отримати абсолютно точні значення – спостерігалася різниця $\pm 0,01$ г, що могло вплинути на результати випробувань зразків. Крім того, можливі й інші похибки, оскільки людина не є досконалою і схильна до помилок.

Приготування суспензії

Процес приготування суспензії для кожної серії випробувань включав зважування необхідної кількості компонентів, їх змішування в ємності, перемішування до отримання однорідної суспензії та заливання у форми. Після цього для очищення ємності перед приготуванням наступної серії використовувався паперовий рушник. Варто зазначити, що такий підхід не гарантує повної відсутності залишків у ємності, що могло вплинути на отримані результати. Крім того, оскільки суспензія готувалася вручну, не було гарантовано, що всі тверді частинки були повністю розчинені, що також могло вплинути на кінцеві результати випробувань.

Вуглецеве волокно

Вуглецеве волокно, використане в цьому експерименті, було придбане науковим керівником для попередніх студентських робіт, і детальна інформація про нього була відсутня. Умови зберігання та тривалість перебування волокна в лабораторії могли мати потенційний вплив на отримані результати.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						73
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Підготовка зразків

Під час підготовки зразків для випробувань на міцність на стиск використовували наждачний папір і водяний рівень для забезпечення пласкості поверхонь зразків з метою уникнення точкового навантаження. Хоча були докладені значні зусилля для мінімізації похибок, не можна повністю виключити невизначеності, пов'язані з якістю процесу полірування. Для деяких зразків досягнення необхідної пласкості призвело до значного зменшення довжини зразків, що також могло вплинути на отримані значення UCS.

Повторюваність експериментів

Для забезпечення точності отриманих результатів важливо проводити випробування кілька разів. Проте через обмеження часу та матеріалів для кожної добавки було виготовлено лише три зразки, а як результат використовувалося їх середнє значення. Більш доцільним було б виготовлення більшої кількості зразків для підвищення достовірності результатів. За наявності часу та фінансових ресурсів рекомендується проводити більше випробувань.

Диспергування наночастинок і волокон

У попередніх наукових роботах для рівномірного розподілу наночастинок і волокон у суспензії часто застосовується ультразвуковий метод диспергування. У цій магістерській роботі наночастинки та волокна диспергувалися шляхом безперервного ручного перемішування, що залишає відкритим питання щодо того, чи були ці компоненти рівномірно та повністю розподілені в геополімерних суспензіях.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		74

РОЗДІЛ 4

МОДЕЛЮВАННЯ ТА ВИПРОБУВАННЯ

4.1. Розробка емпіричної моделі

У розділі 2.3 були представлені емпіричні моделі залежності UCS - V_p для сланцевих порід (Horsrud, 2001) та для цементу (Nerhus, 2020). Аналогічно, у цій магістерській роботі на основі обмеженого набору даних була розроблена емпірична модель з використанням 70% експериментальних даних геополімеру, яка застосовувалася для оцінки 30% значень UCS шляхом підстановки неруйнівного параметра – швидкості поширення компресійної хвилі.

На рисунку 4.1 показано кореляцію між даними руйнівних випробувань (UCS) та неруйнівними даними (швидкість компресійної хвилі). По осі Y відкладено UCS, а по осі X – швидкість компресійної хвилі.

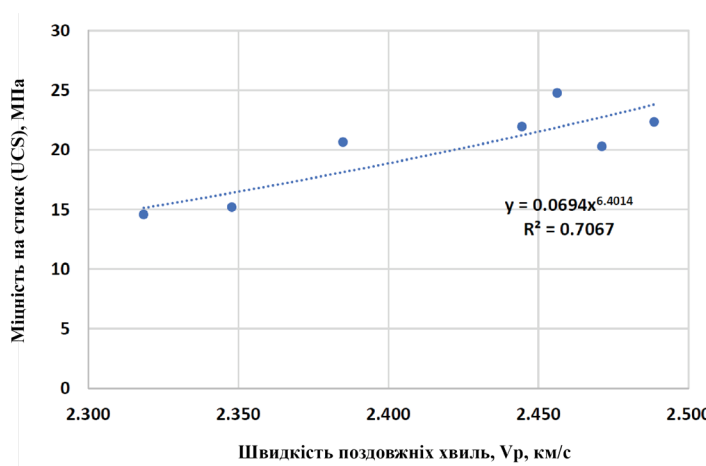


Рисунок 4.1 – Виміряні дані UCS геополімеру залежно від V_p та емпірична модель

Отримана емпірична модель має вигляд:

$$UCS(\text{МПа}) = 0,0694 \cdot V_p^{6,4014}, \quad (4.1)$$

де V_p – швидкість компресійної хвилі, км/с.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		75

Степенева функція, що відповідає регресійній залежності, має коефіцієнт детермінації $R^2 = 0,7067$.

4.2. Тестування моделі

Емпіричні моделі з літератури (Horsrud та Nerhus) були порівняні з моделлю цієї магістерської роботи з використанням навчального набору даних (70%). Результати порівняння наведено на рисунку 4.2.

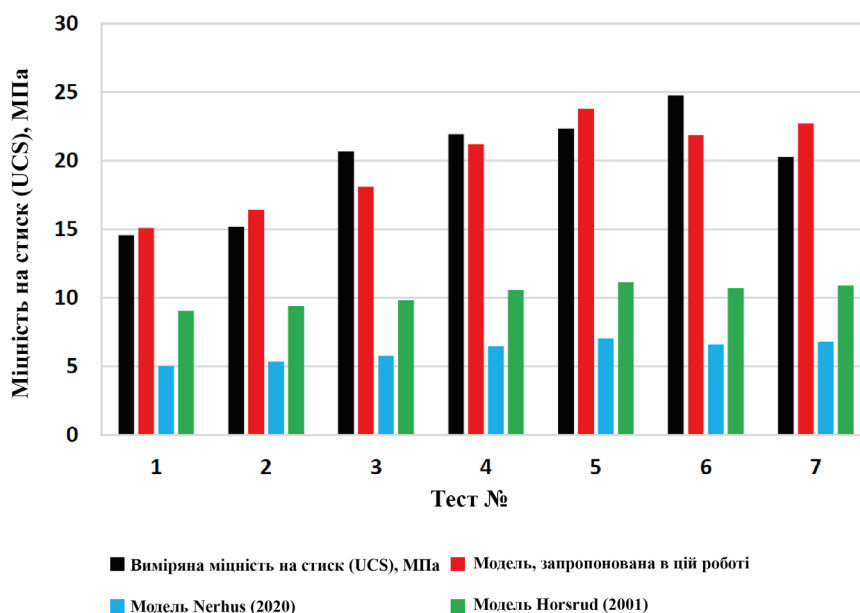


Рисунок 4.2 – Тестування моделей з використанням 70% навчального набору даних

Як видно, для першої серії випробувань і для більшості наступних серій моделі Nerhus і Horsrud суттєво занижували значення UCS. Водночас Nerhus (2020) повідомляв, що під час оцінки UCS модель Horsrud, навпаки, завищувала фактичні значення UCS для всіх серій випробувань.

Для першої серії випробувань модель, розроблена в цій роботі, дуже добре відтворює експериментальні дані, однак для наступних серій зразків незначно занижує UCS, при цьому різниця залишається малою.

4.3. Порівняння моделей

Далі три моделі були перевірені з використанням 30% раніше не використаних тестових даних. Результати порівняння наведено на рисунку 4.3. Модель, розроблена в цій роботі, загалом показала кращі результати, ніж моделі Nerhus (2020) та Horsrud (2001), при порівнянні з експериментальними значеннями UCS. Узагальнюючи, нова модель, розроблена на основі даних UCS, отриманих у цій магістерській роботі, є точнішою, ніж моделі Nerhus і Horsrud. Таким чином, можна стверджувати, що нова модель, запропонована в цій роботі, може бути використана для подальших порівнянь у майбутніх дослідженнях.

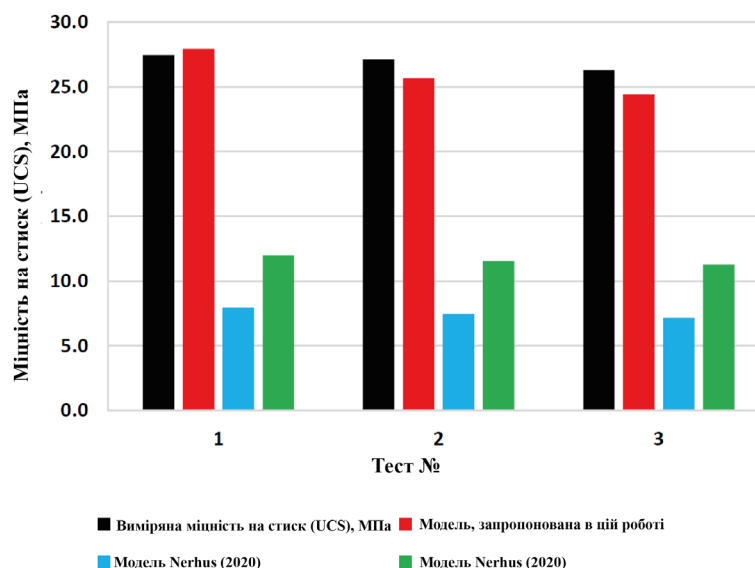


Рисунок 4.3 – Тестування моделей з використанням 30% тестового набору даних

ВИСНОВКИ

Було сформовано чотири експериментальні плани випробувань для дослідження впливу кремнеземного порошку, молярної концентрації NaOH, наночастинок Al₂O₃, вуглецевого волокна та людського волосся на чистий геополімер. Також було виконано порівняння властивостей чистого геополімеру та портландцементу класу G.

Експериментальні випробування узагальнені на основі найкращих значень одноосьової міцності на стиск (UCS), отриманих у відповідних планах. У таблицях 5.1 – 5.6 наведено зведення результатів для зразків, витриманих 3 та 10 днів при температурі 62 °C та атмосферному тиску.

Таблиця 5.1 – План випробувань 1: Вплив кремнеземного порошку(КП) в чистому геополімері на основі 12М NaOH

Геополімер (ГП)	Молярна концентрація NaOH	Час твердіння, дні	Оптимальне дозування добавки, г	UCS чистого ГП, МПа	UCS ГП з добавкою, МПа	% зміни відносно чистого ГП
Чистий ГП	12М	3	-	17,77	-	-
Чистий ГП	12М	10	-	30,36	-	-
ГП з КП	12М	3	10 г КП	-	23,85	34,2
ГП з КП	12М	10	10 г КП	-	31,88	5,0

Таблиця 5.2 – План випробувань 2а: Вплив молярного співвідношення 12М та 14М (3 доби)

Геополімер	Молярна концентрація NaOH	Вік твердіння, дні	Оптимальне дозування добавки, г	UCS чистого ГП, МПа	UCS ГП з добавкою, МПа	% зміни відносно ГП на основі 12М
Чистий ГП	12М	3	-	17,77	-	-
Чистий ГП	14М	3	-	29,85	-	67,98

Таблиця 5.3 – План випробувань 2b: Вплив кремнеземного порошку на геополімери з молярністю 12М та 14М (3 доби)

Геополімер	Молярна концентрація NaOH	Вік твердіння, дні	Оптимальне дозування добавки, г	UCS чистого ГП, МПа	UCS ГП з добавкою, МПа	% зміни відносно ГП на основі 12М
ГП з SP	12М	3	10 г SP	-	23,85	-
ГП з SP	14М	3	10 г SP	-	30,53	28,0

Таблиця 5.4 – План випробувань 3: Вплив наночастинок Al₂O₃ на геополімер на основі 12М NaOH

Геополімер	Молярна концентрація NaOH	Вік твердіння, дні	Оптимальне дозування добавки, г	UCS чистого ГП, МПа	UCS ГП з добавкою, МПа	% зміни відносно чистого ГП
Чистий ГП	12М	3	-	17,77	-	-
Чистий ГП	12М	10	-	30,36	-	-
ГП з Al ₂ O ₃	12М	3	0,1 г Al ₂ O ₃	-	28,6	60,9
ГП з Al ₂ O ₃	12М	10	0,3 г Al ₂ O ₃	-	30,28	-0,3

Таблиця 5.5 – План випробувань 4: Вплив вуглецевих волокон (ВВ) та людського волосся (ЛВ) на геополімер на основі 12М NaOH (3 доби)

Геополімер	Молярна концентрація NaOH	Вік твердіння, дні	Оптимальне дозування добавки, г	UCS чистого ГП, МПа	UCS ГП з добавкою, МПа	% зміни відносно чистого ГП
Чистий ГП	12М	3	-	17,77	-	-
ГП з ВВ	12М	3	0,1 г ВВ	-	23,12	30,1
ГП з ЛВ	12М	3	0,3 г ЛВ	-	20,54	15,6

Таблиця 5.6 – Порівняння чистих геополімерів на основі 12М та 14М NaOH зі звичайним портландцементом (ОПС)

Вік твердіння, дні	Геополімер (молярність NaOH)	UCS ГП, МПа	UCS ОПС, МПа	% зміни ГП відносно ОПС
10	12М NaOH	30,36	26,02	14,30
10	14М NaOH	29,85	26,02	12,83

Основні спостереження, отримані в результаті експериментальних досліджень, можна узагальнити таким чином:

– Для всіх досліджених геополімерів із додаванням кремнеземного порошку, витриманих протягом 3 діб, добавки кремнеземного порошку підвищували межу міцності при одновісному стиску (UCS) порівняно з чистим геополімером. Збільшення значень UCS мало лінійний характер зі зростанням концентрації добавки. Натомість для зразків, витриманих протягом 10 діб, приріст UCS мав нелінійний характер. Було встановлено, що додавання 5 г кремнеземного порошку зменшувало UCS чистого геополімеру приблизно на 1 МПа, тоді як 10 г добавки підвищували UCS приблизно на 1,5 МПа. Причиною аномальної поведінки зразків із 5 г кремнеземного порошку могли бути дефекти поверхні зразків або порушення під час приготування суспензії. Вплив кремнеземного порошку на модуль пружності мав лінійний спадний характер. На відміну від UCS, для модуля пружності спостерігалася тенденція до зниження зі збільшенням кількості кремнеземного порошку. Через обмежений термін дослідження повторні випробування для підтвердження результатів не проводилися.

– Після 3 діб тверднення міцність на стиск чистого геополімеру на основі 12М NaOH зростала зі збільшенням кількості кремнеземного порошку з 5 г до 10 г. Водночас для геополімеру на основі 14М NaOH спостерігалася зниження UCS при 5 г та підвищення при 10 г кремнеземного порошку. Молярна концентрація лугу демонструвала зростаючу тенденцію для 12М NaOH, тоді як для 14М NaOH результати UCS були змінними. Загалом геополімер на основі 14М NaOH мав вищу міцність, ніж геополімер на основі 12М NaOH. Модуль пружності для обох молярних концентрацій стабільно знижувався при збільшенні маси кремнеземного порошку до 10 г.

– Додавання наночастинок Al_2O_3 підвищувало міцність геополімеру, проте чіткої закономірності залежно від концентрації добавки для кожного часу тверднення не було встановлено. Контрольні зразки (без наночастинок)

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						80
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

демонстрували вищі значення модуля пружності порівняно зі зразками з наночастинками для обох термінів тверднення, за винятком випадку додавання 0,1 г наночастинок після 3 діб, де було отримано вищу UCS. У межах досліджених термінів тверднення, температури та тиску, загальне спостереження свідчить, що зразки без наночастинок мали вищу міцність, ніж зразки з наночастинками, зі збільшенням часу тверднення. Ймовірною причиною цього є те, що розчин наночастинок міг уповільнювати процес гідратації. Водночас за тривалішого часу тверднення результати можуть змінюватися, що обґрунтовує необхідність подальших досліджень.

– Вуглецеве волокно сприяло підвищенню міцності на стиск геополімеру при помірному дозуванні 0,1 г, проте подальше збільшення його кількості призводило до зниження міцності приблизно на 16 %. Людське волосся демонструвало лінійне зростання UCS геополімеру зі збільшенням концентрації. Відповідно до цієї тенденції можна припустити, що подальше збільшення маси людського волосся може як підвищувати, так і не підвищувати UCS геополімеру, що потребує додаткових досліджень. Модуль пружності зменшувався для всіх досліджених типів волокон.

– Також було встановлено, що за досліджених температур тверднення та термінів витримки новостворений чистий геополімер є міцнішим, ніж звичайний портландцемент.

– За усередненими значеннями всіх отриманих результатів було встановлено, що властивості зразків мають тенденцію до подальшого покращення зі збільшенням концентрації добавок і часу тверднення.

– Результати дослідження водопоглинання показали, що чистий геополімер має кращі характеристики порівняно з цементом.

– Випробування на герметичність із використанням суспензії чистого геополімеру та суспензії цементу класу G показали, що на початковому етапі циклу випробувань геополімер мав кращі характеристики, ніж цемент. Зі збільшенням кількості циклів швидкість поглинання рідини цементом

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
						81
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

поступово зростала, тоді як для геополімеру вона лінійно зменшувалася; при цьому в обох випадках витікання не спостерігалось. За результатами візуального огляду структура геополімеру виглядала дуже щільною. Виходячи з цього, автор вважає, що експлуатаційні характеристики геополімеру можуть ще більше покращуватися зі збільшенням кількості циклів випробувань та рекомендує проведення додаткових досліджень.

– Незважаючи на повільніший початок тверднення геополімерної суспензії порівняно з цементною, результати показали зростання зсувної міцності та зниження граничного напруження текучості за Кассоном. Це свідчить про те, що геополімерна суспензія є міцнішим і довговічнішим цементувальним матеріалом порівняно з цементом класу G.

– Без необхідності руйнування зразків було розроблено практичну модель прогнозування UCS на основі швидкості поширення хвиль. Ефективність цієї моделі підтверджується коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,7067$, що свідчить про достатньо добру здатність моделі відтворювати тенденції зміни UCS. Автор зазначає, що для створення більш надійної та універсальної моделі необхідно залучити більшу кількість експериментальних даних. Водночас розроблена модель продемонструвала адекватне прогнозування для геополімерів і усунула недооцінку, притаманну моделям, розробленим для гірських порід і цементів.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		82

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Well integrity in drilling and well operations NORSE STANDARD D-010 Rev. 3, August 2004.
2. Sjur Sato Fimreite, 'Experimental studies: Formulation of a new geopolymer and investigation of effects of nanoparticles' M.S. thesis, Department of Energy and Petroleum Engineering (IEP), University of Stavanger, Stavanger, Norway, 2020.
3. Ngoc Lan Mai a , Nguyen-Hieu Hoang b , Ha T. Do a, Monika Pilz b, Thuat T. Trinh c, "Elastic and thermodynamic properties of the major clinker phases of Portland cement: Insights from first principles calculations". ELSEVIER, February 2021.
4. Wikipedia, Portland Cement, Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Portland_cement.
5. The constructor (Building ideas), "Geopolymer concrete: Properties, Composition and Applications".
6. Hemn Unis Ahmed, Azad.A. Mohammed, Serwan Rafiq, Ahmed S. Mohammed, Amir Mosavi, And Hamah Sor and, Shaker M. A. Qaidi, "compressive strength of sustainable Geopolymer concrete composites: A state-of-the-art review", MDPI JOURNALS Vol 13, December 2021.
7. Dimas, D, Giannopoulou, I, and Panias, D, Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in polymerization technology, Journal of material science, Volume 44, July 2009.
8. Peiliand Cong, Yaqian Cheng, "Advance sin geopolymer materials: A comprehensive review," Journal of traffic and transportation Engineering, Volume 8, June 2021.
9. Jadambaa Temuujin, Enkhtuul Surenjav, Claus Henning Ruescher, Jan Vahlbruch, "Processing and uses of fly ash addressing radioactivity (critical review)", Elsevier; Chemosphere, Volume 216, February 2019, pg 866-882.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		83

10. Silica Powder, properties and benefits, Available from <https://www.bm.com.sa/2020/02/11/silica-powder-properties-and-benefits/>.

11. Mo Alkaysi, Sherif El-Tawil, Zhichao Liu, Will Hansen, “*Effects of silica powder and cement type on durability of ultra-high-performance concrete (UHPC)*”, Elsevier; Cement and concrete composites, Volume 66, February 2016.

12. Muhammad I. M. Rjoub, “*Effect of silica powder on the bond between building stone and pumice concrete*”, Civil Engineering journal, Available from; www.CivilJournal.org, volume 7, February 2021.

13. Srinivasa Reddy, Karnati Vamsi Krishna, M V Seshagiri Rao, Shrihari S, “*Effect of molarity of sodium hydroxide and molar ratio of alkaline activator solution on the strength development of geopolymer concrete*”, E3S Web of conferences 309, 2021.

14. Ganesan C., Ramesh Babu, and PL Meyappan, “*Influence of Alkaline activator ratio on compressive strength of GGBS based geopolymer concrete*”, IOP conference series: Materials science and Engineering, 2019.

15. Sathish Kumar, N Ganesan, P V Indira, “*Effect of molarity of sodium hydroxide and curing method on the compressive strength of ternary blend geopolymer concrete*”, IOP Conference Series; Earth and environmental science, August 2011.

16. George Mattew and Binu M. Isaac//*Effect of molarity of sodiumhydroxide on the aluminosilicate content in laterite aggregate of laterised geopolymer concrete*// Journal of building engineering, Vol. 32, November 2020.

17. Minhao Dong, Mohamed Elchalakani, Ali Karrech, “*Development of high strength one-part geopolymer mortar using sodium metasilicate*”, Construction and Building Materials, Volume 10, March 2020.

18. Bashar S. Mohammed, Sani Haruna, M.M.A. Wahab, M.S. Liew, and Abdulrahman Haruna, “*Mechanical and microstructural properties of high calcium fly ash one-part geopolymer cement made with granular activator*”. Elsevier, Heliyon, Volume 5, Issue 9, September 2019.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		84

19. Liew Y. M., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri, Binhussain M., Luqman M., Khairul Nizar, Ruzaidi C. Y., “*Influence of solids-liquid activator ratios on kaolin cement powder*”, international conference on physics and technology, 2011.

20. Hardjito D, Wallah SE, Sumajouw DMJ, Rangan BV. “*Factors influencing the compressive strength of fly-ash based geopolymer concrete*”. *Civ Eng Dimens.* 2004.

21. Shankar HS, Khadiranaikar RB. “*Performance of geopolymer concrete under severe environmental condition*”s, International Journal of Civil and Structural Engineering, 2012, Vol 3.

22. Yasir S, Iftekar G. “*Study of properties of Fly ash based geopolymer concrete*”, International Journal of Engineering, 2015.

23. Chakradhara R. Meesala, Nikhil K. Verma, Shailendra Kumar, “*Critical review on fly ash based geopolymer concrete*”, November 2019.

24. Benny Joseph, George Mattew, “*Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete*”, 2020.

25. Palomo A., M. W. Grutzeck, M. T. Blanco, “*Alkali- activated fly ashes: A cement for the future, Elsevier*”, Cement and concrete research, Volume 29, August 1999.

26. Prinya Chindaprasirt, Tanakorn Phoo-ngernkham, Sakonwan Hanjitsuwan, Suksun Horpibulsuk, Anurat Poowancum, Borwonrak Injorhor, “*Effect of calcium-rich compounds on the setting time and strength development of alkali-activated fly ash cured at ambient temperature*”, Elsevier; case studies in construction materials, Volume 9, December 2018.

27. Nath Pradip, Sarker Prabir Kumar, “*Flexural strength, and elastic modulus of ambient-cured blended low-calcium fly ash geopolymer concret*”e, Web of Science; construction and building materials, Volume 130, January 2017.

28. Singh,B, Rahman, MR, Paswan, R, Bhattacharyya, SK, “*Effect of activator concentration on the strength, ITZ and drying shrinkage of fly ash/slag*

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		85

geopolymer concrete.” Web of science; construction and building materials, August 2016.

29. Hardjito Djwantoro, Rangan B. Vijaya, “*Development, and properties of low calcium fly ash-based geopolymer concrete*”.

30. Olivia Monita, Nikraz Hamid, “*strength and water permeability of fly ash geopolymer concrete*”, Journal of engineering and applied sciences.

31. Steenie Edward Wallah, “*Drying shrinkage of heat-cured fly ash based geopolymer concrete*”, Journal of Modern applied science, Vol 3, December 2009.

32. Wallh Steenie, Rangan Vijaya, “*Low calcium fly ash based geopolymer concrete: long term properties, espace-curtin’s institutional repository*”.

33. Sukmak Patimapon, De Silva Pre, Horpibulsuk Suksun, Chindaprasirt Prinya, “*Sulfate resistance of clay portland cement and High calcium fly ash geopolymer*”, Journals of materials in civil engineering, Volume 27, May 2015.

34. Sanni Shankar, Khadiranaikar R. B., “*Performance of geopolymer concrete under severe environmental conditions*”, international journal of civil and structural engineering, Volume 3, 2012.

35. Baharev T.,” *Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions*”, Web of science- cement and concrete research, Volume 35, June 2005.

36. Ali Nazari, Jay G. Sanjayan, 2014 “*Hybrid effects of alumina and silica nanoparticles on water absorption of geopolymers: Application of Taguchi approach*”, Centre for Sustainable Infrastructure, Faculty of Science, Engineering and Technology, Swinburne University of Technology, Victoria 3122, Australia, October 2014.

37. N.B. Singh, S.K. Saxena, and Mukesh Kumar, “*Effect of nanomaterials on the properties of geopolymer mortars and concrete*”. Elsevier, Materials Today: Proceedings, Volume 5, Issue 3, Part 1, 2018.

38. Tanakorn Phoo-ngernkham, Prinya Chindaprasirt, Vanchai Sata, Sakonwan Hanjitsuwan, and Shigemitsu Hatanaka, “*The effect of adding nano-SiO₂*

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		86

and nano- Al_2O_3 on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature”, *Materials, and Design*, Volume 229, September 2013.

39. Mehmet Kaya, “The effect of micro- SiO_2 and micro- Al_2O_3 additive on the strength properties of ceramic powder-based geopolymer paste, *journal of material cycles and waste management*,” November 2021.

40. Tao Wang, Xiangqian Fan, Changsheng Gao, Chiyu Qu, Jueding Liu and Guanghui Yu, “The influence of Fiber on the mechanical properties of geopolymer concrete; A Review.” February 2023.

41. Dong Zhang, Kang Hai Tan, Aravind Dasari, Yiwei Weng, “Effect of natural fibers on thermal spalling resistance of ultra-high-performance concrete, cement and concrete composites”, Volume 109, May 2020.

42. Marzena Kurpinska, Magdalena Pawelska- Mazur, Yining Gu and Filip Kurpinska, ‘The impact of natural Fibers’ characteristics on mechanical properties of cement composites.’”

43. Manvendra Verma, “Sodium hydroxide effect on the mechanical properties of flyash-slag based geopolymer concrete”, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/suco.202000068>.

44. “Aluminum Oxide Al_2O_3 Nanopowder / Nanoparticles (Al_2O_3 , 100% alpha, 99+%, 80nm).” <https://www.us-nano.com/inc/sdetail/208> (accessed Mar. 17, 2020).

45. ZOLTEK. “What is Carbon Fiber?” Online. Available: <https://zoltek.com/carbon-fiber/what-is-carbon-fiber/> Accessed: Aug. 04, 2022.

46. Erling Fjar, R.M. Holt, A.M. Raaen, and P. Horsrud *Petroleum Related Rock Mechanics*. Elsevier, Volume 53, 2nd edition, Published: January 2008.

47. Nelson, E., & Guillot, D. (2006). *Well Cementing, Second Edition*. Schlumberger.

48. E. B. Nelson and D. Guillot, Eds. *Well Cementing*, 2nd ed. Sugar Land, Texas, USA: Schlumberger, 2006. Online. Available: <https://www.slb.com/resource-library/book/well-cementing>.

										Арк
										87
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата						

MP 1525.00.000.ПЗ

49. P. Horsrud, “*Estimating Mechanical Properties of Shale from Empirical Correlations*,” *SPE Drilling & Completion*, vol. 16, no. 02, pp. 68–73, Jun. 2001, Paper SPE-56017-PA, doi: 10.2118/56017-PA. Online. Available: <https://onepetro.org/DC/article/16/02/68/75206/Estimating-Mechanical-Properties-of-Shale-From> Accessed: Jul. 12, 2022.

50. H. Nerhus, “*Effect of nanoparticles and elastomers on the mechanical and elastic properties of G-class Portland cement: Experimental and Modelling studies.*,” M.S. thesis, Department of Energy and Petroleum Engineering (IEP), University of Stavanger, Stavanger, Norway, 2020. Online. Available: <https://uis.brage.unit.no/uis-xmlui/handle/11250/2685503> Accessed: Jul. 12, 2022.

51. Sjur Sato Fimreite, ‘*Experimental studies: Formulation of a new geopolymer and investigation of effects of nanoparticles*’ M.S. thesis, Department of Energy and Petroleum Engineering (IEP), University of Stavanger, Stavanger, Norway, 2020.

52. Sigma-Aldrich. *Sodium hydroxide*. Accessed: 28.06.2020; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/221465?lang=en®ion=>.

53. V.K., Gomti Nagar, Lucknow, India. “*Chemical Composition of Fly Ash.*” 2014, Concrete-Techgroup, Accessed: 03.06.2020; Available from: <http://concretebasics.org/articles/chemical-composition-fly-ash-concrete/>.

					MP 1525.00.000.ПЗ	Арк
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		88