

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

*Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису*

**СУМАРЮК ОЛЕКСАНДР ВАСИЛЬОВИЧ**

УДК 539.261; 666.9-16

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ВИСОКОМІЦНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ  
КРЕМНЕЗЕМИСТИХ І АЛЮМОСИЛКАТНИХ  
МОДИФІКАТОРІВ ТА МЕТОДИ  
ЇХ ДІАГНОСТИКИ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



О.В. Сумарюк

Науковий керівник

**ФОДЧУК ІГОР МИХАЙЛОВИЧ**

доктор фізико-математичних наук, професор

Чернівці – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Сумарюк О.В. Високоміцні композити на основі кремнеземистих і алюмосилікатних модифікаторів та методи їх діагностики.** – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, 2021.

У дисертації викладено результати дослідження композитів, які були направлено модифіковані добавками на основі кремнеземистих та алюмосилікатних сполук. Проведено порівняльний мікроаналіз та елементний аналіз різних областей зламів композитів різної структурної міцності та щільності з використанням методів *X*-променевої дифракції та енергодисперсійної *X*-променевої спектроскопії.

Перший розділ дисертації присвячений огляду літератури, проведено аналіз публікацій результатів досліджень перспективних складів високоміцних композитів, отриманих при введенні різних модифікаторів та рецептур. Визначено основні принципи отримання високофункціональних композитів нової генерації.

У другому розділі наведено характеристики вихідних матеріалів, описано основні методики досліджень, які були використані в роботі. В результаті отриманих даних літературного аналізу було визначено основні принципи отримання високоміцних композитів нової генерації. Визначення, якісний і кількісний склад клінкерних мінералів цементу визначалося за методом внутрішнього стандарту з використанням дифрактометра *PANalytical Philips X'Pert PRO*. Було визначено міцність цементу, ефективний вміст дрібнодисперсних модифікаторів та розроблено рецептуру високоміцної суміші.

В третьому розділі проведено порівняльний мікроаналіз та елементний

аналіз різних областей зламів бетонних композитів, визначено основний склад продуктів гідратації з використанням методів *X*-променевої дифракції та енергодисперсійної *X*-променевої спектроскопії. Досліджено вплив ультрадисперсних модифікаторів на процеси структуроутворення цементного каменю. Проаналізовано характер розкриття тріщин та фазовий склад поверхні зламу в процесі руйнування композитів різної рецептури.

Комплекс модифікаторів на основі мікрокремнезему і метакаоліну в цементній матриці створюють умови для перетворення нестабільного і розчинного гідроксиду кальцію в міцний кристалічний гідрат силікату кальцію (CSH). Отже ущільнена модифікована структура бетону і дає збільшення показника міцності рецептури №2.

Дані *X*-променевого і спектрального аналізу свідчать, що в серії зразків міцності 120 МПа (рецептура №2) в процесі гідратації клінкерних мінералів при затвердінні бетону утворюється ряд хімічно активних речовин. Це в першу чергу - гідрат окису кальцію, гідрат силікату кальцію (CSH) і такі структурні моделі гелю як дженніт і тоберморіт.

Характерними продуктами гідратації портландцементу для зразків №2 на дифрактограмі відповідають максимумам інтенсивності, які відповідають сполукам: еттрінгіту ( $\text{Al}_2\text{Ca}_6\text{H}_{66}\text{O}_{49.68}\text{S}_3$  -  $d/n=0,974; 0,563; 0,388; 0,278$  нм); гідросилікатів кальцію ( $\text{Ca}_3\text{H}_2\text{O}_{7.5}\text{Si}_{1.5}$  -  $d/n=0,278, 0,335, 0,181$  нм); дженіту ( $\text{Ca}_9\text{H}_{22}\text{O}_{32}\text{Si}_6$  -  $d/n=1.049; 0,262; 0,278$  нм); тоберморіту ( $\text{Ca}_2\text{H}_3\text{O}_{11}\text{Si}_3$  - товщиною шару 1.1 нм -  $0,308; 0,297; 0,351$  нм).

Важливо, що ці максимуми знаходяться в тих же кутових положеннях, що і максимуми інтенсивності для клінкерних мінералів, зокрема, для аліту ( $\text{C}_3\text{S}$ ) і беліта ( $\text{C}_2\text{S}$ ). Це свідчить про їх визначальну роль у формуванні цементної матриці.

Трикальцієвий алюмінат ( $\text{C}_3\text{A}$ ), взаємодіючи з водою та гіпсом ( $\text{CaSO}_4$ ), утворює нерозчинний гідросульфоалюмінат кальцію ( $3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{CaSO}_4$ -

31H<sub>2</sub>O), який з часом трансформується в гідроалюмінати кальцію різної основності. Це і спостерігається на дифрактограмах. Продуктами протікання пуцоланової реакції в присутності метаксаоліну можуть бути гідроалюмінати кальцію різної основності і змінного складу: C<sub>2</sub>АН<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>АН<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>АН<sub>n</sub>.

Для серії зразків рецептури №1 також характерний склад основних з'єднань гідратації, що і для зразків рецептури №2. Проте, є й деякі відмінності. Зокрема, інтенсивність піків від кальциту значно вище (на ≈15%), що свідчить про їх більш високу концентрацію в фазах гідратації, ніж в бетонних композитах з дрібнодисперсними модифікаторами.

Важливо, що використання цементу з низьким вмістом C<sub>3</sub>S (менше 50%) значно ускладнює отримання високоміцних бетонів, зокрема, при використанні кремнезему і метаксаоліну. Це обумовлено тим, що ефективність застосування таких добавок передбачає наявність в цементуючій системі надлишкового портландиту, тоді як система з низьким вмістом C<sub>3</sub>S характеризується зниженим вмістом гідроксиду кальцію Ca(OH)<sub>2</sub>.

Для більш повного уявлення про формування фаз гідратації в композитах високої міцності та впливу ультрадисперсних модифікаторів досліджено мікроструктуру поверхні зламів і їх фазовий склад за допомогою скануючої електронної мікроскопії і енергодисперсійної X-променевої спектроскопії. Перелік елементів та їх процентний вміст вказують на наявність в бетонній матриці рецептури №1 переважної більшості кальциту CaCO<sub>3</sub> та Ca(OH)<sub>2</sub>. При наявності вологи в результаті реакції кальцій оксиду з вуглекислим газом атмосфери, як правило, утворюється шарувата структура з малою адгезією і когезією до цементного каменю. За даними ЕДХ-аналізу злам бетонного композиту рецептури №1 переважно проходить по областях, де є високі концентрації кальциту. Чим вища дисперсність фазових складових кальциту, тим вища концентрація в них атомів алюмінію і нижче - кремнію, що і є імовірною причиною зниження міцності композиту на мікрорівні. Структура композиту

рецептури №2 відрізняється великою кількістю фаз гідросилікатів та алюмініатів і їх неоднорідністю. У структурі композиту рецептури №2 переважають фази низькоосновних з  $\text{CaO/SiO}_2$  ( $\approx 1,8$ ) і високоосновних з  $\text{CaO/SiO}_2$  ( $\approx 2,6$ ) гідросилікатів кальцію, а також непрореаговані частинки мікрокремнезему. Ймовірно, значно більша міцність на стиск для рецептури №2 пов'язана з більш розвиненою питомою поверхнею пуцоланових частинок, які здатні швидше реагувати з  $\text{Ca(OH)}_2$ , утворюючи при цьому щільну мікроструктуру з переважною кількістю гідросилікатів кальцію. Руйнування бетонних зразків рецептури №2 (під тиском 120 МПа) відбувалося на поверхнях - зламів, на яких переважають фази гідросилікатів кальцію, які є щільнішими і міцнішими структури кальциту та гідроксиду кальцію, які переважають на зламах зразків рецептури №1.

Отже, модифікація бетонного композиту комплексом модифікаторів на основі мікрокремнезему та метакаоліну створюють умови для перетворення нестабільного і розчинного гідроксиду кальцію в міцний кристалічний гідрат силікату кальцію. Ущільнена таким чином структура бетону дає значний приріст показника міцності. Крім цього, при введенні МК в рідку фазу цементного тіста, утворюється гель оксид кремнію, який в подальшому адсорбує вільні іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$  і сприяє формуванню закристиалізованих низькоосновних CSH. При обмежених умовах низькоосновні CSH призводять до збільшення кількості гелевих пор і зниження відкритої пористості.

У четвертому розділі проаналізовано процеси розвитку мікроструктури та гідратації бетонних композитів високої структурної міцності і щільності. Визначено потенційний розвиток міцності бетонних композитів, які були модифіковані комплексом дрібнодисперсних додатків у часовому діапазоні до 365 днів. Проведено порівняльний мікроаналіз та елементний аналіз різних рецептур композитів високої структурної міцності та щільності з використанням методів X-променевої дифракції та X-променевої спектроскопії. Як пра-

вило, на експериментальних розподілах інтенсивності  $I(\theta)$  в області кутів 10-30° спостерігається сильний високочастотний шум та неоднорідний фон, який поступово зменшується при збільшенні кута  $\theta$ . Для його позбавлення використовувалися методи вейвлет-фільтрації. Це дозволило більш точно визначити на  $X$ -променевих дифрактограмах кутові положення основних сполук гідратації модифікованого композиту.

Дані результати показують, що ступінь підвищення міцності зростає із збільшенням віку для бетонних композитів, які були модифіковані додатками на основі мікрокремнезему та метакаоліну, що є ознакою прогресуючої пуцоланової реакції, яка продовжується і протягом року.

**Ключові слова:**  $X$ -променева дифрактометрія, мікрокремнезем, метакаолін, електронно-растрова мікроскопія, цементна матриця, гідросилікати кальцію.

## ABSTRACT

**Sumariuk A.V. High-strength composites based on silica and aluminosilicate modifiers and methods of their diagnosis. – Manuscript.**

The Ph.D. thesis for a scientific degree of the candidate of science (Doctor of Philosophy) on physics and mathematics, field 01.04.07 – solid state physics – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2021.

The dissertation presents the results of the study of composites, which were directed by modified additives based on silica and aluminosilicate compounds. A comparative microanalysis and elemental analysis of different fracture regions of composites of different structural strength and density using the methods of X-ray diffraction and energy-dispersion X-ray spectroscopy.

The first section of the dissertation is devoted to the review of the literature, the analysis of publications of results of researches of perspective structures of high-strength composites received at introduction of various modifiers and compoundings is carried out. The basic principles of obtaining high-performance composites of the

new generation are determined.

The second section presents the characteristics of the source materials, describes the main research methods that were used in the work. As a result of the obtained data of the literature analysis the basic principles of obtaining high-strength composites of the new generation were determined. Determination, qualitative and quantitative composition of clinker minerals of cement was determined by the method of internal standard using a diffractometer PANalytical Philips X'Pert PRO. The strength of cement, the effective content of fine modifiers were determined.

In the third section the comparative microanalysis and elemental analysis of different areas of fractures of concrete composites are carried out, the main composition of hydration products is determined using the methods of X-ray diffraction and energy-dispersion X-ray spectroscopy. The influence of ultra-disperse modifiers on the processes of cement stone structure formation has been studied. The nature of crack opening and the phase composition of the fracture surface in the process of destruction of composites of different formulation are analyzed.

The complex of modifiers based on microsilica and metakaolin in the cement matrix create conditions for the conversion of unstable and soluble calcium hydroxide into a strong crystalline hydrate of calcium silicate (CSH). Thus, the modified structure of the concrete is compacted and gives an increase in the strength of the formulation №2.

The data of X-ray and spectral analysis show that in a series of samples of strength of 120 MPa (formulation №2) in the process of hydration of clinker minerals during the hardening of concrete a number of chemically active substances is formed. These are primarily calcium oxide hydrate, calcium silicate hydrate (CSH) and structural gel models such as genite and tobermorite.

Typical hydration products of Portland cement for samples №2 on the diffraction pattern correspond to the maximum intensities corresponding to the compounds: ettringite ( $\text{Al}_2\text{Ca}_6\text{H}_{66}\text{O}_{49.68}\text{S}_3$  -  $d/n=0,974; 0,563; 0,388; 0,278$  nm); calcium hydrosilicates ( $\text{Ca}_3\text{H}_2\text{O}_{7.5}$   $\text{Si}_{1.5}$  -  $d/n=0,278, 0,335, 0,181$  nm); genite

( $\text{Ca}_9\text{H}_{22}\text{O}_{32}\text{Si}_6$  -  $d/n=1,049; 0,262; 0,278$  nm); tobermorite ( $\text{Ca}_2\text{H}_3\text{O}_{11}\text{Si}_3$  - layer thickness  $1,1$  nm –  $0,308; 0,297; 0,351$  nm). Importantly, these maxima are in the same angular positions as the intensity maxima for clinker minerals, in particular for alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ) and belite ( $\text{C}_2\text{S}$ ).

This indicates their decisive role in the formation of the cement matrix. Tricalcium aluminate ( $\text{C}_3\text{A}$ ), interacting with water and gypsum ( $\text{CaSO}_4$ ), forms insoluble calcium hydrosulfoaluminate ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ), which over time is transformed into calcium hydroaluminates of various basicities. This is observed on the diffraction patterns. The products of the pozzolanic reaction in the presence of metakaolin can be calcium hydroaluminates of different basicity and variable composition:  $\text{C}_2\text{AN}_8$ ,  $\text{C}_3\text{AN}_6$ ,  $\text{C}_4\text{AN}_n$ .

For a series of samples of formulation №1 is also characterized by the composition of the main compounds of hydration, as for samples of formulation №2. However, there are some differences. In particular, the intensity of peaks from calcite is much higher (by  $\approx 15\%$ ), which indicates their higher concentration in the hydration phases than in concrete composites with fine modifiers. It is important that the use of cement with a low content of  $\text{C}_3\text{S}$  (less than 50%) significantly complicates the production of high-strength concrete, in particular, when using silica and metakaolin.

This is due to the fact that the effectiveness of such additives implies the presence in the cementing system of excess portlandite, while the system with a low content of  $\text{C}_3\text{S}$  is characterized by a reduced content of calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

For a more complete picture of the formation of hydration phases in composites of high strength and the effect of ultrafine modifiers, the microstructure of the fracture surface and their phase composition were studied by scanning electron microscopy and energy-dispersion x-ray spectroscopy. The list of elements and their percentage indicate the presence in the concrete matrix of the formulation №1 of the vast majority of calcite  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . In the presence of moisture as a result of reaction of calcium oxide with carbon dioxide of the atmosphere, as a rule, the layered structure with small adhesion and cohesion to a cement stone is formed. Ac-



According to EDC analysis, the fracture of the concrete composite formulation №1 mainly takes place in areas where there are high concentrations of calcite. The higher the dispersion of the phase components of calcite, the higher the concentration of aluminum atoms in them and the lower the concentration of silicon atoms, which is the probable reason for the decrease in the strength of the composite at the micro level. The structure of the composite formulation №2 differs in the large number of phases and their heterogeneity.

The structure of the №2 formulation composite is dominated by phases of low-basic calcium hydrosilicates with  $\text{CaO/SiO}_2$  ( $\approx 1.8$ ) and high-basic ones with  $\text{CaO/SiO}_2$  ( $\approx 2.6$ ), as well as unreacted microsilica particles. Probably, much higher compressive strength for the formulation №2 is associated with a more developed specific surface area of pozzolanic particles, which are able to react more quickly with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , forming a dense microstructure with a predominant amount of calcium hydrosilicates. The destruction of concrete specimens of formulation №2 (under a pressure of 120 MPa) occurred on those surfaces - fractures, which are dominated by phases of calcium hydrosilicates, which are denser and stronger than the structure of calcite and calcium hydroxide, which predominate in fractures of specimens of formulation №1.

The destruction of concrete specimens of formulation №2 (under a pressure of 120 MPa) occurred on those surfaces - fractures, which are dominated by phases of calcium hydrosilicates, which are denser and stronger than the structure of calcite and calcium hydroxide, which predominate in fractures of specimens of formulation №1.

Therefore, the modification of the concrete composite with a complex of modifiers based on microsilica and metakaolin create conditions for the conversion of unstable and soluble calcium hydroxide into a strong crystalline hydrate of calcium silicate. The dense structure of concrete in this way gives a significant increase in strength. In addition, when MK is introduced into the liquid phase of the cement paste, a silica gel is formed, which subsequently adsorbs free  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$  ions and promotes the formation of crystallized low-base CSH. Under limited conditions, low-

base CSH leads to an increase in the number of gel pores and a decrease in open porosity. The fourth section analyzes the processes of microstructure development and hydration of concrete composites of high structural strength and density. The potential development of strength of concrete composites, which were modified by a complex of fine additives in the time range up to 365 days, was determined. Comparative microanalysis and elemental analysis of different formulations of composites of high structural strength and density using the methods of X-ray diffraction and X-ray spectroscopy.

As a rule, the experimental distributions of intensity  $I(\theta)$  in the region of angles  $10\text{-}30^\circ$  show strong high-frequency noise and inhomogeneous background, which gradually decreases with increasing angle  $\theta$ . Wavelet filtration techniques were used to get rid of it. This allowed to more accurately determine the X-ray diffraction patterns of the angular positions of the main hydration compounds of the modified composite. These results show that the degree of strength increases with age for concrete composites that have been modified with applications based on microsilica and metakaolin, which is a sign of a progressive pozzolanic reaction, which continues throughout the year.

**Key words:** X-ray diffractometry, microsilica, metakaolin, electron scanning microscopy, cement matrix, calcium hydrosilicates.

#### **Список публікацій основних наукових результатів дисертації**

1. **Сумарюк А.В.** Перспективы получения ультрапрочных бетонных композитов введением полифункциональных наномодификаторов / А.В. Сумарюк, В.Ф. Романкевич, И.М. Фодчук // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2018. – 16, №1.– С. 117-128.
2. **Сумарюк А.В.** Бетонные композиты высокой структурной прочности и плотности, модифицированные комплексом мелкодисперсных добавок на основе нанокремнезема и метакеолина / А.В. Сумарюк, В.Ф. Романкевич, И.М. Фодчук // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2018. –

- 16, №1. – С. 103-117.
3. Влияние микроструктуры изломов бетона на прочность бетонных композитов высокой структурной прочности и плотности / **А.В. Сумарюк**, И.И. Гуцуляк, В.Ф. Романкевич, В.В. Михайлович, Ю.Т. Роман, И.М. Фодчук // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2019. – 17, №4. – Р. 649 – 660.
  4. Influence of Polyfunctional Nanomodifiers on the Microstructure of Concrete Composites of High Strength and Density / **A.V.Sumariuk**, V.F. Romankevych, O.D. Halunka, O.V. Kutsyk, V.V. Polevetsky, S.N. Novikov, I.M. Fodchuk // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020, – Vol. 21, No.1. – P.19-26.
  5. Distribution of local deformations in synthetic diamond crystals from the analysis of the energy spectrum parameters of Kikuchi patterns / I.M. Fodchuk, S.A. Ivakhnenko, V.N. Tkach, S.V. Balovsyak, M.D. Borchka, M.S. Solodkyi, I.I. Gutsulyak, A.R. Kuzmin, **O.V. Sumaryuk** //Journal of Superhard Materials. – 2020, – No.1. – P. 3-13.
  6. **Sumariuk O.V.** X-ray diffraction of concrete composites of high structural strength and density / A.V. Sumariuk, I.M. Fodchuk // Physics and chemistry of solid state. - 2021. – Vol. 22, No.4. – P.29-36.
  7. **Сумарюк О.В.** Можливість одержання високоміцних бетонів / О.В. Сумарюк, В.Ф. Романкевич, І.М. Фодчук Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2015.– Т.3, В.2 – С. 92–95.
  8. **Sumariuk A.V.** Analysis of structure formation of concrete composites of high structural strength and density modified by a complex of finely divided admixtures based on microsilica and metakaolin / **A.V. Sumariuk**, I.M. Fodchuk // SPIE. 2021 (прийнята до друку).
  9. Собко Ю.Т. Аналіз роботи домкратних пристроїв, які використовуються для монтажу структурних покриттів великих розмірів / Ю.Т. Собко, **О.В. Сумарюк** // Науковий вісник Луцького національного технічного універ-

ситету. Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві. – 2015. – Вип.3. – С.66-72.

### Апробація матеріалів дисертації

- Analysis of strycture formation of concrete composites of high structuength and density modified by a complex of highly dispesed admixtures based on mikro-silica end metakaolin / O. Maslyanchuk, **O. Sumariuk**, V. Romankevych, Y. Roman, I. Gutsuliak, V. Mikhailovich // X-TOP 2018–Bari – September 3-7 – 2018 – p.176.
- Calculation of force distribution based on x-ray moire images / I. Fodchuk, **O. Sumariuk**, V. Romankevich, Y. Roman, I. Gutsuliak, V. Mikhailovich // 14th Biennial Conference on High-Resolution X-ray Diffraction and Imaging (XTOP 2018) – Bari, Italy, 3th-7rh September 2018. – P.182.
- Структуроутворення бетонних композитів високої структурної міцності і щільності, модифіковані комплексом дрібнодисперсних добавок на основі мікро кремнезему та мета каоліну / Новіков С.М., **Сумарюк О.В.**, Романкевич В.Ф., Фодчук І.М., Роман Ю.Т., Гуцуляк І.І., Михайлович В.В. // Тези доповідей VIII Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-8), Том 2, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018. – С.465-466..
- Strain analysis of synthetic diamond and diamond films using electron backscatter diffraction / Borchа M., Balovsyak S., Fodchuk I., Garabazhiv Y., **Sumariuk O.**, Tkach V // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка). – С.334.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ</b>	16
<b>ВСТУП</b>	16
<b>РОЗДІЛ 1 ПЕРСПЕКТИВИ ОТРИМАННЯ ВИСОКОМІЦНИХ КОМПОЗИТІВ ВВЕДЕННЯМ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОМОДИФІКАТОРІВ</b>	24
1.1. Ультрависокоміцні композити (УВМК). Методики діагностики.	24
1.1.1. Механізм гідратації портландцементу, формування фазового складу і структури цементного каменю	25
1.1.2. Мікроструктура цементного каменю	29
1.1.3. Мікрокремнезем	34
1.1.4. Метакаолін	37
1.1.5 Пластифікатори	37
1.2. Методи діагностики	38
1.2.1. X-променеий структурний аналіз	38
1.2.2. Дифракційний метод визначення фракційності дрібнодисперсних додатків.	41
1.2.3 Електронна мікроскопія	43
<b>РОЗДІЛ 2. КОМПОЗИТИ ВИСОКОЇ СТРУКТУРНОЇ МІЦНОСТІ І ЩІЛЬНОСТІ, МОДИФІКОВАНІ КОМПЛЕКСОМ ДРІБНО- ДИСПЕРСНИХ ДОБАВОК НА ОСНОВІ МІКРОКРЕМНЕЗЕМУ І МЕТАКАОЛІНУ</b>	46
2.1. Вступ	46
2.2. Характеристика вихідних матеріалів.	47
2.2.1 Цемент	48
2.2.2 Дрібнодисперсні модифікатори	51

	14
2.3. Методи випробувань	58
2.3.1. Електронно-растрова мікроскопія	58
2.3.2. Високороздільна X-променева дифрактометрія	59
2.4. Метод Рітвельда.	62
2.4.1. Основні рівняння метода Рітвельда	63
2.4.2. Способи опису фону	64
2.4.3. Інтерполяція між вибраними точками	65
2.4.4. Аналітична функція з параметрами, що уточнюються.	65
2.4.5. Профільна функція для опису X-променевого максимуму	66
2.4.6. Асиметрія	68
2.4.7. Фактор Лоренца та поляризації	69
2.4.8. Фактор повторюваності	69
2.4.9. Фактори розбіжності / <i>R-factors</i>	70
2.4.10. Похибки	70
2.5. Вейвлет-перетворення	71
2.5.1. Дискретне вейвлет-перетворення	72
2.5.2. Безперервне вейвлет-перетворення	75
2.6. Висновки до другого розділу	77
<b>РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРИ ЗЛАМІВ БЕТОНУ НА МІЦНІСТЬ БЕТОННИХ КОМПОЗИТІВ ВИСОКОЇ СТРУКТУРНОЇ МІЦНОСТІ ТА ЩІЛЬНОСТІ</b>	78
3.1. Вступ	78
3.2. Зразки та методи дослідження	79
3.3. Аналіз мікроструктури композитів різної структурної міцності та щільності	80

	15
3.3. X-променеві дослідження	88
3.4. Енергодисперсійна X-променева спектроскопія	92
3.6. Висновки до третього розділу	98
<b>РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ (ДОВГОВІЧНОСТІ) ТА СТАРІННЯ ВИСОКОМІЦНИХ БЕТОНІВ З КОМПЛЕКСНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ НОВОЇ ГЕНЕРАЦІЇ</b>	100
4.1. Вступ	100
4.2. Зразки та методи дослідження	101
4.3. Спектральний аналіз високоміцних композитів	102
4.4. X-променевий аналіз композиту на 365 день гідратації	104
4.6. Висновки до четвертого розділу	115
<b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ</b>	116
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	118
<b>Додаток 1. Публікації за темою дисертації</b>	131
<b>Додаток 2 свідцтво про відповідність системи вимірювань вимогам ДСТУ</b>	134
<b>Додаток 3 Протокол випробування</b>	135

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

CSH – гідросилікати кальцію,

МК – мікрокремнезем,

МТК – метакаолін,

C<sub>2</sub>S – аліт,

C<sub>3</sub>S – беліт,

C<sub>3</sub>A – трьохкальцієвий алюмінат,

C<sub>4</sub>AF – чотирьохкальцієвий алюмоферит,

ГАСК – гідроалюмінати силікату кальцію,

СН – портландит,

*EDX* - енергодисперсійної *X*-променевої спектроскопії,

УВМК - ультрависокоміцні композити,

В/Ц – водоцементне відношення.



## ВСТУП

**Актуальність теми.** Ультрависокоміцні композити (УВМК), одне з останніх досягнень в області технології, які характеризуються міцністю на стиск понад 150 МПа, стійкістю до агресивного середовища та до радіаційного випромінювання. В умовах виготовлення конструктивно складних споруд та реалізації концепцій висотної забудови використання композитів нового покоління з міцністю, яка перевищує міцність звичайного бетону більш ніж в 5 разів є доцільним для будівництва. Однак, інформація про практичне використання таких матеріалів в Україні відсутня, хоча існують літературні джерела, які засвідчують отримання композитів надвисокої міцності в лабораторних умовах. Водночас, існує проблематика практичного впровадження їх у вітчизняне виробництво через технологічну складність їх отримання, нестабільність хімічного складу реакційнопридатних сполук та недостатнє встановлення фундаментальних закономірностей розробки та контролю якісного і кількісного складу продуктів гідратації та їх вплив на фізико-механічні властивості таких композитів.

Розробка рецептури високоміцних бетонів, як правило, ґрунтується на направленому модифікуванні фазового складу дрібнодисперсними наповнювачами. Серед технологічних наповнювачів, які проявляють високу хімічну активність з цементами, особлива увага приділяється аморфному конденсованому мікрокремнезему (МК) з розміром мікросфер в межах 100-300 нм. Наявність МК сприяє прискоренню гідратації алітової і белітової фази цементу і оптимізує щільність упаковки зерен. Це призводить до більш високої щільності цементної матриці, а також генерації великої кількості силікату кальцію-гідрату (C-S-H).

Ефективним модифікатором також є метакаолін - продукт дегідратації каолінової глини (природного гідроалюмосилікату), який ущільнює мікроструктуру бетонної матриці при твердінні гідратних новоутворень. Інша його якість - пуцоланова активність, яка носить змішаний алюмінатно-

кремнеземний характер. За даними, в системі взаємодії "оксидів алюмінію, кальцію і води" " $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-H}_2\text{O}$ " на ранній стадії можливе виникнення гелю гідрату глинозему  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , який в подальшому, в залежності від водневого показника середовища та інших факторів, кристалізується у високоосновні гідроалюмінати кальцію  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , гідрогранати, гідрогеленіт  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  і низькоосновні гідросилікати кальцію  $\text{CSH-I}$ .

Нові підходи до хімічного модифікування цементної матриці ставлять задачі обґрунтування причинно-наслідкових зв'язків процесів структуроутворення та контролю якості вихідного матеріалу, що є необхідною умовою для отримання високоміцних бетонів.

Впровадження комплексу  $X$ -променевих, кореляційно-оптичних, електроннорастрових методів діагностики стану полікристалічних матеріалів, а також встановлення особливостей фазових перетворень на мікроструктурному рівні, є актуальним завданням на сьогодні. Саме тому розробка способів зменшення дефектності структури та обмеження деформативних властивостей високоміцних композитів стає важливою задачею як для дослідницької, так і для інженерної практики.

В наш час проводяться активні експериментальні дослідження з визначення фізико-механічних характеристик високоміцних бетонів. Проте актуальною є проблема натурної апробації та дослідження їх застосування в будівельній промисловості. Це вимагає детального аналізу та створення моделей фізико-хімічних процесів розвитку мікроструктури в залежності від змін у фазовому складі цементного композиту.

На сьогодні вже реалізовані пілотні проекти використання УВМК в конструкціях, які показують перспективність застосування надвисокоміцних композитів у спеціальному будівництві. До таких конструкцій відносять фундаменти електростанцій, споруд гідроенергетики, опорні конструкції мостів та конструкцій які працюють на екстремальний стиск та в умовах агресивного середовища.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.**

Результати представлені у дисертаційній роботі, виконано відповідно до програм наукової тематики кафедр: будівництва, інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, зокрема:

- "Дослідження фізико-хімічних нанопроцесів структурної релаксації та старіння високоміцних бетонів з комплексними модифікаторами нової генерації та методів їх діагностики " (№ державної реєстрації №0112U002342, 2017-2019 рр.).
- "Нові підходи у розвитку структурно-чутливої X-променевої спектроскопії та дифрактометрії складних кристалічних сполук, тонкошарових та нанорозмірних шаруватих систем" (№ державної реєстрації 0119U100731, 2019-2021 рр.).
- "Особливості X-променевої діагностики наноструктурної релаксації і дефектоутворення в складних за кристалічною будовою гетеросистемах, тонких плівках та нанокompозитах" (№ державної реєстрації 0121U112391, 2021-2023 рр.).

**Метою дисертаційної роботи** є розробка та реалізація методів отримання композитів високої міцності (понад 120 МПа) та щільності на основі дрібнодисперсних алюмосилікатних та кремнеземистих додатків. Експериментальні випробовування та теоретичний аналіз принципів прогнозованого формування систем надвисокої міцності; розробка моделей фізико-хімічних процесів розвитку мікроструктури в залежності від змін у фазовому складі цементного композиту та пошук методів їх діагностики.

**Для досягнення поставленої мети було визначено наступні завдання:**

1. Літературний аналіз перспективних складів ультрависокоміцних бетонних композитів, одержаних при уведенні різних наномодифікаторів і рецептур. Шляхи одержання бетонних композитів надвисокої міцності та щільності.

2. Виявити особливості впливу дрібнодисперсних наповнювачів як окремо, так і в комплексі з іншими добавками на процеси гідратації цементу та формування фазового складу.

3. Провести порівняльний мікроаналіз й елементний аналіз у різних областях зламів бетонних композитів різної структурної міцності та щільності з використанням методів *X*-променевої дифракції й енергодисперсійної *X*-променевої спектроскопії (ЕДХ).

4. Проаналізувати характер розкриття тріщин і фазовий склад поверхні зламу в процесі їх руйнування.

5. Визначити кількісний та якісний склад продуктів гідратації методами спектрального аналізу й електронно-растрової мікроскопії.

6. Розробити рецептури композиту високої структурної міцності і щільності.

7. Визначити потенціал набору міцності та фазовий склад продуктів гідратації бетонного композиту в часовому діапазоні витримки від 28 діб до понад 365 діб.

**Об'єкт дослідження** – композити різної структурної міцності, а також щільності на основі модифікаторів кремнезему та метакаоліну.

**Предмет досліджень:** фізико-хімічні процеси та моделі структуроутворення цементної матриці, модифікованої комплексом додатків на основі кремнезему (МК) та метакаоліну (МТК); закономірності кристалізації гідросилікатів кальцію.

**Методи дослідження:** високороздільні методи *X*-променевої дифрактометрії (дифрактометр *PANalytical Philips X'Pert PRO*), енергодисперсійна *X*-променева спектроскопія (скануючий електронний мікроскоп *Hitachi SU70*), растрова електронна мікроскопія (електронний мікроскоп *Zeiss EVO 50 XVP*).

Експериментальні *X*-променеві дифрактограми оброблялися та аналізувалися за методом Рітвельда із використанням програмного забезпечення *Match3*.

Визначення механічних властивостей здійснювалось за допомогою гідравлічного пресу *TMC-3224*.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що *вперше*:

1. Розроблено нові підходи модифікування властивостей бетонної суміші та створення цементних композитів високої щільності та міцності на стиск (понад 120 МПа)

2. Виявлено, що додавання 10% мікрокремнезему в комплексі з 5% метакаоліну та 5% полікарбосилатного ефіру від маси цементу, створюють умови для перетворення нестабільного і розчинного гідроксиду кальцію в міцний кристалічний гідрат силікату кальцію. Щільна в такому вигляді структура композиту дає приріст показника міцності понад 80%.

3. Встановлено, що модифікування цементної матриці комплексом дрібнодисперсних добавок на основі метакаоліну та мікрокремнезему при їх певному співвідношенні призводить переважно до формування низькоосновних гідросилікатів кальцію та таких структурних моделей C-S-H, як дженіту та тоберморіту, які мають шарувату структуру і є по суті наноматеріалами. Ці фази утворилися з компонентів  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і активного кремнезему за співвідношення  $\text{Ca}/\text{Si} - 1.1-1.2$ .

4. Показано, що наявність сполук, які включають Al та Fe на пізніх етапах гідратації, є ознакою утворення вторинних фаз гідроалюмінатів та гідроферитів кальцію. Підвищення міцності на 36% пояснюється оптимальним використанням вільного гідроксиду кальцію та аморфного діоксиду кремнію. Це є ознакою прогресуючої алюмо-силікатної пуцоланової реакції в цементній матриці також протягом одного року гідратації.

**Практичне значення отриманих результатів.**

Запропоновано технологічні основи та одержано експериментальні дані рецептур високоміцних композитів, які можуть бути використані для влаштування відповідальних конструкцій. Апробовано рецептуру високоміцної бетонної суміші, модифікованої комплексом дрібнодисперсних додатків на основі мікрокремнезему та метакаоліну (подано заявку на корисну модель

№и202105002).

Розроблено нову конструкцію гвинтової залізобетонної палі, яка виготовляється на основі розробленої рецептури композиту (подано заявку на корисну модель № и 202104999).

В рамках освітньо-наукових проектів та дисертаційного дослідження була створена та атестована лабораторія діагностики будівельних матеріалів, на базі якої проводилися випробування фізико-механічних властивостей матеріалів.

Результати, отримані у дисертації, можуть бути використані у навчальному процесі, зокрема у таких спецкурсах: "Діагностика будівельних матеріалів і конструкцій", "Будівельна фізика" та доповнення циклу лабораторних робіт з визначення фізико-механічного стану будівельних матеріалів.

**Обґрунтованість і достовірність результатів.** Викладені в дисертаційній роботі завдання, наукова новизна та висновки обґрунтовані з точки зору хімії цементів та фізики твердого тіла, а численні серії випробувань їх підтверджують. Дослідження проведені в атестованих лабораторіях діагностики будівельних матеріалів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, товариства з обмеженою відповідальністю "Чернівецький домобудівний комбінат", в центрах колективного користування Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова (Київ), державному університеті імені Штефана чел Маре (м.Сучава, Румунія), Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля (Київ), Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника.(Івано-Франківськ).

**Особистий внесок здобувача** Основні наукові результати та висновки, що представляють суть дисертації, отримано та сформульовано автором особисто. У роботах [1\*-3\*,5\*-6\*] брав участь у розробці рецептур та отриманні високоміцних композитів, вимірах фізико-механічних характеристик композитів, аналізі електронно-растрових зображень, X-спектральних та X- флуоресцентних даних. У роботах [4\*,7\*-9\*] здійснював моделювання X- променевих

дифрактограм за допомогою програмного комплексу *Match3* та співставлення з експериментальними. У роботі [10\*-11\*] здійснено патентний пошук та сформульовано формулу винаходу високоміцної бетонної суміші та конструкції залізобетонної гвинтової палі. Результати дисертації доповідались і обговорювались на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях [12\*-16\*].

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень, викладені в дисертації, доповідались і обговорювались на:

- 14<sup>th</sup> Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging X-TOP 2018– Bari, Italy, 3th-7th September 2018.
- VIII Українська наукова конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-8), Том 2, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018.
- XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems Ivano-Frankivsk – May, 20-25, 2019
- XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка) Травень, 20-25, 2019.

**Публікації.** У дисертації узагальнено наукові результати, опубліковані у 16 працях, з них – 9 статей у міжнародних та вітчизняних фахових виданнях [1\*-9\*], 2 патенти на корисну модель [10\*,11\*], 5 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях [12\*-16\*].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури та додатків. Загальний обсяг роботи – 135 сторінок машинописного тексту, містить 23 таблиці та 50 рисунків. Список цитованої літератури складає 120 найменувань.

## РОЗДІЛ 1.

### ПЕРСПЕКТИВИ ОТРИМАННЯ ВИСОКОМІЦНИХ КОМПОЗИТІВ ВВЕДЕННЯМ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОМОДИФІКАТОРІВ

#### 1.1. Ультрависокоміцні композити (УВМК). Методики діагностики

Ультрависокоміцні композити – це матеріали високої структурної міцності та щільності. Виготовлені у вигляді спеціального дисперсного продукту з межею міцності при стисненні від 150 Н/мм<sup>2</sup>. Межа міцності при розтягу УВМК зі сталевими волокнами може становити до 15 Н/мм<sup>2</sup>, межа міцності на згин до 50 Н/мм<sup>2</sup>. УВМК є високотехнологічним матеріалом, який дозволяє створювати досить довговічні і стійкі до корозії конструкції з бетону [1].

Формування структури ультрависокоміцного композиту відбувається під час фізико-хімічних реакцій, які супроводжуються зв'язуванням вільної води з клінкерними мінералами цементу, утворенням насиченого розчину кристалогідратів та їх подальшою кристалізацією. Зважаючи на складність і недостатню вивченість зазначених фізико-хімічних процесів існує різне теоретичне тлумачення про їх характер і послідовність. Перша робота над розробкою ультрависокоміцного композиту почалася в сімдесятих роках у Сполучених Штатах Америки [2]. Високоміцний бетон вперше був використаний в 1997 році в розширенні (добудові – реконструкції) атомної електростанції Каттеном у Франції [3].

Впровадження литих цементних сумішей високої однорідності, життєздатності та високоміцних композитів на їхній основі неможливе без використання поліфункціональних модифікаторів (ПФМ), найефективнішими з яких є комплекси на основі суперпластифікаторів (СП) та високодисперсних добавок типу мікрокремнезем та метакаолін [4]. Водночас, за вивчення перебігу фізико-хімічних процесів, які відбуваються в УВМК при введенні суперпластифікаторів необхідні комплексні дослідження механізмів та динаміки структурних змін. Таку можливість надають методи високороздільної X-променевої



дифрактометрії, атомно-силової мікроскопії та методу мас-спектроскопії вторинних іонів [5]. Зокрема, в роботі [6,7,8] розроблена досить ефективна методика визначення за допомогою оптично-кореляційного методу гранулометричного складу наноматеріалів. Також перспективним є комплексне використання методів X-променевої, кореляційно-оптичної і атомно-силової мікроскопії як методів контролю за фізико-хімічними процесами наноструктурної релаксації полікристалів [9]. Зумовлено це тим, що досі нез'ясованими залишаються ціла низка фізичних проблем щодо структурних характеристик досліджуваних кристалів із значною кількістю неконтрольованих домішок і їх роль у формуванні структури ультрависокоміцного бетону. Завадою широкому використанню таких бетонів в об'ємному будівництві є висока вартість та нестабільність хімічного складу наповнювачів українського виробництва в бетонній суміші. Водночас, впровадження таких сумішей у конструкційних елементах спеціального будівництва, підсиленні існуючих бетонних конструкцій, які працюють в умовах екстремального стиску та агресивного середовища мають широкі перспективи не тільки в Україні.

### **1.1.1. Механізм гідратації портландцементу, формування фазового складу і структури цементного каменю**

У хімії цементу термін „гідратація" означає всі ті зміни, які відбуваються, коли безводний цемент або одна зі складових його фаз контактує з водою. Хімічні реакції, що при цьому відбуваються, зазвичай складніші, ніж прості перетворення безводних сполук у відповідні гідрати. Суміш цементу з водою в таких пропорціях, при яких відбувається усадка і твердіння називають пастою, причому цей термін використовують у широкому сенсі, включаючи сюди і затверділий матеріал. Тужавіння цементної пасти - це втрата пластичності без значного розвитку міцності на стиск; воно, як правило, відбувається протягом кількох годин. Твердіння - це значний розвиток міцності на стиск, що є зазвичай більш повільним процесом [10].

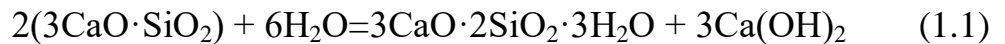
Так як портландцемент - відносно складна суміш, то багато досліджень,

які мають на меті з'ясування хімії гідратації цементу, проводяться з його фазами. Основними з яких є аліт ( $C_3S=3CaO \cdot SiO_2$ ), беліт ( $C_2S=2CaO \cdot SiO_2$ ), трикальцієвий алюмінат ( $C_3A=3CaOAl_2O_3$ ), чотирикальцієвий алюмоферит ( $C_4AF=4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$ ). При заданому розподілі частинок за розміром та водоцементного відношення трикальцієвий силікат або аліт ( $C_3S$ ) схоплюється і твердне так само, як типовий портландцемент. За допомогою X-променевої дифракції та інших методів можна показати, що близько 70%  $C_3S$  зазвичай вступає в реакцію за 28 діб і фактично весь матеріал – за 1 рік, і що основними продуктами реакції є гідроксид кальцію (CH) та майже аморфний гідрат силікату кальцію (CSH-II), що має властивості твердого гелю. Беліт ( $C_2S$ ) поводить себе аналогічним чином, але утворюється значно менше CH, а перебіг реакції гідратації значно повільніший, близько 30% зазвичай вступає в реакцію за 28 діб і 90% протягом року.

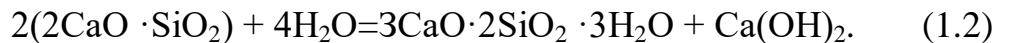
Взагальному механізм гідратації фаз портландцементного клінкеру можна поділити на п'ять стадій. Початкова стадія включає змочування, яке супроводжується різким стрибком тепловиділення. При контакті цементу з водою, частинки аліту адсорбують на поверхні воду, і відбувається часткова поверхнева гідратація зерна з формуванням тонкої напівпроникної мембрани з первинного гелю гідросилікату кальцію.

Далі настає друга стадія - індукційний період, протягом якого мінерал  $C_3S$  піддається повільному гідролізу. Утворена напівпроникна мембрана здатна пропускати до поверхні клінкерного мінералу воду, а від нього – іони  $Ca^{2+}$ , з формуванням та накопиченням гелю кремнезему під плівкою. Це призводить до збільшення внутрішнього тиску на поверхні мембрани. Одночасно відбувається пересичення рідкої фази цементного тіста іонами  $Ca^{2+}$ . При досягненні граничного значення  $pH \geq 12,4$  рідкої фази починають формуватися зародки гідроксиду кальцію та C-S-H фази. Все це призводить до підвищення проникності, а потім і руйнування мембранної плівки, з виділенням у рідке середовище високоактивного гелю кремнезему та появи відкритого доступу

води до негідратованої поверхні частинок.



Утворені гідросилікати близькі за структурою до кристалічних гідросилікатів кальцію тоберморіту та дженіту. Після змішування гідроксид кальцію утворюється з аліту, так як беліт гідратується повільніше ніж аліт і при його взаємодії з водою виділяється менше  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



На третій стадії гідратації гель кремнезему, що виділився, активно поглинає вільний гідроксид кальцію, знижуючи  $pH$  рідкої фази. Після встановлення рівноваги  $pH$  рідкої фази з перенасиченого іонами кальцію гелю кремнезему формуються гідросилікатні фази різної основності в залежності від величини  $pH$ .

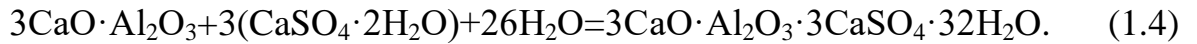
Четверта та п'ята стадії гідратації характеризуються процесами кристалізації гелю С-S-H. У цей час формуються стійкі зв'язки у цементуючій системі, які визначають основні фізико-механічні властивості структури.

Мінерал беліт ( $\text{C}_2\text{S}$ ) порівняно з  $\text{C}_3\text{S}$  більш інертний, тому починає гідратувати пізніше, приблизно до 7 діб твердіння, при цьому гідратація протікає за таким же механізмом, як і у аліта, але з формуванням гідратних фаз зниженої основності та меншим виділенням вільного гідроксиду кальцію. Значно прискорити гідратацію мінералу  $\text{C}_2\text{S}$  можливо за рахунок підвищення температури або застосування спеціальних добавок [11].

Трикальцієвий алюмінат  $\text{C}_3\text{A}$  при взаємодії з водою швидко вступає в реакцію з утворенням переважно кристалів метастабільних гідроалюмінатів кальцію, які згодом перекристалізуються у стабільні фази. Такий перехід може здійснюватися від кількох днів до кількох місяців залежно від умов гідратації та рівня  $pH$  середовища рідкої фази, температури, наявності домішок, кількості води при замішуванні та ін [12, 13, 14]. Крім цього, підвищення кількості алюмінатів у цементі прискорює гідратацію цементного каменю та ранній набір міцності бетону, а також знижує його корозійну стійкість.



Для уповільнення тужавіння при помолі клінкеру додають невелику кількість двоводного гіпсу (3-5% від маси цементу). Сульфат кальцію відіграє роль хімічно активної складової цементу, що реагує з трьохкальцієвим алюмінатом і зв'язує його в гідросульфоалюмінат кальцію (мінерал еттрінгіт) на початку гідратації портландцементу:



У насиченому розчині  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  еттрінгіт спочатку виділяється в колоїдному стані, осідаючи на поверхні частинок  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , уповільнює їх гідратацію і сповільнює початок схоплювання цементу. Кристалізація  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  з пересиченого розчину знижує концентрацію гідроксиду кальцію в розчині, і еттрінгіт вже утворюється у вигляді довгих голкоподібних кристалів (рис 1.1). Кристали еттрінгіту і обумовлюють ранню міцність затверділого розчину.

Еттрінгіт, що містить 31-32 молекули кристалів води, займає приблизно вдвічі більший обсяг в порівнянні із сумою об'ємів реагуючих речовин ( $\text{C}_3\text{A}$  і сульфату кальцію). Заповнюючи пори цементного каменю, еттрінгіт підвищує його механічну міцність і стійкість [15].

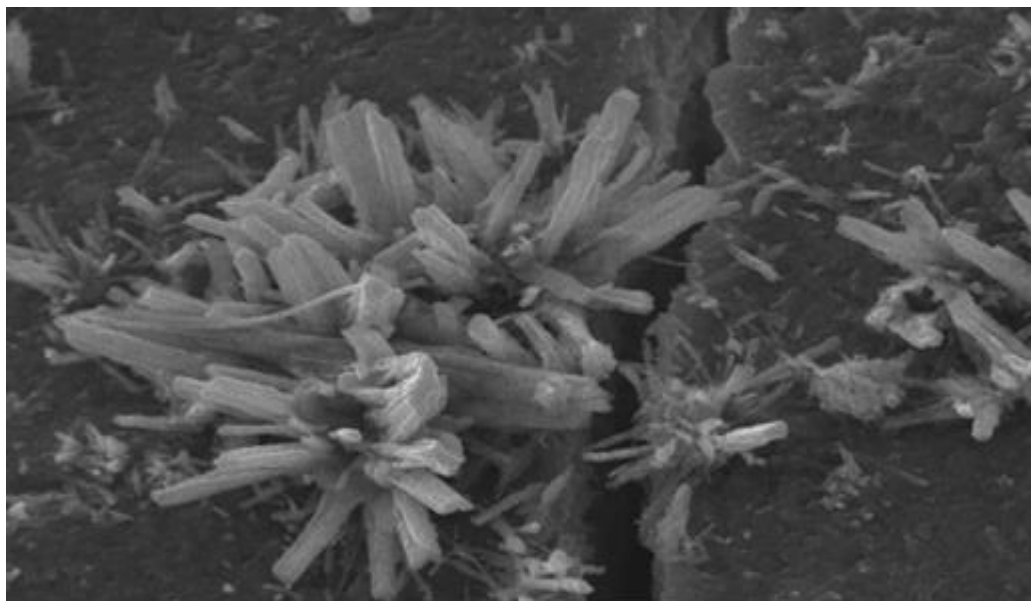
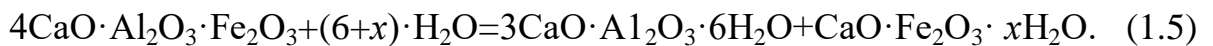


Рис.1.1. Електронно-растрова мікроскопія. Утворення кристалів еттрінгіту в безпосередній близькості до мікротріщини [15]. 4000-х збільшення. Ширина зображення 62,5 мкм

Гідроалюмінати виділяються у вигляді кристалів кубічної форми. Поява кубічних кристалів  $C_3AH_6$  обумовлюється нестабільністю пластинчастих гідроалюмінатів кальцію при підвищенні температури. Через нестабільність гідроалюмінатів пластинчастої форми з часом навіть при звичайних температурах проходить повільний їх розпад з перекристалізацією в більш стабільні форми.

Початок реакції гідратації чотирикальцієвого алюмофериту  $C_4AF$  аналогічний аліту і характеризується утворенням гідроферитів кальцію і трикальцієвого гідроалюмінату. Ці сполуки впливають на підвищення міцності цементного каменю на пізніх етапах гідратації [16].



Характерним для гідроалюмоферитів кальцію є те, що в початковий період гідратації реакція взаємодії  $C_4AF$  з водою йде швидко: через 3 доби ступінь гідратації становить 50-70% [17].

### 1.1.2. Мікроструктура цементного каменю

Основними продуктами гідратації при твердінні портландцементу є портландит, гідросилікати (CSH), гідроалюмінати і гідроалюмоферити кальцію різного ступеня закристалізованості та основності, крім цього можуть зустрічатися утворення етtringіту або етtringітоподібних фаз і залишки непрореагованих сполук (рис. 1.2).

Зміна концентрації іонів  $Ca^{2+}$  в рідкій фазі або рівня  $pH$  в період гідратації визначає склад гідратів, що формуються, їх основність і кількість закристалізованого вільного гідроксиду кальцію в цементному камені. Так само на основність гідратних фаз, що формуються, впливає мінералогічний склад портландцементу, кількість води замішування, умови твердіння та інші фактори, що впливають на концентрацію іонів кальцію в рідкій фазі [19].

Важливою складовою цементного каменю є гідроксид кальцію, який є продуктом гідратації мінералів цементу і представлений в основному у вигляді щільних шаруватих блоків або гексагональних кристалів. Гідроксид кальцію у структурі цементного каменю є каталізатором гідратації, який визначає фазо-

вий склад новоутворень. При цьому висока концентрація закристалізованого гідроксиду кальцію в цементному камені призводить до формування неоднорідної структури, зниження міцності та корозійної стійкості [20].

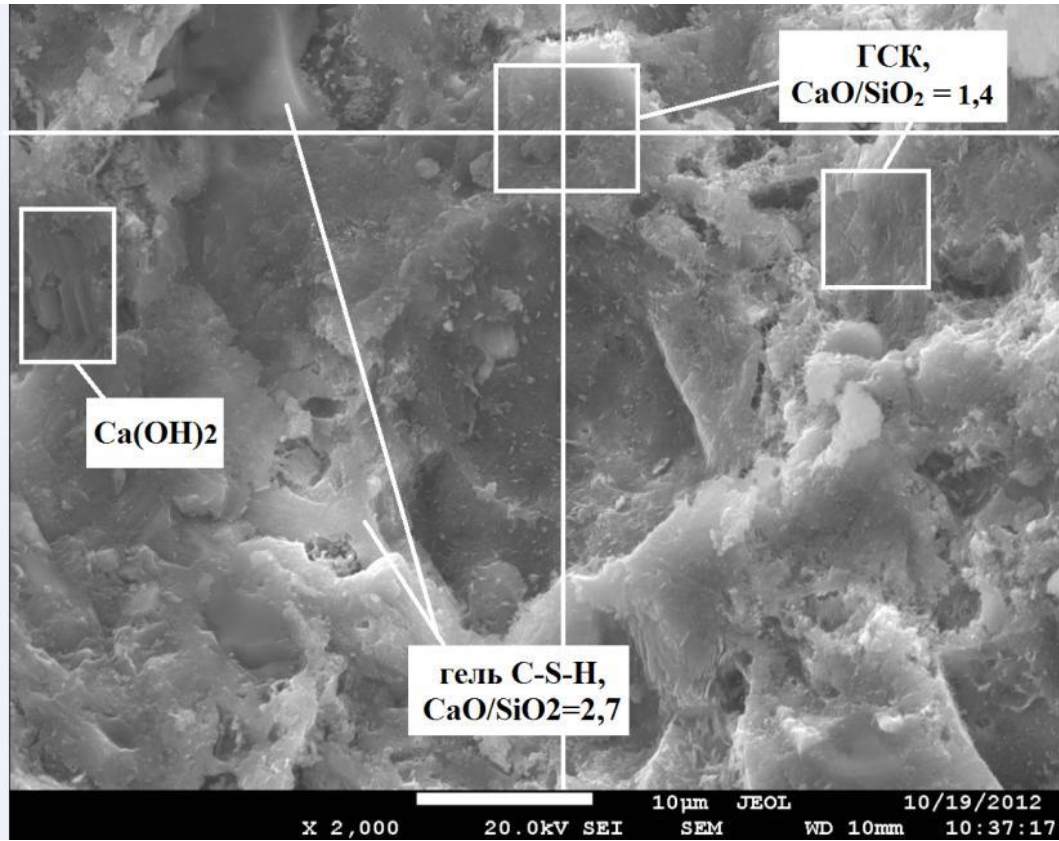


Рис. 1.2. Електронно-растрова мікроскопія.

Продукти гідратації цементного каменю [18].

Крім фазового складу на структуру цементного каменю впливає ступінь закристалізованості гідратних новоутворень, розмір кристалів, наявність та вид пористості [21, 22, 23]. За ступенем дисперсності гідратні новоутворення ділять на гелі розміром частинок 1-10 нм, субмікросталічні 10-100 нм і кристали розміром понад 100 нм. При цьому основну частину цементного каменю становить гель гідросилікату кальцію 60-80%, тоді як кристалічна частина займає 20-40%. Підвищення вмісту гелю та субмікросталічних гідратних фаз у цементному камені призведе до зниження пористості та створення більш щільної упаковки.

Пористість цементного каменю - це весь простір, який не зайнятий твердою фазою продуктів гідратації та інертних заповнювачів. Згідно з дослі-

дженнями [24, 25, 26], пори цементної структури поділяють на гелеві (радіус  $>5$  нм), мікрокапілярні (радіус 5 -100 нм), капілярні (радіус 100-1000 нм) і пори повітря (радіус  $<1000$  нм) (рис 1.3).

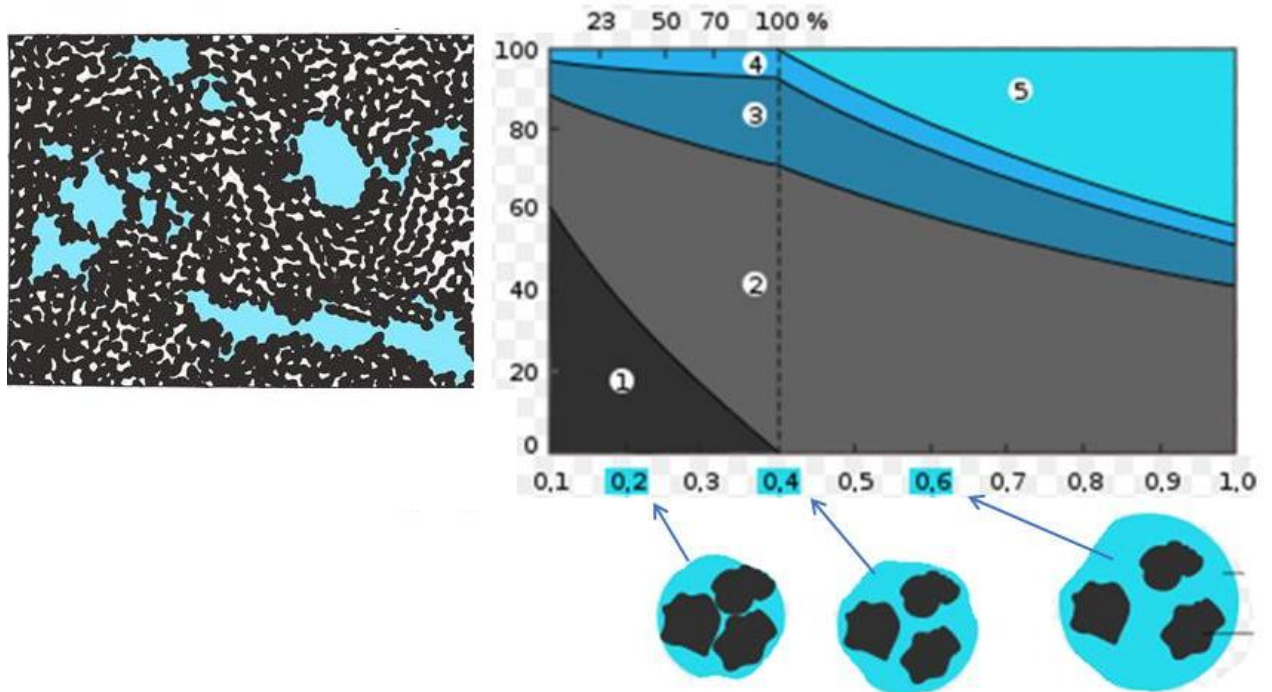


Рис. 1.3. Спрощена модель структури бетону. 1- негидратовані цементні сполуки; 2 – об’єм твердої фази; 3 – об’єм пор гелю CSH; 4- об’єм капілярних пор; 5- об’єм пор повітря [30].

Пори гелю CSH, найменше впливають на зниження механічних властивостей цементного каменю і стійкість до корозії, вода в таких порах розподіляється моношаром, має щільність вище одиниці і знаходиться під дією молекулярних поверхневих сил і не замерзає до  $-70^{\circ}\text{C}$ . Тоді як капілярні пори призводять до міграції рідкої та газоподібної фаз у цементному камені, за рахунок внутрішніх капілярних сил. [27, 28, 29].

Пористість цементного каменю залежить від кількості води замішування, (рис 1.4), умов протікання процесів гідратації та твердіння цементного каменю, фазового складу та використання різних модифікаторів [30].

Зниження води замішування до теоретично необхідної позначки в/ц від 0,2 до 0,3 можна досягти використовуючи суперпластифікатори на основі по-

лікарбоксилатних ефірів, які мають сильний водоредукуючий ефект [13]. Капілярну пористість цементного каменю також можна знизити заповнюючи пори гідратними новоутвореннями, або переведенням пор у замкнутий стан за рахунок використання спеціальних повітровтягувальних добавок. Зменшити пористість можна шляхом використання оптимального підбору розмірів заповнювачів. (рис.1.5).

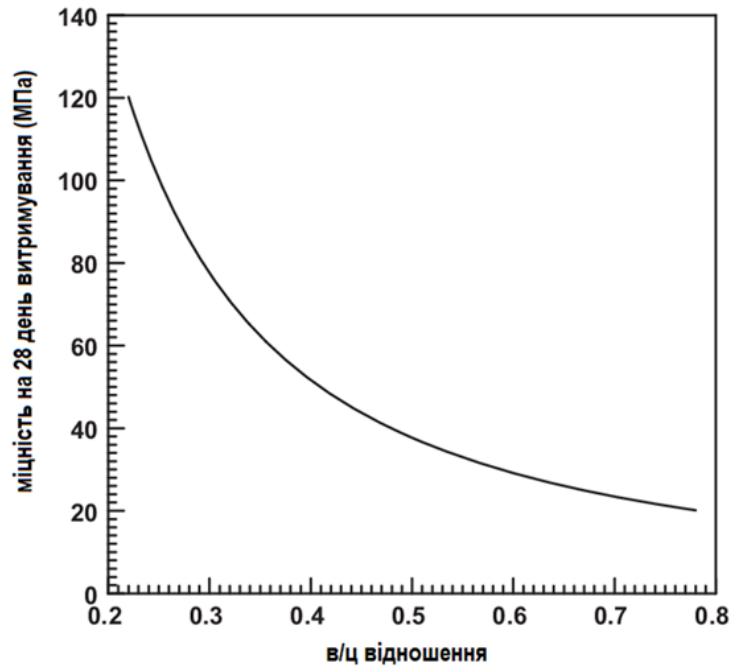


Рис. 1.4. Орієнтовний графік залежності міцності від водоцементного відношення [30].

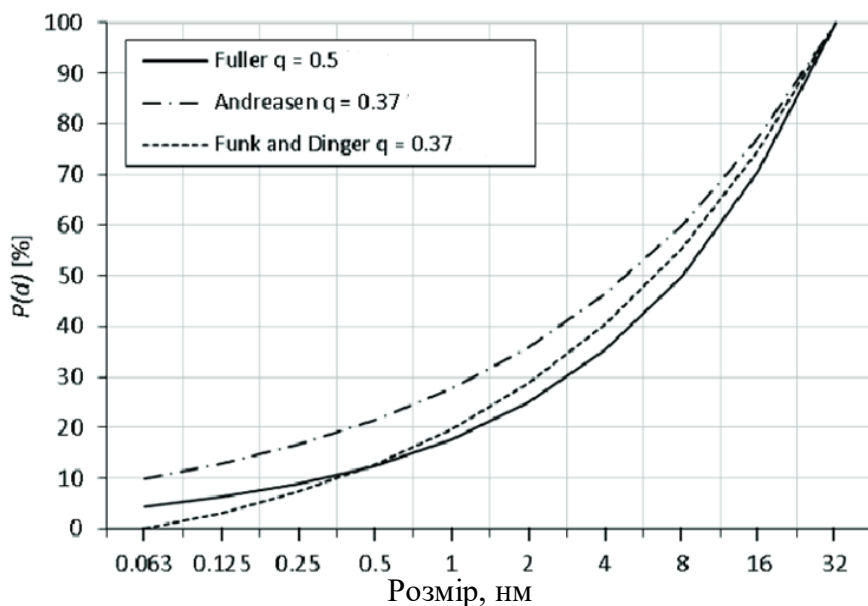


Рис. 1.5. Ідеальні криві упаковки за Фуллером, Андреасеном і Функом і Дінгером [31].



Дані криві (рис.1.5) використовуються в якості інструменту керування мезо-, та макроструктурою бетону та були покладені в основу розробки нормативних документів в тому числі *DIN EN 1045* (рис. 1.3).

$$P(D) = \left( \frac{D}{D_{\max}} \right)^q, \quad (1.6)$$

де  $P(D)$  - сукупна функція розподілу за розміром (тобто частка, яка може пройти сито з отвором  $D$ ),  $D$ - діаметр частинок,  $D_{\max}$  - максимальний розмір частинок суміші,  $q$  - параметр, що представляє модуль розподілу, який коригує криву.

Контроль за розглянутими факторами структури дозволить спрямовано впливати на властивості цементного каменю. Більш щільний цементний камінь з високою питомою поверхнею краще релаксує внутрішні напруги, а значить, матиме високі пружно-пластичні властивості, міцність і високу корозійну стійкість. Отже, для отримання високофункціональних довговічних цементних матеріалів необхідно спрямоване формування щільної структури цементного каменю з низькою капілярною пористістю, що складається зі стабільних низькоосновних закристалізованих гідратних фаз і гідроксиду кальцію в замкнутому поровому просторі. Комплексно вирішити поставлені завдання можливо за рахунок застосування добавок поліфункціональної дії, що є найбільш раціональним та доступним способом, який дозволяє без ускладнення технологічного процесу одержувати високофункціональні бетонні композити. Застосування комплексних добавок, що включають суперпластифікатор та активні мінеральні добавки, є вельми перспективним напрямом розвитку технології виготовлення високоміцних композитів, оскільки дозволить цілеспрямовано активізувати гідратаційні процеси, впливати на структуру цементного каменю, фазовий склад і пористість за рахунок збільшення ступеня гідратації основних клінкерних мінералів та формування більш стабільних гідросилікатів кальцію [32].

### 1.1.3. Мікрокремнезем

Мікрокремнезем (МК) це аморфний діоксид кремнію ( $\text{SiO}_2$ ) в реакційноздатному стані. Він є побічним продуктом виробництва кремнієвмісних сплавів. Отримують МК(рис 1.6). за температури близько  $2000^\circ\text{C}$  при розплавленні кремнію виділяються випари оксиду кремнію. У верхніх частинах печі ці випари окислюються і конденсуються в мікросфери. Далі ці мікросфери через вентилятор потрапляють в колектор в якому крупні частинки фільтруються.

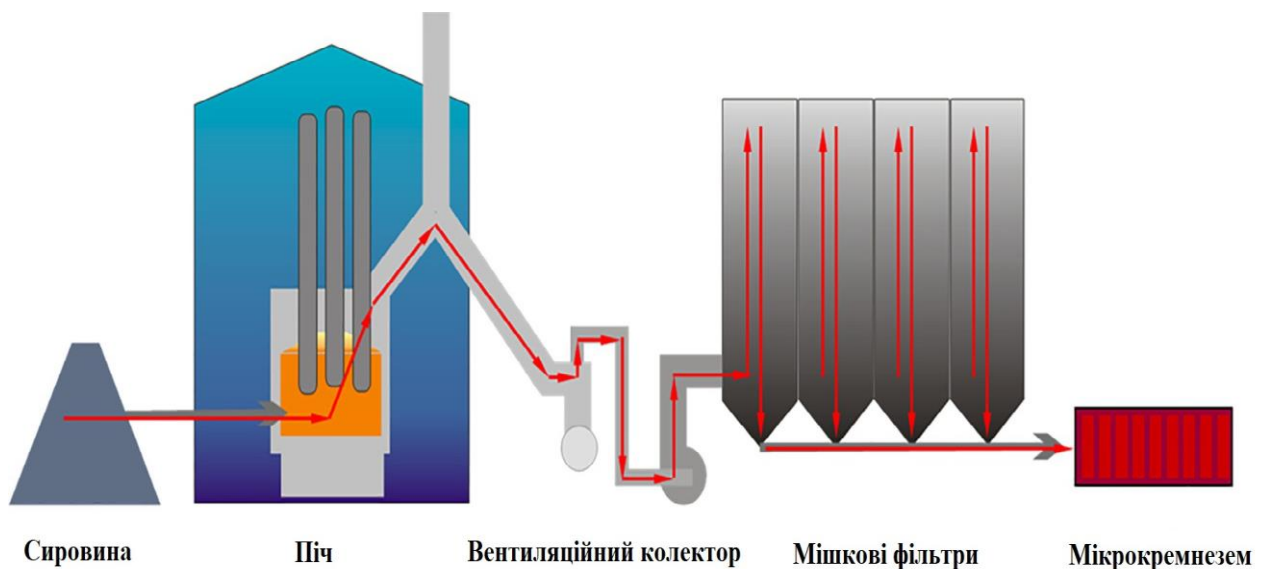


Рис. 1.6. Виробництво мікрокремнезему [41].

Добавка МК має високу пуцоланову активність, питому поверхню порядку  $12000\text{--}30000\text{ см}^2/\text{г}$  [33-40]. Мікрокремнезем, згідно з основними стандартами, повинен містити мінімум 85% діоксиду кремнію. Часто отримують більш високі значення в конкретних областях застосування. Якщо джерелом є феросиліційна піч, може бути присутнім досить велика кількість заліза (табл.1.1) , інші елементи присутні лише в невеликих кількостях (1% і менше).

Таблиця 1.1.

Орієнтовний хімічний склад мікрокремнезему, одержуваного в результаті виробництва продуктів силіцію та феросиліцію.

Оксиди	Si	Fe-Si
SiO <sub>2</sub>	94-98	86-90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-0,4	0,2-0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02-0,15	0,3-1,0
MgO	0,3-0,9	1,0-3,5
CaO	0,08-0,3	0,2-0,6
K <sub>2</sub> O	0,2-0,7	1,5-3,5
Na <sub>2</sub> O	0,1-0,4	0,8-1,8
C	0,2-1,3	0,8-2,3
S	0,1-0,3	0,2-0,4

Основна частинка мікрокремнезему сферична і має середній діаметр близько 0,15 мкм. На рис.1.7 показана сукупність частинок мікрокремнезему за результатами електронно-скануючої мікроскопії. На рис.1.8 показано типовий розподіли мікрокремнезему за розміром зерен [42].

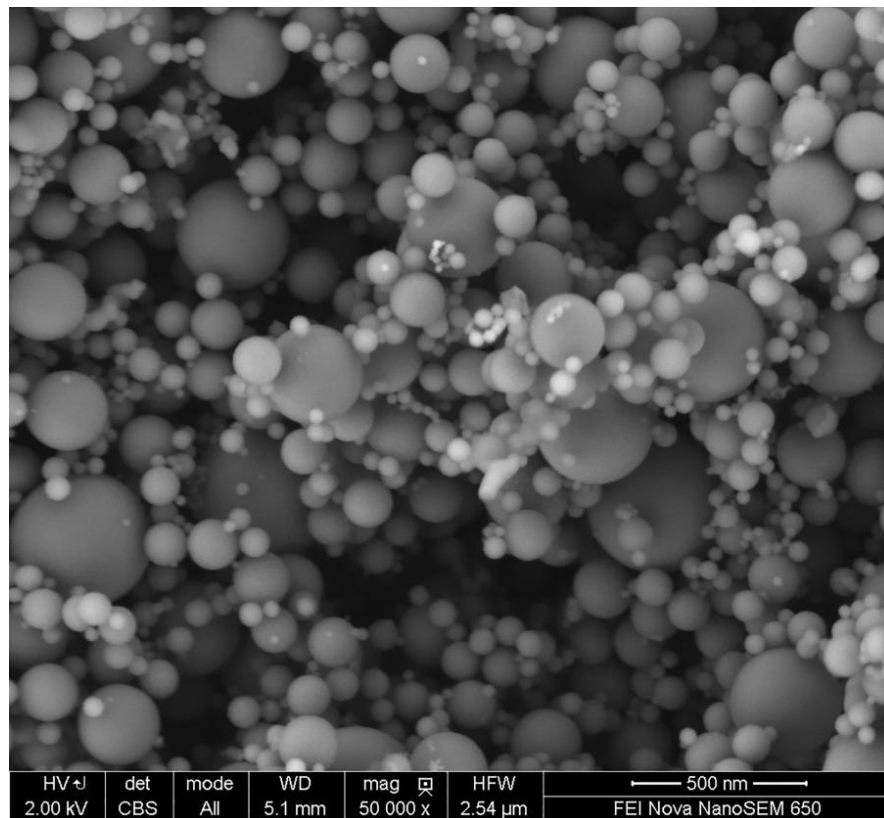


Рис. 1.7. Електронно-растрове зображення скупчення мікрокремнезему [42].

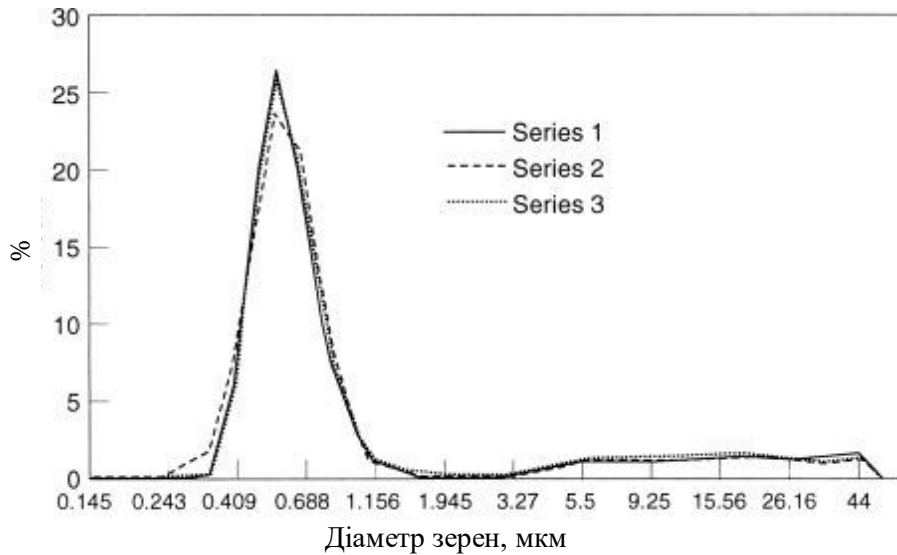


Рис. 1.8. Розподіл за зерновим складом мікрокремнезему [42].

Завдяки невеликому розміру частинок мікрокремнезему він має велику питому поверхню. Це істотно впливає на властивості свіжих бетонних сумішей із мікрокремнеземом. При дозуванні 10% мікрокремнезему від маси цементу на кожне зерно цементу додається від 50 000 до 100 000 мікросфер (рис. 1.9). Отже, суміш буде просочена дрібним матеріалом, і ця добавка викликає збільшення внутрішньої поверхні майже на порядок. [43].

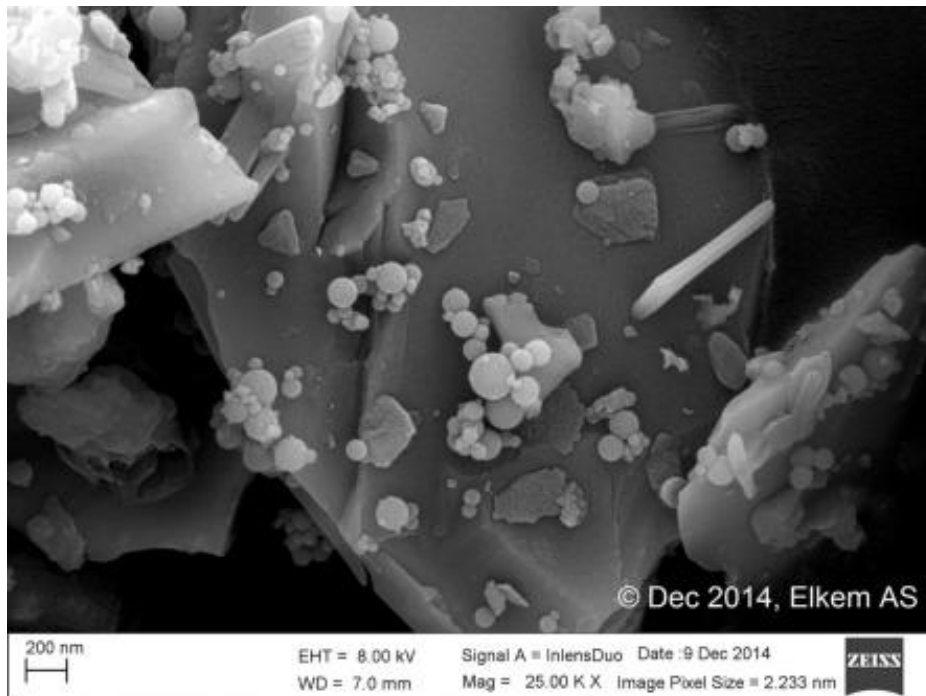


Рис. 1.9. Електронно-растрове зображення свіжого бетону з мікрокремнеземом [42].

### 1.1.4. Метакаолін

Однією з перспективних мінеральних добавок на рівні мікрокремнезему є метакаолін(МТК). Видалення хімічно-зв'язаної води з каолініту (в інтервалі температур 600–800°C) згідно реакції:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  супроводжується руйнуванням кристалічної ґратки, аморфізацією речовини та переходом її у метастабільний стан, що зумовлює високу реакційну здатність метакаоліну, особливо при високій дисперсності ( $s=700\text{-}2500 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), яка досягається шляхом помолу в спеціальних млинах. Від інших хімічно активних добавок він відрізняється тим, що його пуцоланова активність несе змішаний алюмінатно-кремнеземистий характер [44].

Продуктами протікання пуцоланової реакції у присутності МТК можуть бути гідроалюмінати кальцію різної основності та змінного складу:  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_n$ , а також гідрогеленіт  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  та гідросилікати кальцію, що утворюються в залежності від концентрації іонів кальцію в рідкій фазі [44].

### 1.1.5 Пластифікатори

Використання пластифікаторів дозволяє цілеспрямовано регулювати процеси структуроутворення і створювати високоякісні композиційні матеріали різного призначення, забезпечуючи підвищення технологічних показників бетонних сумішей і покращення властивостей готових виробів.

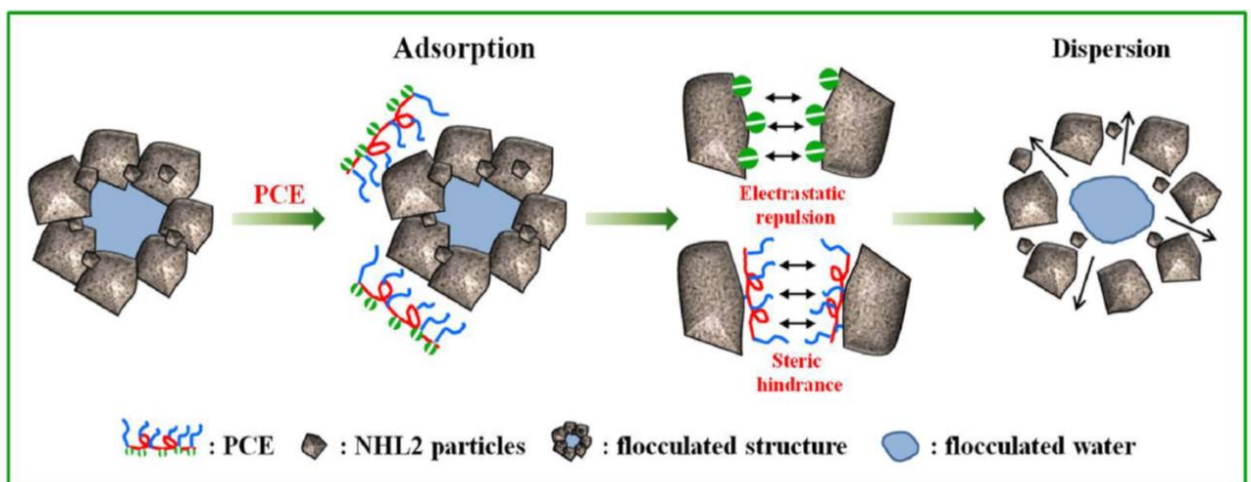


Рис. 1.10. Схематична ілюстрація впливу пластифікатора на структуру цементної пасти [46].

В даний час у виробництві вітчизняних високоякісних бетонів активно застосовують полікарбоксилатні (рис.1.10) суперпластифікатори провідних зарубіжних виробників. Іноземні виробники, такі як *BASF* (Німеччина), *Sika* (Швейцарія) імпортують в Україну широкий асортимент суперпластифікаторів на основі ефірів полікарбоксилатів [46], що забезпечують підвищення рухливості бетонної суміші з класу *S1* до *S5* з водоредуруючим ефектом до 35%.

## 1.2. Методи діагностики

Зростання інтересу до вивчення процесів структуроутворення в композитах високої міцності та щільності стимулювало дослідження їх фазового складу. Великий обсяг інформації дають, перш за все, методи високороздільної електронної мікроскопії та різні спектроскопічні методи. Однак, найбільш важливим методом визначення атомної структури був і залишається метод дифракції *X*-променів, в тому числі, при дослідженні нанокристалів. Цей метод дозволяє встановити такі важливі характеристики нанокристалів як розмір кристалічних блоків, ступінь спотворення кристалічної структури (мікродеформації). В деяких випадках можна навіть встановити спосіб з'єднання кристалічних блоків, тобто наноструктуру. *X*-променеви́й аналіз досі є основним методом, що характеризує атомну структуру нових матеріалів, які не можна дослідити за допомогою інших методів та широко використовується для дослідження полікристалічних систем на основі цементних в'язучих [47].

На сьогоднішній день впровадження уже відомих і створення нових підходів та методів *X*-променевого аналізу є дуже актуальною задачею, оскільки даний метод представляє значний інтерес у дослідженнях локальних механічних властивостей тіл, завдяки яким можна передбачити макроповедінку. Це дозволить встановити взаємозв'язок між локальними та інтегральними властивостями зразка та підвищити його експлуатаційні можливості [48].

### 1.2.1. *X*-променеви́й структурний аналіз

*X*-промені мають довжини хвиль  $\lambda=0,1-10 \text{ \AA}$ , які співмірні з міжатомними відстанями. Тому при опроміненні досконалих кристалів, рентгенівські

хвилі дифрагують на атомних площинах, як на дифракційній ґратці, відповідно до закону Брегга [49] (рис.1.11)

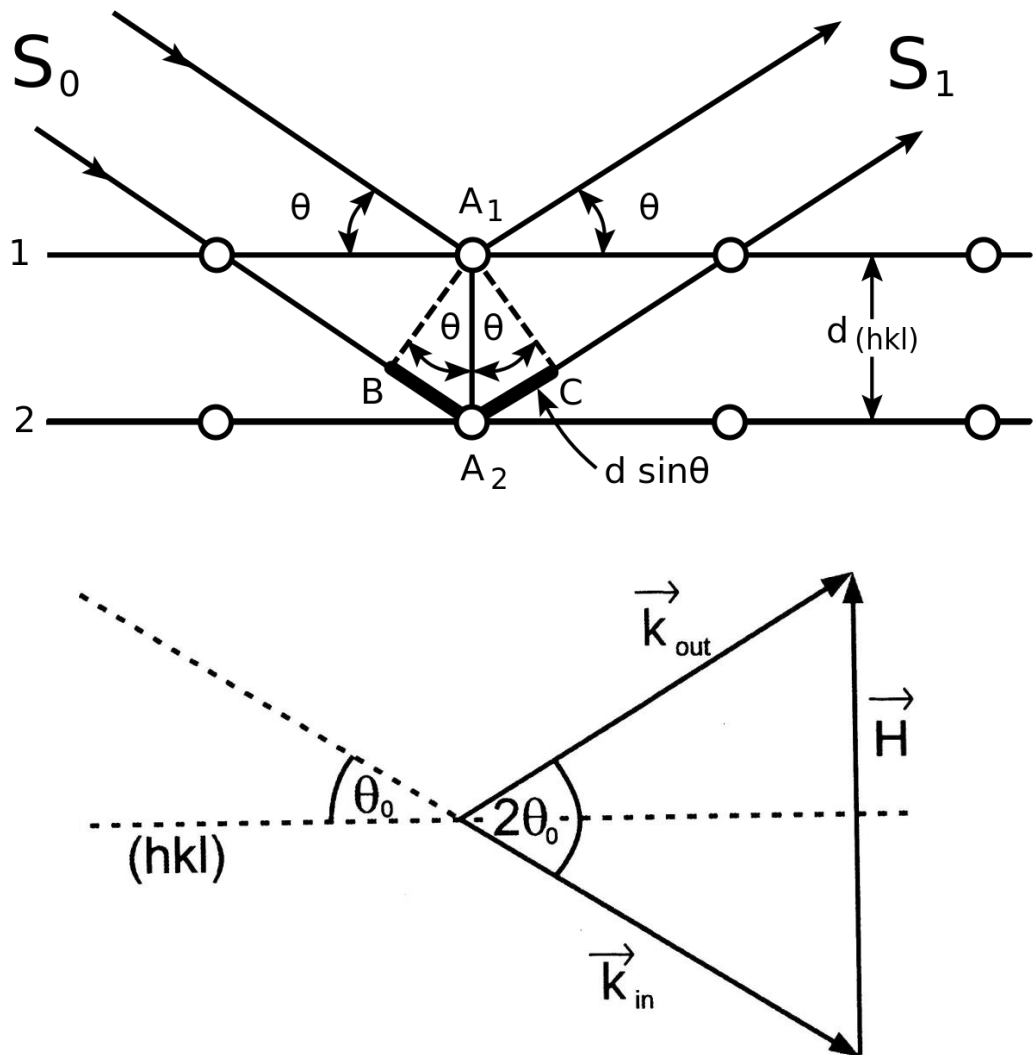


Рис. 1.11. Ілюстрація закону Брегга в прямому просторі та оберненому просторі [49].

У 1921р. П.Евальд ввів поняття оберненої ґратки – математичну конструкцію, корисну для індексації кристалічних площин і подальшого опису розсіювання. Перехід від прямого простору до оберненого здійснюється з використанням формул [49]:

$$\vec{a} = \frac{2\pi}{V} \cdot \vec{b} \cdot \vec{c}; \vec{b} = \frac{2\pi}{V} \cdot \vec{a} \cdot \vec{c}; \vec{c} = \frac{2\pi}{V} \cdot \vec{b} \cdot \vec{a}, \quad (1.7)$$

де  $V = \vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \vec{c}$  – об'єм елементарної комірки,  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , - базисні вектори обер-

неного простору.

Будь який напрямок в оберненому просторі можна задати за допомогою вектора оберненого простору  $\vec{H}$  з використанням кристалографічних індексів Міллера  $hkl$ :

$$\vec{H} = h \vec{a} + k \vec{b} + l \vec{c}. \quad (1.8)$$

Вектор оберненого простору  $\vec{H}$  направлений перпендикулярно до відповідних кристалографічних площин кристалу в прямому просторі. Міжплощинна відстань записується як:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (1.9)$$

Рівняння Брегга застосовується до кожного  $X$ -променевого рефлексу в дифракційній геометрії "для відбиття" для кожного набору паралельних атомних площин ( $hkl$ ) в кристалі. З іншого боку існує умова Лауе, яка встановлює взаємозв'язок між кожним рефлексом та точкою оберненого простору, що дає можливість позначати рефлекси індексами відповідних точок  $hkl$ .

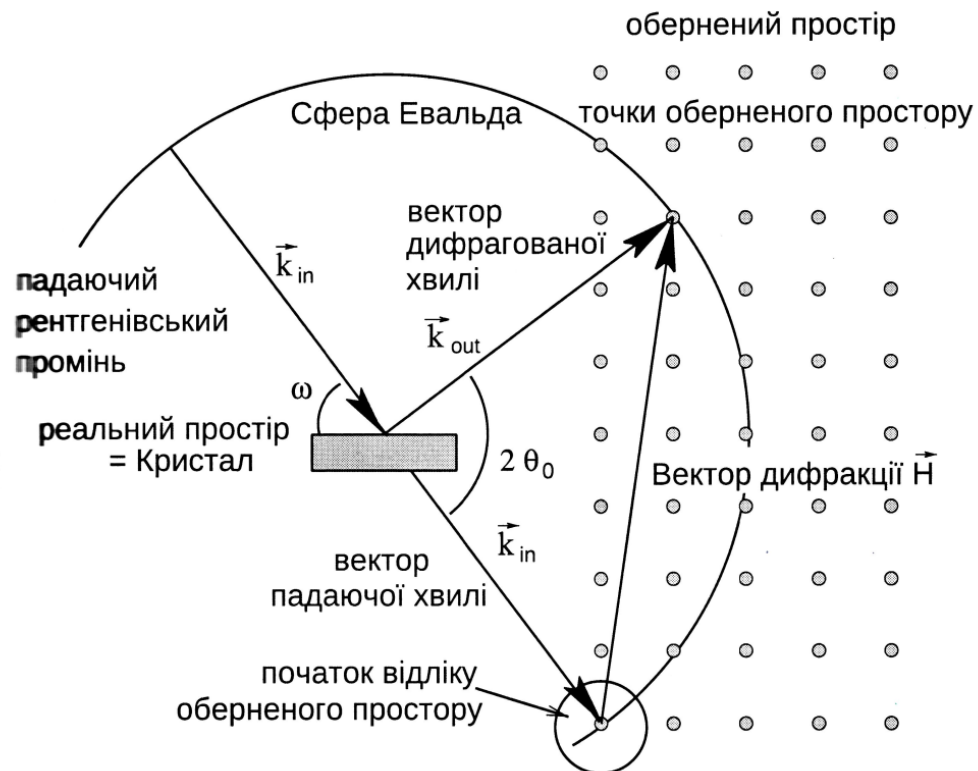


Рис. 1.12. Двохвильова дифракція, обернений простір [49].



Радіус сфери Евальда обмежується довжиною хвильового вектора  $|k_{in}|=|k_{out}|=1/\lambda$ . Одна з точок сфери Евальда фіксується як початок відліку. Певна точка оберненого простору дає вклад у дифракційний сигнал тільки тоді, коли сфера перетинає її (рис.1.12.) [49].

### 1.2.2. Дифракційний метод визначення фракційності дрібнодисперсних додатків

Функція розподілу частинок дрібнодисперсних матеріалів за розмірами є важливою характеристикою матеріалів.

Найрозповсюдженішим оптичним методом визначення гранулометричного складу є дифракційний метод. Він використовує дифракцію когерентного випромінювання на ансамблі частинок. Отримувані цим методом результати залежать від дійсної частини показника заломлення частинок. Цей метод стандартизований у США, але поки що не застосовується у вітчизняній цементній промисловості [50].

Метод полягає у вимірюванні інтенсивності когерентного випромінювання, розсіяного частинкою під певними кутами. Для отримання фракційного розподілу з результатів вимірювань найчастіше використовується теорія Мі [51]. У відповідності з нею індикатриса розсіювання частинки, як функція кута розсіювання, може бути представлена як деякий розклад по поліномах Лежандра:

$$\rho_f(\theta) = \sum_{i=0}^{\infty} A_i(m, a/\lambda) P_i(\cos \theta), \quad (1.10)$$

де  $A_i(m, a/\lambda)$  – коефіцієнти розкладу, залежні від комплексного показника заломлення  $m$  і відношення еквівалентного радіуса частинки  $a$  до довжини хвилі  $\lambda$ . Еквівалентний радіус визначається як радіус сферичної частинки, об'єм якої дорівнює об'єму реальної частинки [52].

Підхід, що базується на дифракції Фраунгофера [53], відрізняється від теорії Мі тим, що коефіцієнти розкладу у (1.10) не залежать від показника заломлення.

Типову схему вимірювання, яка використовується в дослідницьких лабораторіях і на заводах ряду зарубіжних країн, зокрема США, при визначенні розподілу фракцій наведено на (рис. 1.13).

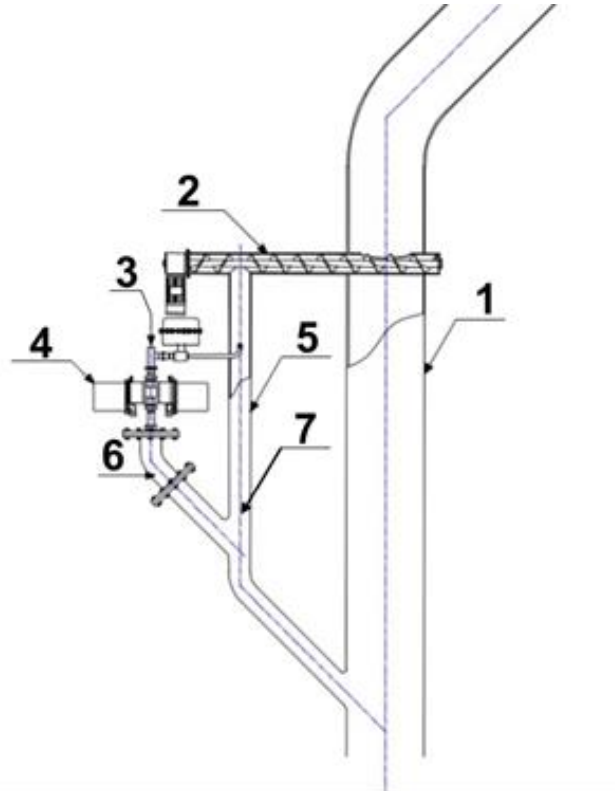


Рис. 1.13. Загальна схема аналізу розподілу частинок цементного порошку за розмірами [53].

Цементний порошок з магістрального трубопроводу шнеком відбору проб через відгалужуючий трубопровід подається у потік газу-носія. Пролітаючі частинки порошку потрапляють у промінь лазера. Вимірювання кутового розподілу інтенсивності розсіяного випромінювання виконується зносостійким аналізатором (рис. 1.14).

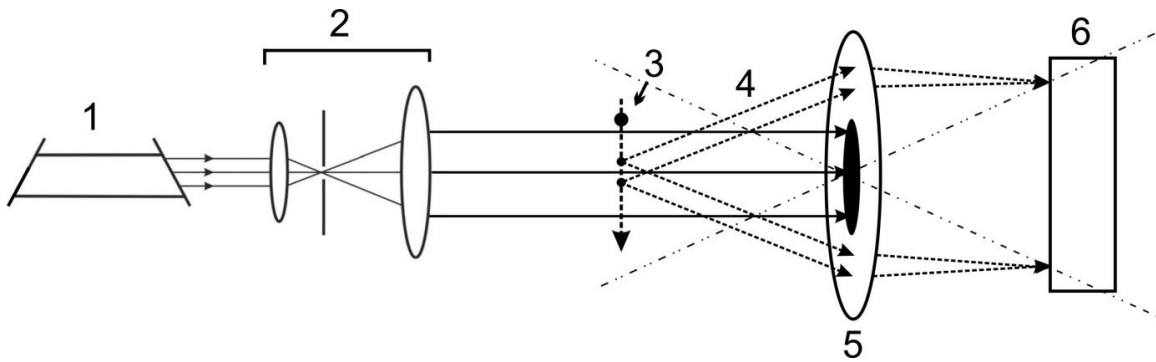


Рис. 1.14. Типова оптична схема аналізатора [53]: 1 – лазер, 2 – телескопічна система, 3 – частинка, 4 – розсіяне випромінювання, 5 – збирна лінза з маскою для блокування нерозсіяного випромінювання, 6 – кільцевий детектор [44].

### 1.2.3. Електронна мікроскопія

Метод електронної мікроскопії завдяки високій роздільній здатності дозволяє аналізувати тонкі особливості і деталі структури мікрооб'єктів на атомно-молекулярному рівні. Основні елементи обладнання для електронної мікроскопії – це електронні гармати, системи лінз, досліджуваний об'єкт, детектор для отримання зображення об'єкта та вакуумна система (рис. 1.15).

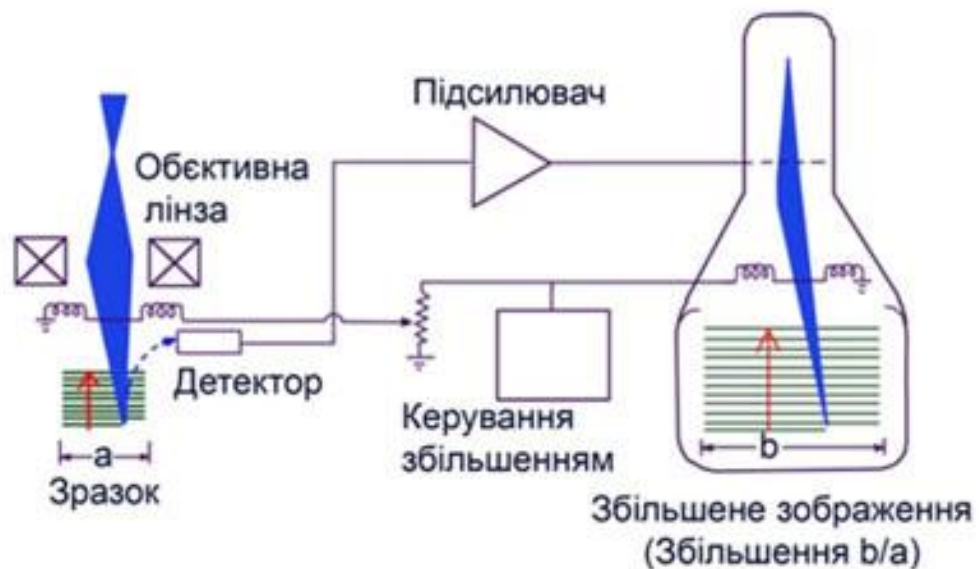


Рис. 1.15. Принцип роботи електронного-скануючого мікроскопа [54].

Для аналізу кристалів та наноструктур використовується явище дифракції електронів на атомних площинках. Основними завданнями електронної

мікроскопії є: аналіз елементних дефектів кристалічної будови, а також складних дефектів і дефектів об'ємного характеру, наночастинок і різних включень, для дослідження старіння і структурної релаксації матеріалів. Зображення, які отримують в скануючому електронному мікроскопі, виглядають трьохмірними і зручними для вивчення структури поверхні. Додаткові методи дозволяють отримувати інформацію про елементний склад поверхні. Сфокусований електронний промінь пробігає прямокутну ділянку зразка, внаслідок чого з поверхні емітуються вторинні та пружно-відбиті електрони. Сигнали цих променів детектуються і направляються на синхронізовану скануючу розгортку монітора, утворюючи зображення поверхні в різних режимах променів. Ширина скануючої зони визначає величину збільшення зображення. Крім вторинних та пружно-відбитих променів аналізуються ще інші сигнали від інших детекторів, які знаходяться навколо камери мікроскопу [54].

### 1.3 Висновки до першого розділу

Визначені основні принципи отримання бетонів нової генерації, а саме:

1. Зменшення пористості затверділого цементного каменю пропорційне збільшенню щільності упаковки зерен.
2. Зміна відношення води до в'язучої речовини від 0,2 до 0,3 є наслідком значного зниження в мікроструктурі затверділого цементного каменю пор.
3. Оптимальним підбором гранулометричного складу заповнювачів та на мікрорівні дрібнодисперсних модифікаторів.
4. Модифікування цементної матриці мікрокремнеземом створює умови для формування додаткових фаз гідросилікату кальцію. Як відомо, синтез міцності цементного каменю представляє процес утворення гідратних цементуючих фаз і міжзернової конденсації.
5. Додавання металевої фібри підвищує пластичність та показника міцності на згин.
6. Рівномірністю розподілу модифікаторів по суміші зменшує варіативність фізико-механічних показників композиту.

Водночас, встановлення важливих закономірностей направленою модифікування та діагностики сумішей надвисокої міцності та пояснення структури, будови, умов їх утворення не можливе без застосування комплексу неруйнівних методик побудованих на основах  $X$ -променевої та кореляційної оптики, електронно-растрової та атомно-силової мікроскопії. Окрім цього, застосування такого комплексу методів діагностики з успіхом може бути застосована в подальшому для інших полікристалічних матеріалів і тому потребує інтенсивних експериментальних і теоретичних наукових досліджень.

## РОЗДІЛ 2.

### КОМПОЗИТИ ВИСОКОЇ СТРУКТУРНОЇ МІЦНОСТІ І ЩІЛЬНОСТІ, МОДИФІКОВАНІ КОМПЛЕКСОМ ДРІБНО-ДИСПЕРСНИХ ДОБАВОК НА ОСНОВІ МІКРОКРЕМНЕЗЕМУ І МЕТАКАОЛІНУ

#### 2.1. Вступ

Розробка рецептури високоміцних бетонів, як правило, ґрунтується на модифікуванні мікроструктури бетонної матриці дрібно-дисперсними наповнювачами [55-60]. Щільність упаковки зерен відіграє визначальну роль в формуванні композита надвисокої структурної міцності та щільності. Поміж технологічних наповнювачів, які проявляють високу пуцоланову активність та в'язучі властивості, особлива увага приділяється аморфному конденсованому мікрокремнезему (МК), розміром мікросфер у межах 0,1-0,3 мкм. Наявність МК сприяє прискоренню гідратації алітової і белітової фази цементу та оптимізує щільність упакування зерен [61]. Це призводить до більш високої щільності бетонної матриці, а також генерації великої кількості силікату кальцію-гідрату (C-S-H) [62]. Ефективним модифікатором є також метакаолін - продукт дегідратації каолінової глини (природного гідроалюмосилікату), який ущільнює мікроструктуру бетонної матриці при твердінні гідратних новоутворень [41]. Інша його якість це пуцоланова активність, яка носить змішаний алюмінатно-кремнеземний характер [63]. За даними [64-70], в системі взаємодії оксидів алюмінію, кальцію та води ( $Al_2O_3$ -CaO- $H_2O$ ) на ранній стадії можливе виникнення гелю гідрату глинозему  $Al(OH)_3$ , який в подальшому, в залежності від водневого показника середовища та інших факторів, кристалізується в високоосновні гідроалюмінати кальцію  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , гідрогранати, гідрогеленіт  $C_2ASH_8$  і низькоосновні гідросилікати кальцію [72].

Водночас, важливу роль при цьому мають дослідження, спрямовані на уточнення фізико-хімічних процесів, які визначають механічні характеристики (міцність на розтяг та стиск) бетонного композиту модифікованого ком-

плексом дрібно-дисперсних добавок.

Одним з важливих напрямків прогнозованого формування оптимальної мезо-, та макроструктури бетону є метод підбору оптимального гранулометричного складу поліфракційного заповнювача, який оснований на аналізі рівнянь ідеальних кривих *Fullera, Andreasena, Funka and Dingera (FAFD)* [73]. Водночас, в дослідженні [74] вказано, що даний метод дає тільки приблизний склад максимального упакування зерен заповнювачем. Оскільки зазначені рівняння описують "ідеальну" криву просіювання для систем з кулястою формою зерен і не враховують можливих відхилень від цієї форми для реальних систем. Вважається що корегування даного чинника може бути виконане за допомогою коефіцієнта форми зерна, який визначається відношенням площі поверхні кулі до площі поверхні зерна рівного об'єму [75].

В даному розділі наведені результати дослідження механізмів структуроутворення в бетонних композитах, модифікованих комплексом дрібнодисперсних добавок, міцність на стиск яких перевищує 115 МПа. Для визначення складу і продуктів гідратації використані методи X-променевого, X спектрального аналізу і електронно-растрової мікроскопії. Проведено також дослідження, спрямовані на уточнення фізико-хімічних процесів, які визначають механічні характеристики (міцність на розтяг і стиск) бетонного композиту.

## **2.2. Характеристика вихідних матеріалів**

Отримання достовірної інформації при дослідженні можливе лише із застосуванням комплексного підходу до планування та проведення експериментальних випробувань. Комплексний підхід має факторний простір, який включає низку змінних. Однією з таких змінних, які впливають на достовірність результатів проведення експериментів, є сталість якісних характеристик матеріалів, що використовуються.

### 2.2.1. Цемент

Для дослідження впливу дрібнодисперсних модифікаторів на процеси формування фазового складу цементної матриці, як в'язуче використовували цемент ПЦ-І 500 згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 "Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови", який не містить мінеральних добавок, виробник – ВАТ "Подільський Цемент"(табл.2.1). Цемент такої марки широко використовується для виготовлення важких бетонів із високими експлуатаційними властивостями.

**Таблиця 2.1.**

#### Основні властивості цементу

Показник	Значення	Вимоги по ДСТУ Б В.2.7-46:2010	Відповідність вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010
Нормальна густина, %	24±0,5	–	–
Межа міцності при вигині у віці 28 діб, МПа	6,5±0,5	–	–
Межа міцності при стиску, МПа 2 доби 28 діб	20±0,5 55,6±0,5	Не менше 10 Не менше 52,5	Відповідає
Початок схоплювання, хв	180±5	Не раніше 60 хв	Відповідає
Кінець схоплювання, хв	285±5	Не пізніше 10 год	Відповідає
Тонкість помелу, залишок на ситі № 008,%	4±0,1	–	–
Істинна щільність, г/см <sup>3</sup>	3,1±0,1	–	–
Насипна щільність, кг/м <sup>3</sup>	115±0,1	–	–



Структурні дослідження фазового складу цементу та зразків цементного каменю проведені на дифрактометрі *X'Pert PRO MRD* в однокристальній схемі для  $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання. Вихідні зразки подрібнювалися і у вигляді дрібнодисперсного порошку просівалися через сито, діаметр комірок яких становив 0,08 мм. Експериментальні рентгенівські дані обробляли за допомогою програмного забезпечення *Match3*.

Для порівняльного аналізу характеристик зразків були обрані типові для цементу фази, яким на дифрактограмі (рис.2.1) відповідають наступні максимуми інтенсивності [8]: для фази C3A – при  $2\theta=33$  град (період ґратки  $d=2,70 \text{ \AA}$ ); для фази C4AF ( $2\theta=33,3$ град) –  $d=2,64 \text{ \AA}$ , для фази C3S характерна повторюваність максимумів інтенсивності –  $d=3,04 \text{ \AA}$ .

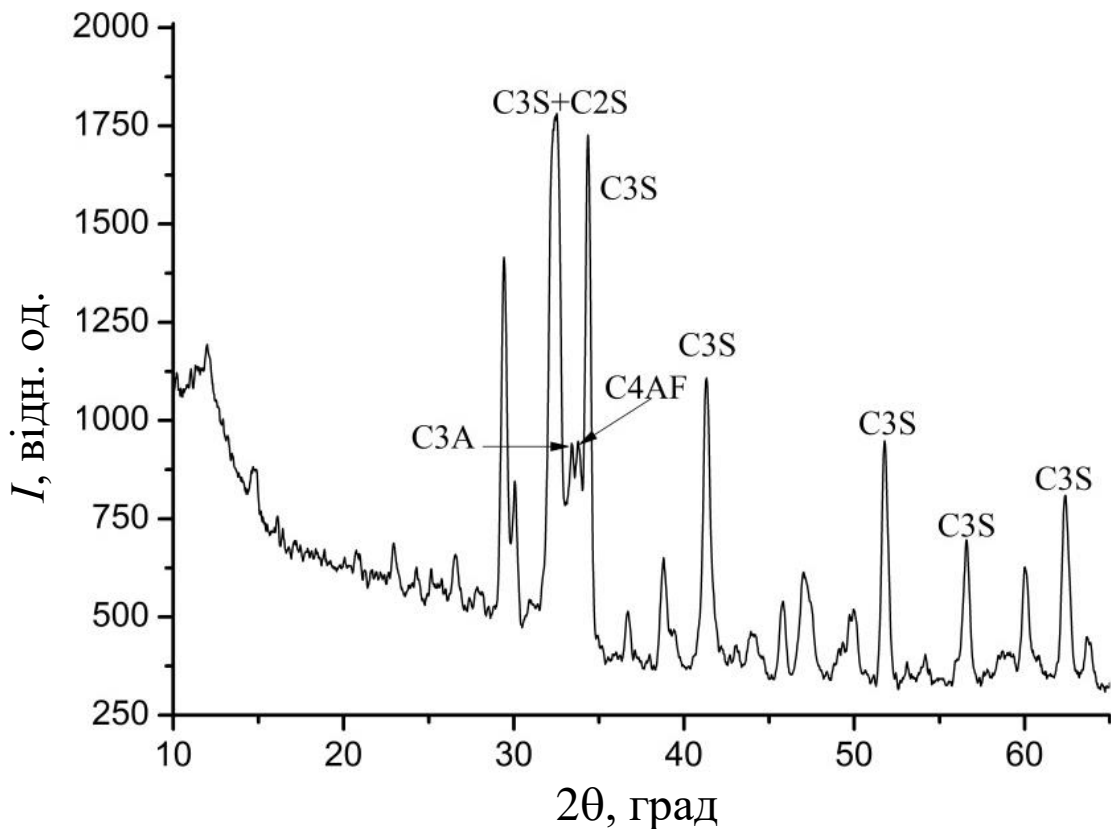


Рис. 2.1. Дифрактограма фазового складу цементу, який містить різні клінкерні мінерали.

Для фази  $\beta$ -C2S більшість максимумів інтенсивності накладається на відповідні максимуми інших клінкерних мінералів, зокрема фази C3S (при  $(2\theta=33,3^\circ)$ ). Для цього мінералу було обрано слабкий максимум при  $2\theta=33,3^\circ$ , ( $d=2,89 \text{ \AA}$ ). Для побудови градууювальних графіків виготовляли еталонні суміші, дисперсність яких забезпечували просіюванням крізь сито, діаметр комірок яких становить  $\sim 8 \text{ мкм}$ . Співвідношення основних фаз клінкерних мінералів у цементі наведений у таблиці 2.2 [76].

**Таблиця 2.2.**

Кількісні співвідношення (у %) між основними фазами цементу.

Клінкерні мінерали	Хімічна формула	Вміст, %
C3S	$\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$	60,4
C2S	$\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$	22
C4FA	$\text{Al}_2\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	11,6
C3A	$\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{O}_6$	6

В цілому слід відзначити, що дане співвідношення клінкерних мінералів знаходиться в межах норм. Використання цементу з низьким вмістом C<sub>3</sub>S значно ускладнює одержання високоміцних бетонів, зокрема при використанні мікрокремнезему і метакаоліну, оскільки ефективність застосування цих добавок передбачає наявність в тверднучій системі надлишкового портландити  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в той час як системи з низьким вмістом C<sub>3</sub>S характеризуються зниженим вмістом  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [76].

### 2.2.2. Дрібнодисперсні модифікатори

В роботі використовувалися дрібнодисперсні модифікатори ТзОВ "Тетравіон К" , які були виготовлені на основі вітчизняної сировини. Основні фізико-механічні показники зазначені в таблицях 2.3, 2.5, 2.6, 2.7.

**Таблиця 2.3**

Фізико-хімічні властивості мікрокремнезему  
за даними сертифікованої лабораторії виробника.

Показник	Значення
Масова частка МК конденсованого в перерахунку на сухий залишок, не менше, %	97
Форма та середній розмір частинок, мкм.	0,1 -0,3
Насипна щільність, кг/м <sup>3</sup>	220±0,1
Істина щільність, г/см <sup>3</sup>	2,24±0,1
Питома поверхня, см <sup>2</sup> /г	12000±100
Масова частка SO <sub>2</sub> , %	91,4
Масова частка вільних лугів (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O), %	1,6
Масова частка CaO, %	1,3
Масова доля SO <sub>3</sub> , %	0,3
Пуцоланова активність, мг Ca(OH) <sub>2</sub> /г	1575

### 2.2.3. Визначення ефективного вмісту мікрокремнезему

Формування та випробування бетонних зразків проводилось у відповідності із вимогами ДСТУ Б В.2.7-214:2009 "Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками" Бетонні зразки виготовляються в інвентарних металевих формах розміром 10×10×10 см, що відповідає вимогам ГОСТ 22685. Рецептури бетонних сумішей наведені в таблиці 2.4 . Всі зразки зберігалися за умов відносної вологості 95% та температури 20°C. Дані випробувань наведені на рис 2.2. та рис.2.3.

Таблиця 2.4.

Склад бетонної суміші із розрахунку на 1 м<sup>3</sup>

Поз.	Вода (кг)	Цемент (кг)	Пісок (кг)	Щебінь фракційний, мм			МК (кг)	Пласт. (кг)
				2-5	5-10	10-20		
				(кг)				
1	141	360	751	199	443	1021	-	3,6
2	141	360	751	192	443	1021	9	3,6
3	141	360	751	181	443	1021	18	3,6
4	141	360	751	163	443	1021	36	3,6

Для побудови графіка міцності зразків (рис.2.2) використовувалось середнє арифметичне значення серій зразків.

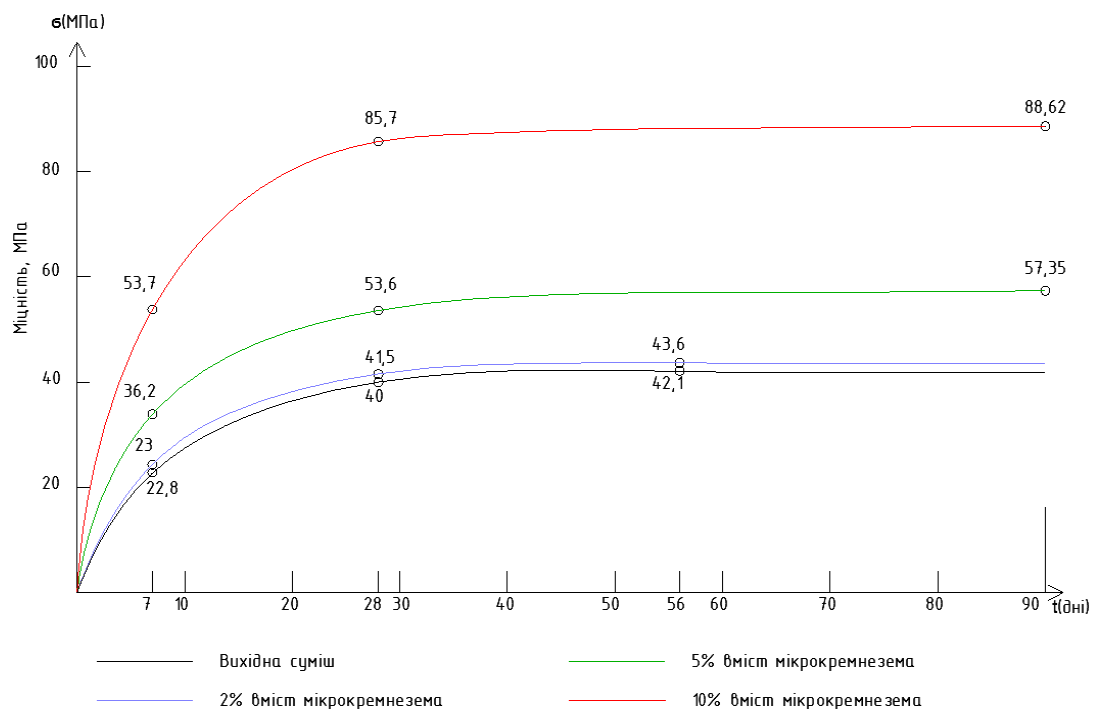


Рис. 2.2. Графік міцності зразків на стиск.

Вміст мікрокремнезему в кількості до 2% не дає суттєвого приросту міцності, при дозуванні 5-10 % відбувається суттєве зростання міцності.

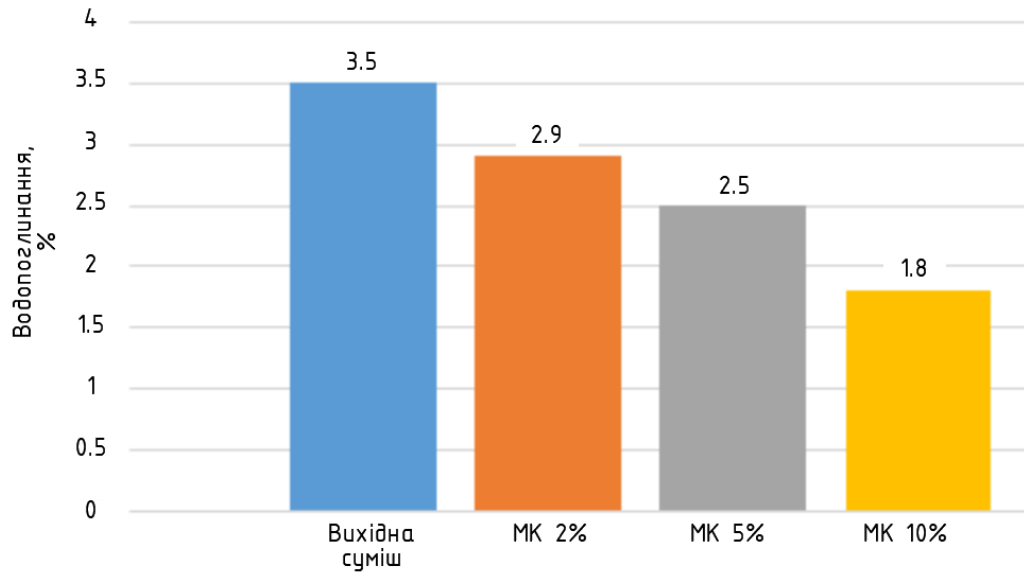


Рис. 2.3. Водопоглинання бетонних зразків.

Із збільшенням вмісту мікрокремнезему зменшується водопоглинання бетонних зразків – це пояснюється дисперсністю МК, що заповнює мікропори та ущільнює гідросилкатами кальцію цементну матрицю. Даний результат підтверджує наявні наукові дослідження в цьому напрямку.

Таблиця 2.5.

Склад хімічних сполук за даними сертифікованої лабораторії виробника.

Добавка	Хімічний склад в %					Розмір зерен	Щільність
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO		
Мікрокремнезем	96	0,10	0,08	0,65	0,16	0,1-0,3 мкм	280-350 кг/мі
Метакаолін	51,4	0,8	42	-	-	10-40 мкм	1250 кг/мі

Таблиця 2.6.

Склад хімічних сполук в цементі сертифікованої лабораторії виробника.

Хімічний склад в %					
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
96	5	5,1	64,2	1,2	0,2

Таблиця 2.7.

Фізико-хімічні властивості метакаоліну  
за даними сертифікованої лабораторії виробника.

Показник	Значення
Форма та середній розмір частинок, %	Пластинчаста 5-30 мкм
Насипна щільність, кг/м <sup>3</sup> .	352
Істина щільність, г/см <sup>3</sup>	2,59
Істина щільність, г/см <sup>3</sup>	2,24±0,1
Питома поверхня, см <sup>2</sup> /г	3000±100
Залишок на ситі № 0,08, %	0,7
Масова частка SiO <sub>2</sub>	51,4
Масова частка Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42
Масова частка Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6
Масова частка TiO <sub>2</sub>	0,5
Пуцоланова активність, мг Ca(OH) <sub>2</sub> /г	1275

#### 2.2.4. Визначення ефективного вмісту метакаоліну

Для фізико-механічних випробувань використані чотири експериментальні рецептури бетонної суміші: №1 (вихідна) і №2, 3, 4 - модифіковані комплексною дрібнодисперсною добавкою на основі метакаоліну (МТК) з відповідною кількістю дозувань 2, 5, 10%. Склади рецептур наведені в таблиці 2.8. Було виготовлено кілька серій зразків у формі куба розмірами 10×10×10 см,

які витримувалися в нормальних умовах (при температурі 20 °С і відносній вологості 95%). Дані випробувань наведені на рис 2.4.

**Таблиця 2.8.**

Рецептури бетонної суміші із розрахунком на 1 м<sup>3</sup>

Найменування матеріалів	Склад №1 Вихідна суміш	Склад №2 2% МТК	Склад №3 5% МТК	Склад №4 10% МТК
Портландцемент ПЦ І-500	360	360	360	360
Пісок річковий	751	751	751	751
Щебінь гранітний фракції 2,5-5 мм	199	192	181	163
Щебінь гранітний фракції 5-10 мм	443	443	443	443
Щебінь гранітний фракції 10-20 мм	1021	1021	1021	1021
Суперпластифікатор	3,6	3,6	3,6	3,6
Метакаолін	-	7,2	18	36
Вода (л)	141	141	141	141

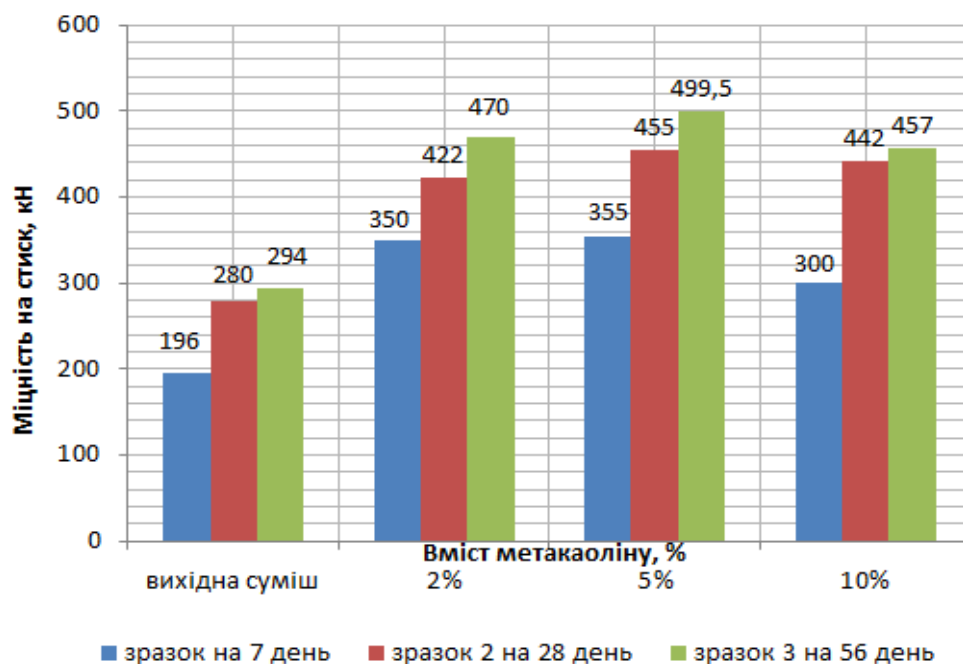


Рис. 2.4. Результати випробування складів бетонів на міцність

Зразки бетонних композитів були витримані протягом 7, 28, 90 днів в нормальних умовах і в процесі механічних випробувань отримано результати, які наведено на рис.2.4.

Для компенсації високої водопотреби метакаолін вводився до складу бетонних сумішей разом із суперпластифікатором на основі полікарбоксилатів.

### 2.2.5. Технологія міксування

Всі компоненти додавалися та перемішувалися від менших фракцій до більших та ретельно міксувалися з поступовим модифікуванням дрібнодисперсними додатками, що забезпечило більш рівномірний розподіл заповнювачів та наповнювачів в суміші (рис.2.5).

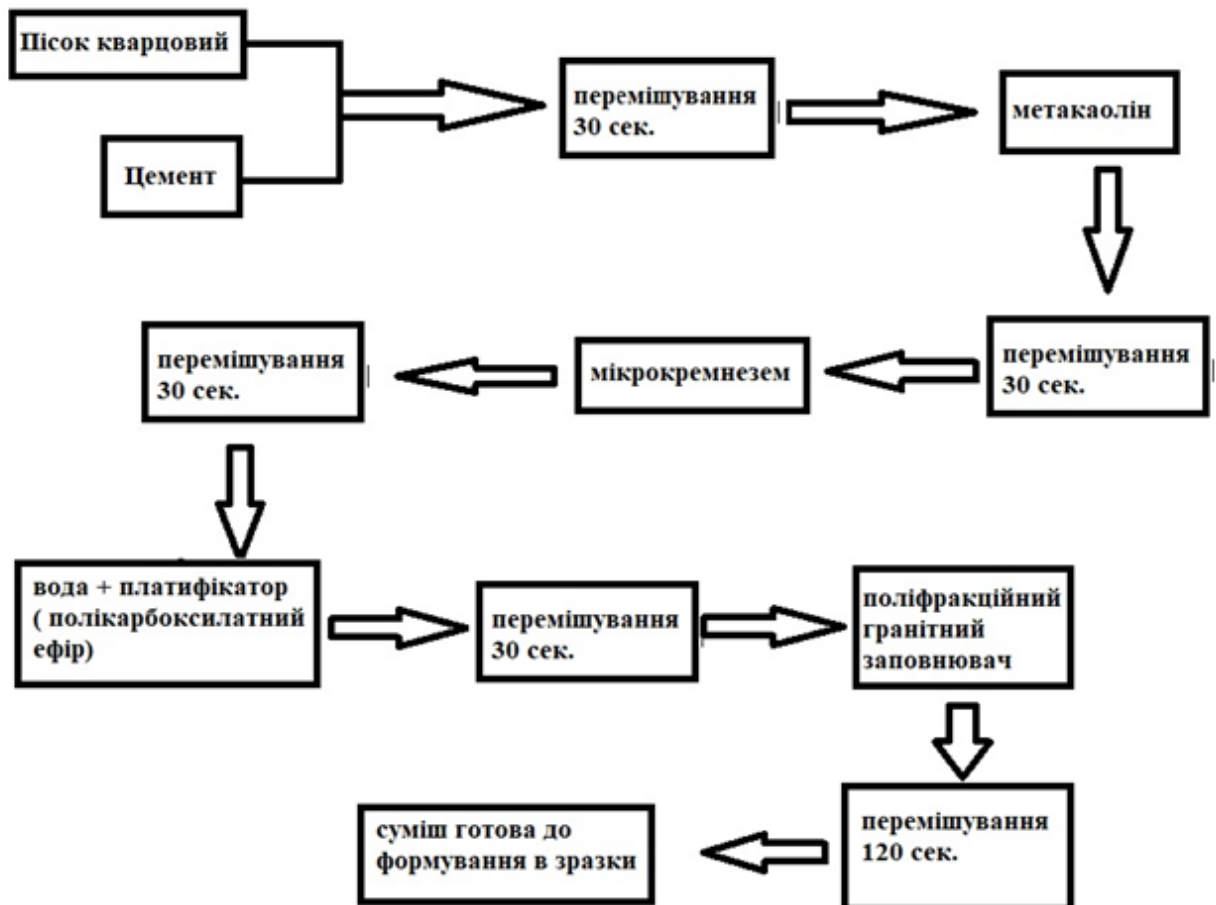


Рис. 2.5. Технологія міксування суміші.



Після перемішування сухої фракції в суміш додавалася вода з пластифікатором полікарбонатом. Таке перемішування сухого складу розподіляє більші мікронні цементні та пуцоланові частинки меншими субмікронними частинками та сприяє максимально щільній упаковці, одночасно викликаючи фізико-хімічну активацію порошкоподібних додатків. Водоцементне відношення склало при цьому 0,26.

### 2.2.6. Рецептатура композиту високої структурної міцності і щільності [77]

На основі проведених раніше випробувань та аналізу результатів робіт в 1 розділі було розроблено дві рецептури бетонної суміші (табл.2.9).

**Таблиця 2.9.**

Рецептури бетонної суміші

	Рецептура №1 кг/м <sup>3</sup>	Рецептура №2 кг/м <sup>3</sup>
Цемент ПЦ-I 500 (ДСТУ Б В.2.7-46:2010)	600	600
Кварцова пудра 50 мкм.	-	<b>30</b>
Пісок кварцовий, фракція 0,4-0,63 мм	584	520
Щебінь діоритовий фракція 2/5 мм	315	315
Щебінь діоритовий фракція 5/10 мм	315	315
Щебінь діоритовий фракція 10/20 мм	660	660
Мікрокремнезем 0,1-0,3 мкм.	-	<b>60</b>
Метакаолін 1-40 мкм	-	<b>30</b>
Вода дистильована	160	<b>160</b>
Фібра	1%	1%
Пластифікатор	5%	5%
Міцність на стиск в кН	<b>631</b>	<b>1205</b>

Зразки бетонного композиту рецептури №1, які були витримані протягом 28 днів у нормальних умовах, подолали відмітку міцності на стиск у 631 кН, водночас, зразки рецептури №2 - у 1155 кН, що переважає показник найвищого класу бетону C100/115 (згідно стандарту *DIN EN 206-1/DIN 1045-2* [55]). Консистенція бетонної суміші визначалась конусом Абрамса [77] для складу №1 складає 4 см, а для складу №2 – 9 см.

### 2.3. Методи випробувань

Зростання інтересу до нанорозмірних матеріалів стимулювало дослідження їх структури. Великий обсяг інформації дають, перш за все, методи високороздільної електронної мікроскопії та різні спектроскопічні методи.

Найбільш інформативними методами визначення кристалічної структури є методи *X*-променево структурного аналізу, які ґрунтуються на явищі дифракції *X*-променів на кристалічній гратці. За допомогою цих методів можна встановити такі важливі характеристики нанокристалів як розмір та розорієнтацію кристалічних блоків, ступінь спотворення кристалічної структури (мікродеформації). В деяких випадках можна навіть встановити характер з'єднання нанокристалічних блоків [78].

#### 2.3.1. Електронно-растрова мікроскопія

Визначення особливостей впливу різних модифікаторів і їх комплексів на формування гідратних фаз і мікроструктури зламів цементного каменю проводили за допомогою растрового електронного мікроскопу фірми "Zeiss" *EVO-50* з використанням *CCD*-детектора, який може обробляти зразки діаметром 25 мм на аналітичній робочій відстані 8,5 мм завдяки комбінації великого ступеня руху, похилих детекторів та конічної об'єктивної лінзи (рис.2.6).

Елементний склад композитів визначався за допомогою *X*-променевого аналізатора *Link-860, Oxford IncaEnergy 450*.



Рис. 2.6. Растровий електронний мікроскоп фірми "Zeiss" EVO-50 з використанням CCD-детектора [79].

### 2.3.2. Високороздільна X-променева дифрактометрія

X-променеві дослідження фазового складу зразків цементного каменю проводились на дифрактометрі *X'Pert PRO MRD* в однокристальній схемі дифракції для  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання (рис.2.7). Вихідні зразки подрібнювались і у вигляді дрібнодисперсного порошку просіювались через сито, діаметр комірок якого складав  $\sim 0,08$  мм. Дифрактометр *PANalytical X'Pert Pro MRD*, оснащений X-променевою трубкою (лінійний вертикальний фокус) потужністю 1,6 кВт із  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  випромінюванням ( $\lambda=1,5405$  Å), симетричним  $4\times\text{Ge}(220)$  монохроматором та прорізним  $\text{Ge}(220)$  аналізатором.

Завдяки високій роздільній здатності та широкого діапазону довжин хвиль, дифракція X-променів є чутливим методом для аналізу тонких плівок товщиною від кількох атомних площин до десятків мікрометрів. Дифракційні методи є недеструктивними, а отже не потребують попередньої обробки зразків. Аналіз може бути проведений для цілого спектру матеріалів, від досконалих монокристалів до аморфних матеріалів. Вибір методології аналізу матеріалів залежить від їхньої структурної форми.

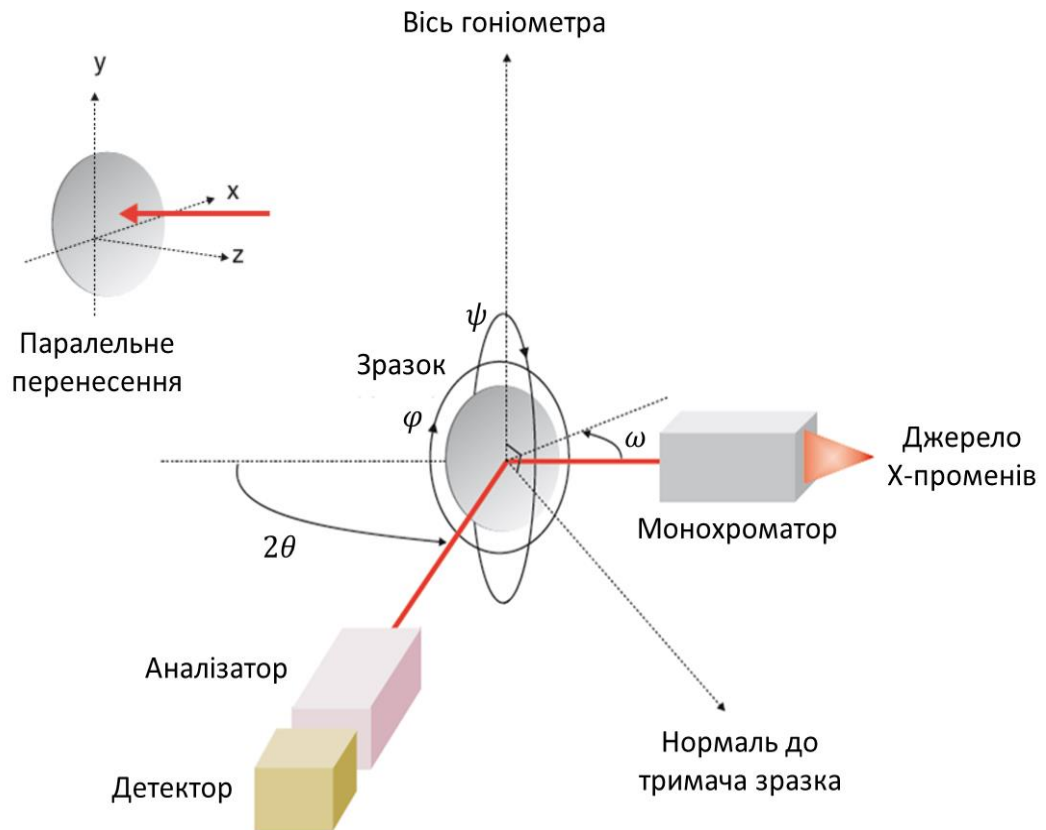


Рис.2.7. Ілюстрація ключових компонентів дифрактометра [79].

Методи  $X$ -променевого аналізу стосовно нанокристалічних матеріалів активно розвиваються в даний час. Класичні методи  $X$ -променевого аналізу полікристалів, включаючи метод Рітвельда, базуються на уявленнях про тривимірну періодичну атомну структуру кристалічних матеріалів. З точки зору такого підходу, різні порушення періодичності (дефекти) є фактором, що заважає виявленню усередненої атомної структури. Для нанокристалічних матеріалів локальні порушення періодичної структури самі є елементами наноструктури, що невід'ємно наявні в даних об'єктах, або спеціально створені. Викликані такими об'єктами та їх концентрацією дифракційні ефекти являють значний інтерес як джерело інформації про структуру цих "дефектів" [79].

Для визначення середніх розмірів наночасток, параметрів розподілу за розмірами, величин мікрODEформацій широко використовуються  $X$ -променеві методи дослідження реальної структури полікристалів, засновані на аналізі зміщення, розширення і форми окремих дифракційних піків. Методи повно-

рофільного аналізу дозволяють уточнювати атомну структуру наночасток і одночасно отримувати інформацію про їх розміри і форму, якщо наночастки в досліджуваних зразках розорієнтовані довільним чином і не мають специфічних когерентних границь стикування одна з одною (ідеальні нанопорошки). Нарешті, методи моделювання дифракційних картин для когерентних наноструктур дозволяють враховувати і аналізувати ефекти дифузного розсіяння не лише в околі брегівських максимумів, але й в областях фону. Очевидно, що найбільше інформації міститься в усьому профілі X-променевих дифрактограм і необхідно розвивати методи, що здатні використовувати цю інформацію для визначення структурних характеристик нанокристалів.

Експериментальні X-променеві данні аналізувалися за допомогою програмного забезпечення *Match3* з використанням методу Рітвельда.

*Match3* - це програма для аналізу кристалічних структур й обчислення відповідних рентгено- чи нейтронограмм для полікристалічних зразків. В основу програми покладена ідея використання специфічних кристалографічних *know-how* для інтуїтивної генерації структурних моделей.

Дуже часто, успіх подібних програм залежить від початкової моделі структури. Користувач повинен ефективно модифікувати відомі кристалічні структури (зміна трансляції й обертання атомів чи молекул, заміна, вилучення і втілення атомів чи молекул, зниження симетрії), або створювати нові (за відносно короткий час) тільки з використанням кристалографічних і кристалохімічних знань. Отже, *Match3* забезпечує підтримку в аналізі визначення параметрів структури [80].

Критерієм достовірності створеної чи модифікованої моделі є обчислена порошкова дифрактограма, яка в значній мірі наближена до ідеального випадку. Це означає, що одна з важливих вимог - прецизійні виміри інтенсивності X-променевого випромінювання, чи нейтронів, на досліджуваному порошку. З одного боку, відхилення експериментальної дифрактограми від теоретичної – вагома причина неприйнятності пропонованої моделі реальної стру-

ктури. З іншого боку, дуже ймовірно, що необхідно врахувати вплив текстури. Тому, порівняння з розрахунковою дифрактограмою вимагає її точного врахування. Отже, імітація повинна дозволяти вибирати параметрами експерименту, такі як: випромінювання, геометрія експерименту, аномальна дисперсія, фіксовані чи перемінні щілини, різні корекції інтенсивності, врахування фону, дублетної структури лінії випромінювання і т.д.

Дана програма має широке застосування в задачах фазового аналізу, визначення орієнтації текстури, симуляції порошкової дифрактограми для фаз, для яких є лише дані, отримані для монокристалів.

#### 2.4. Метод Рітвельда

В основі методу лежить використання інтенсивності ( $I_i$ ) або кількості імпульсів у кожній точці дифракційної картини ( $2\theta_i$ ) як незалежний вимір замість інтегральної інтенсивності рефлексу. Для опису профілю дифракційної лінії вводяться аналітичні функції, що характеризуються кількома додатковими параметрами, які уточнюються разом із структурними параметрами. Відповідно замість відносно малої кількості інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній, кількість яких, як правило, не дозволяє уточнити структурні параметри всіх атомів методом найменших квадратів (МНК), в порошковій дифрактограмі використовується велика кількість незалежних вимірювань. Це дозволяє отримати максимум інформації, що міститься в даних порошкового рентгендифракційного експерименту, і уточнити як структурні параметри, так і параметри профілю лінії та фону [81].

У цьому розділі наводяться основні рівняння та уточнення, що використовуються методом Рітвельда. Формули дано у найбільш простому для розуміння вигляді. Необхідно пам'ятати, що залежно від джерела випромінювання, геометрії зйомки та функціоналу, який уточнюється вони можуть бути модифіковані в тій чи іншій програмі та, за бажанням автора програми, наводяться або опускаються в інструкції користувача. Теоретичні та практичні поради можна знайти в монографіях [82].

### 2.4.1. Основні рівняння методу Рітвельда

Для уточнення методом Рітвельда використовується цифрова X-променева дифрактограма, що містить значення інтенсивності дифракційної картини залежно від кута  $2\theta$  по точках. З практичного погляду зручно користуватися індексом  $i$  для позначення  $i$ -тої точки дифрактограми замість значення кута  $2\theta$ . Тоді можна ввести рівняння.

$$2\theta_i = 2\theta_0 + i \cdot \Delta 2\theta, \quad i \in [0, \dots, N-1], \quad (2.1)$$

де  $2\theta_0$  – початковий кут зйомки,  $\Delta 2\theta$  – крок зйомки,  $i$  – номер даної точки на дифрактограмі,  $N$  – загальна кількість точок.

Тоді виміряна у точці  $i$  інтенсивність  $y$  складається з двох складових

$$y_i (\text{експ.}) = y_{s_i} (\text{експ.}) + y_{b_i} (\text{експ.}),$$

де  $y_i$  (експ.) - спостерігається інтенсивність у точці  $i$ ;  $y_{s_i}$  (експ.) - інтенсивність, що визначається структурою в точці  $i$ ;  $y_{b_i}$  (експ.) - інтенсивність фону в точці  $i$ .

Тоді  $N$  дискретних значень інтенсивності описуються за допомогою певної модельної функції з кількістю параметрів, що уточнюються  $M$  ( $M \ll N$ ). Вона визначається досить складним чином з моделі приладу та моделі кристалічної структури:

$$y_i (\text{віднім.}) = y_i (\text{прилад} + \text{структур}) \quad (2.2)$$

Компоненти цієї модельної функції, що роблять внесок у розрахункову інтенсивність  $y_{ci}$  в точці  $i$  дифрактограми, власне і складає базове рівняння для уточнення структури методом Рітвельда:

$$y_{ci} = S \cdot \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot F_{prof} \cdot (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot P_{hkl} \cdot A + y_{bi}, \quad (2.3)$$

де  $s$  – фактор шкали;  $LP(2\theta_{hkl})$  - фактор Лоренца та поляризації в позиції рефлексу  $hkl$ ;  $F_{prof}$  - профільна функція рефлекса  $hkl$  в точці  $i$ ;  $|F_{hkl}|^2$  – структурний фактор рефлекса  $hkl$ ;  $P_{hkl}$  – текстурний параметр площини  $hkl$ ;  $A$  – фактор поглинання;  $y_{bi}$  – інтенсивність фону в точці  $i$ .

Для оптимальної збіжності різниця експериментальної та обчисленої

інтенсивності мінімізуємо нелінійним методом найменших квадратів:

$$\sum w_i \cdot (y_i - y_{ci})^2 \rightarrow \min, \text{ де } w_i - \text{ваговий фактор в точці } i.$$

Ваговий фактор  $w_i$  можна подати як зворотну дисперсію (середньоквадратичне відхилення) виміряної інтенсивності в точці  $i$ , де статистична помилка окремого виміру  $y_i$  (експ.) вважається підпорядкованою розподілу Пуассона:

$$w_i = \sigma = \sqrt{y_i(\text{obs})} = \sqrt{Z \cdot t}, \quad (2.4)$$

де  $Z$  – число імпульсів в секунду,  $t$  – час в точці  $i$ .

### 2.4.2. Способи опису фону

Важливим моментом для успішного уточнення структури є чіткий поділ інтенсивності рефлексу та інтенсивності фону. У деяких випадках розсіювання фону як небажана компонента дифрактограми може бути проігнорована чи зовсім видалена. Це може бути справедливим тоді, коли фон не є властивістю досліджуваної речовини. Але у звичайному випадку акуратний опис фону є важливим пунктом при описі профілю. Досі не існує універсальної моделі опису фону, яка б підходила для будь-якого випадку: або занадто мало, або занадто багато інтенсивності йде на фон, що призводить до спотворення інтегральної інтенсивності рефлексу та подальших спотворень теплових факторів. Особливо складно дається опис високого тла, викликаного різними факторами [82].

Нижче наведено фактори, які можуть впливати на підвищення фону:

- Розсіювання в оточенні зразка (повітря, утримувач зразка, невдало підібрані щілини на рентгенівській трубці тощо);
- Вторинна флюоресценція через неправильно підібране випромінювання;
- Недостатня кристалічність досліджуваної проби;
- Аморфна складова у досліджуваному зразку.

Для опису фону у точці  $i$  дифрактограми існує безліч підходів, основні описані нижче.



### 2.4.3. Інтерполяція між вибраними точками

Широко поширений у минулому підхід полягає в описі фону за допомогою лінійної, квадратичної або кубічної інтерполяції між певними точками фону вручну користувачем. Така методика оптимально працює для високосиметричних з'єднань з невеликими параметрами ґратки, для яких легко визначити фон у областях, де рефлекси не перекриваються між собою. Для низькосиметричних речовин знайти таку область практично неможливо, особливо в далекокутовій області зйомки, тому інтерполяція в цьому випадку не використовується. Удосконалений спосіб інтерполяції певних точок фону вручну використовується в програмному комплексі *Mach 3* [82]:

$$\gamma_{bi,calc} = A \cdot \gamma_{bi,obs} \cdot [(1+C) \cdot 2\theta + D] + B, \quad (2.5)$$

де  $\gamma_{bi,calc}$  – розрахована інтенсивність фону в точці  $i$ ;  $\gamma_{bi,obs}$  – експериментальна інтенсивність фону в точці  $i$ ;  $A, D, C, D$  – уточнювальні параметри.

### 2.4.4. Аналітична функція з параметрами, що уточнюються

Довгий час було поширене використання полінома  $n$ -го порядку з варіабельним початком рахунку:

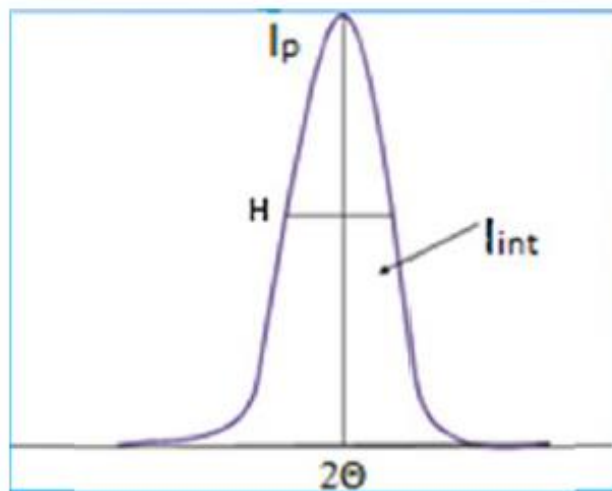
$$\gamma_{bi} = \sum_{n=0}^n B_n [BKROS]^n, \quad (2.6)$$

де  $B_n$  – коефіцієнти полінома;  $BKPOS$  – відлік рахунку в градусах  $2\theta$ ;  $n$  – ступінь полінома.

Як правило, кількість коефіцієнтів полінома обмежена. Поліном добре працює в багатьох випадках при моделюванні трохи хвилеподібного фону, але не є досить гнучким для опису фону великої кривизни і не має під собою ніяких фізичних основ. На жаль, на даний момент не існує універсального способу опису фону для кількісного аналізу суміші аморфної та кристалічної фаз. В такому випадку користуються або методом підмішування відомої кількості еталонної кристалічної речовини або задовольняються напівкількісною оцінкою (більше-менше) відносної кількості аморфної складової [82].

### 2.4.5. Профільна функція для опису X-променевого максимуму

Якщо уявити, що гоніометр дифрактометра має нескінченно вузькі щілинні пристрої та речовина, що вивчається, має ідеальну кристалічну ґратку, що складається з великих кристалітів, то отримана дифрактограма являла б собою набір δ-функцій, положення яких визначається кутом відображення Вульфа-Брегга, а висота – інтенсивністю. Насправді профільна функція X-променевого відбивання є згортою трьох функцій: інструментальної функції, функції розсіювання X-променів та функції, яка визначається властивостями кристалічної ґратки зразка. Тому X-променеві відбиття мають ширину, яка складається з розширення, що визначається геометрією дифрактометра, і розширення, яке пов'язане з напругами та дефектами кристалічної решітки зразка та ступенем його дисперсності і називаються X-променевими піками. X-променеві піки мають форму (рис.2.8) і для них апроксимації потрібні функції, що мають таку саму форму. Існує кілька аналітичних функцій, які можна використовувати як профільні функції  $F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_k)$  для розрахунку модельної X-променевої дифрактограми [82].  $2\theta_i$  – реальний кут,  $2\theta_k$  – кут Вульфа-Брегга в максимальній точці  $k$ -го піку, розрахований за періодами ґратки.



Ри.2.8. Основні параметри дифракційного максимуму [83].  $I_p$  – інтенсивність в максимальній точці піку;  $I_{in}$  – інтегральна інтенсивність,  $H_k$  – ширина на половині висоти  $2\theta$  – кут Вульфа-Брегга.

Функція Гауса:

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{C_0}{H^2 k} (2\theta_i - 2\theta_k)^2\right], \quad C_0 = 4 \ln(2). \quad (2.7)$$

Функція Лоренца:

$$L = \frac{2\sqrt{C_0}}{\pi H_k} \frac{1}{1 + \frac{C_0}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2}, \quad C_0 = 4. \quad (2.8)$$

Функція Гауса має округлу вершину і бічні сторони, що швидко спадають, ця функція добре описує вершини X-променевих піків (рис. 2.9). Функція Лоренца має вузьку гостру вершину і бічні схили, що повільно спадають, ця функція добре описує бічні частини X-променевих піків.

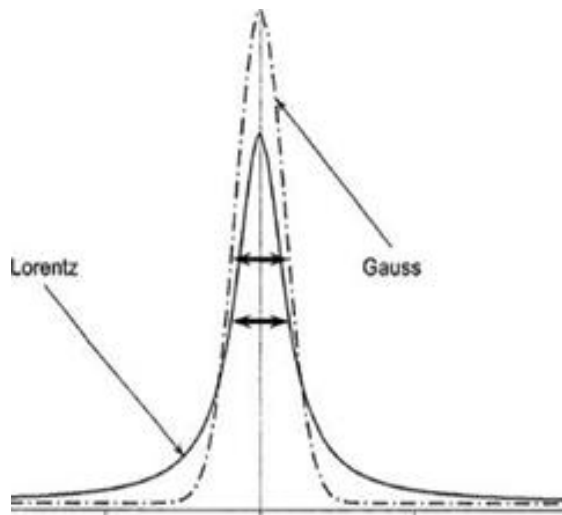


Рис. 2.9. Профільні функції [83].

Випромінювання, що генерується рентгенівською трубкою, складається з гальмівного та характеристичного випромінювання. Спеціально підібрані фільтри поглинають весь спектр, крім найсильнішої  $K_{\delta}$  лінії, яка є  $K_{\delta_1}$  та  $K_{\delta_2}$  дублетом з близькими довжинами хвиль. Тому кожне X-променеве відбивання є сумою двох накладених відбитків від однієї і тієї ж серії паралельних площин кристалічної решітки з різними довжинами хвиль  $K_{\delta_1}$  та  $K_{\delta_2}$ . Профільна функція  $F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_k)$  для розрахунку модельної X-променевої дифрактограми також береться як сума двох профільних функцій [83].

Перевага методу Рітвельда в тому, що навіть рефлекси, що сильно перекриваються, відносно просто моделюються і уточнюються. Однак для складних багатофазних сумішей (наприклад, для кількісного аналізу) з дуже високим ступенем перекриття рефлексів не вдається досягти збіжності методом Рітвельда через те, що стандартні профільні функції не дозволяють однозначно розкласти інтенсивність піків. Використання так званого підходу уточнення фундаментальних параметрів (*Fundamental Parameters Approach - FPA* (Cheary, Coelho, Cline, 2004), реалізованого в програмі *Match3*, може навіть у разі великої кількості фаз призводити до успішного уточнення там, де не справляються традиційні функції [83].

#### 2.4.6. Асиметрія

Інструментальна функція, яка визначається геометрією приладу, несиметрична щодо свого максимуму, особливо в області малих кутів  $2\theta$  (рис. 2.10). Тому необхідно ввести параметр, що описується формулою  $F_{pro}(2\theta_i - 2\theta_k)$  для розрахунку форми піку.

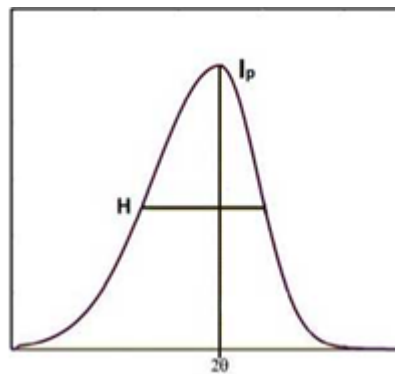


Рис.2.10. Вид асиметричного рефлексу [83].

Параметр асиметрії розраховується по формулі: (Riello et al, 1995):

$$a = 1 + \left( A \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k \operatorname{tg} \theta_k} \right) \cdot \exp \left[ - \frac{|2\theta_i - 2\theta_k|}{2H_k} \right], \quad (2.9)$$

де  $H_k$  – ширина  $k$ -того піку на половині його висоти;  $2\theta_k$  – кут в максимальній точці  $k$ -того піку;  $2\theta_i$  – поточний кут;  $A$  – уточнюваний параметр асиметрії, початкове значення за замовчанням дорівнює 0.

### 2.4.7. Фактор Лоренца та поляризації

Фактор Лоренца показує, скільки часу знаходився вузол оберненої ґратки на сфері відбивання під час виміру. Найпростіша формула для обліку геометричного фактору Лоренца при геометрії на проходження виглядає так:

$$L = 1/\sin(2\theta) \text{ ( для монокристалів),} \quad (2.10)$$

$$L = 1/(4\sin^2\theta \cdot \cos\theta) \text{ ( для порошоків).} \quad (2.11)$$

Поправка для джерела з монохроматором:

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta_{mono}) \cdot \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\theta_{mono})}, \quad (2.12)$$

$2\theta_{mono}$  – кут монохроматора, який відповідає площині кристалу монохроматора.

### 2.4.8. Фактор повторюваності

Фактор повторюваності або кратність  $M$  (*multiplicity*) рефлексу  $hkl$  (рівняння 2.3) визначається числом симетрично еквівалентних (і рівних інтенсивністю) відбивань від паралельних сімейств площин, що дають внесок у цю дифракційну лінію на порошковій дифрактограмі. Фактор повторюваності залежить від індексів відбивання та симетрії кристала. Мінімальна величина  $M$  дорівнює 2 за законом Фріделя [83].

Наприклад, у кубічній сингонії ( $a=b=c$ ) відбивання від сімейств площин (100), (010), (001), (-100), (0-10), (00-1) у порошковій дифракції за рівнянням Вульфа-Брегга невіразні (однаковий кут дифракції, однакова інтенсивність), всі вони накладаються один на інший, роблячи внесок у дифракційну лінію, що позначається дифракційним символом 100; інтенсивність цього піку зростає у шість разів, тому що  $M=6$ . Зниження симетрії структури змінює кратність  $M$ , причому, як правило, відповідно до рівняння Вульфа-Брегга зростає кількість рефлексів [83].

### 2.4.9. Фактори розбіжності / *R*-factors

Рівень відповідності експериментальної та розрахованої X-променевої дифрактограми оцінюється за допомогою, так званих, *R*-факторів (факторів розбіжності від англ. Residuals або достовірності). *R*-фактори умовно поділяються на "профільні", що показують відповідність кожної виміряної точки дифрактограми, включаючи точки фону, і "структурні", для розрахунку яких використовуються лише експериментальні точки, які роблять внесок у дифракційний максимум. Профільні ділять на "профільний"  $R_p$  та "профільний-зважений"  $R_{wp}$  фактори:

$$R_p = \frac{\sum_i (y_{i0} - y_{ic})}{\sum_i y_{i0}}, \quad R_{wp} = \left( \frac{\sum_i w_i (y_{i0} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{i0}^2} \right)^{1/2}, \quad R_{wp} = \left( \frac{N - P - C}{\sum_i w_i y_{i0bs}^2} \right)^{1/2}, \quad (2.13)$$

$N$  – число точок на дифрактограмі,  $P$  – число параметрів уточнення,  $C$  – число пов'язаних параметрів уточнення.

Для оцінки якості уточненої структурної моделі частіше використовують Бреґгівській *R*-фактор  $R_b$  і рідше структурний  $R_F$ :

$$R_b = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}, \quad R_F = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum F_{obs}}. \quad (2.14)$$

### 2.4.10. Похибки

Майже всі структурні, профільні та інструментальні параметри, що уточнюються, входять у формулу профільної функції нелінійно. Методи оцінки нелінійних параметрів є ітераційний процес, кожної ітерації методом найменших квадратів визначаються так звані зсуви. Нова величина кожного параметра, що уточнюється, визначається як сума його значення, отриманого на попередній ітерації, і його зсуву, отриманого на поточній ітерації. На кожній ітерації розраховується коваріаційна матриця для визначення дисперсій зсувів, які є і дисперсіями уточнюваних параметрів. Корінь квадратний з дисперсії (стандартне відхилення) наводиться у дужках поруч із значеннями параметрів при відображенні результатів уточнення [83].

## 2.5. Вейвлет-перетворення

Вейвлет-перетворення, це перетворення, схоже на перетворення Фур'є (або набагато більше на віконне перетворення Фур'є) з зовсім іншою функцією оцінки. Основна відмінність полягає в наступному: перетворення Фур'є розкладає сигнал на складові як синусів і косинусів, тобто функцій, локалізованих у Фур'є-просторі, а вейвлет-перетворення навпаки, використовує функції, локалізовані як у реальному, так і у Фур'є-просторі. Загалом, вейвлет-перетворення може бути виражене наступним рівнянням [84-86]:

$$F(a,b) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\psi(a,b). \quad (2.15)$$

$\psi$  – деяка функція. Функція може бути обрана довільним чином, але вона повинна відповідати певним правилам.

Як бачимо, вейвлет-перетворення насправді є нескінченним з безліччю різних перетворень залежно від оціночної функції, яка використовується для його розрахунку. Це є основною причиною, чому термін "вейвлет-перетворення" використовується в різних ситуаціях і для різних застосувань. Також є безліч типів класифікації варіантів вейвлет-перетворення. В даній роботі використовувався лише розподіл, заснований на ортогональності вейвлетів. Можна використовувати ортогональні вейвлети для дискретного перетворення і неортогональні вейвлети для безперервного. Ці два види перетворення мають такі властивості:

1. Дискретне вейвлет-перетворення повертає вектор даних тієї ж довжини, як і вхідний. Зазвичай, навіть у цьому векторі багато даних майже дорівнюють нулю. Це відповідає факту, що він розкладається на набір вейвлетів (функцій), які ортогональні до їхнього паралельного перенесення та масштабування. Отже, ми розкладаємо подібний сигнал на ту ж саму чи меншу кількість коефіцієнтів вейвлет-спектру, як і кількість точок даних сигналу. Подібний вейвлет-спектр дуже хороший для обробки та стиснення сигналів, наприклад, оскільки ми не отримуємо тут надмірної інформації.
2. Безперервне вейвлет-перетворення, навпаки, повертає масив на один ви-

мір більше вхідних даних. Для одновимірних даних ми отримуємо зображення площини час-частота. Можна легко простежити зміну частот сигналу протягом його тривалості та порівнювати цей спектр із спектрами інших сигналів. Оскільки тут використовується неортогональний набір вейвлетів, дані висококорельовані і мають велику надмірність. Це допомагає бачити результат у ближчому людському сприйнятті вигляді.

### 2.5.1. Дискретне вейвлет-перетворення

Дискретне вейвлет-перетворення (*DWT*) – реалізація вейвлет-перетворення з використанням дискретного набору масштабів та переносів вейвлета, що підпорядковуються деяким певним правилам. Іншими словами, це перетворення розкладає сигнал на взаємно ортогональний набір вейвлетів, що є основною відмінністю від безперервного вейвлет-перетворення (*CWT*), або його реалізації для часових дискретних рядів, іноді званої безперервним вейвлет-перетворенням дискретного часу (*DT-CWT*) [84-86].

Вейвлет може бути сконструйований з функції масштабу, яка визначає властивості його масштабованості. Обмеження у тому, що функція масштабу має бути ортогональна до своїх дискретних перетворення, що передбачає деякі математичні обмеження на них.

$$\Phi_{(x)} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} ak\varphi(Sx - k),$$

де  $S$  – фактор масштабу (зазвичай вибирається як 2). Більше того, площа під функцією має бути нормалізована і функція масштабування має бути ортогональною до своїх чисельних переносів

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x)\varphi(x+1)dx = \delta.$$

Після введення деяких додаткових умов (оскільки вищезгадані обмеження не призводять до єдиного рішення) ми можемо отримати результати всіх цих рівнянь, тобто кінцевий набір коефіцієнтів, які визначають функцію масштабування, а також вейвлет. Вейвлет виходить з масштабуючої функції як  $N$  де  $N$  – парне ціле. Набір вейвлетів формує ортонормований базис, який



ми використовуємо для розкладання сигналу. Слід зазначити, що зазвичай лише кілька коефіцієнтів якщо будуть ненульовими, що спрощує розрахунки [84-86].

На рис.2.11 - 2.13 показані деякі масштабуючі функції та вейвлети. Найбільш відомим сімейством ортонормованих вейвлетів є сімейство Добеші. Ці вейвлети зазвичай позначаються числом ненульових коефіцієнтів  $ak$ . Отже, ми зазвичай говоримо про вейвлет Добеші 4, Добеші 6, і т.д. Грубо кажучи, зі збільшенням числа коефіцієнтів вейвлету функції стають гладкішими [84-86].

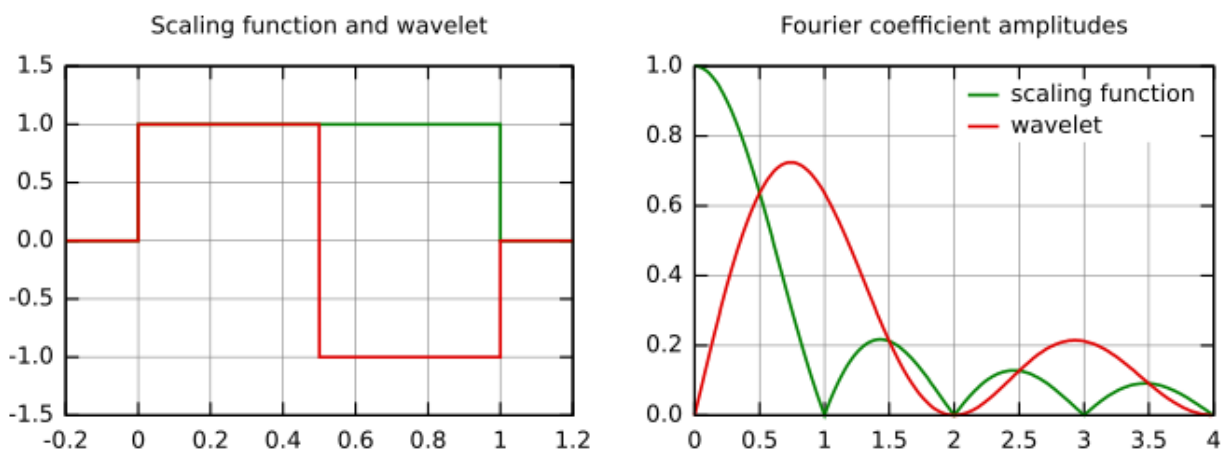


Рис.2.11. Функція масштабування Хаара та вейвлет (ліворуч)  
та їх частотні складові (праворуч) [58].

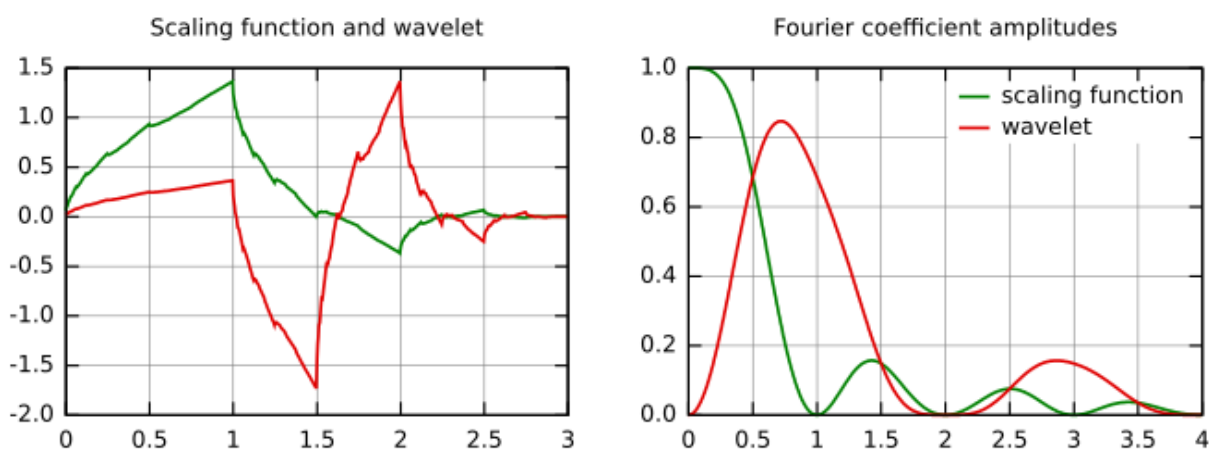


Рис.2.12. Функція масштабування Добеші 4 та вейвлет (ліворуч)  
та їх частотні складові (праворуч) [58].

Це явно видно при порівнянні вейвлет Добеші 4 і 20 (рис.2.12, рис.

2.13), представлених нижче. Інший зі згаданих вейвлетів - найпростіший вейвлет Хаара, який використовує прямокутний імпульс як функцію, що масштабує [84-86].

Існує кілька видів реалізації алгоритму дискретного вейвлет-перетворення. Найстаріший і найвідоміший алгоритм Малла (пірамідальний). У цьому алгоритмі два фільтри – що згладжує та не згладжує складаються з коефіцієнтів вейвлета і ці фільтри рекурентно застосовуються для отримання даних для всіх доступних масштабів. Якщо використовується повний набір даних  $D=2N$  і довжина сигналу дорівнює  $L$ , спочатку розраховуються дані  $D/2$  для масштабу  $L/2N - 1$ , потім дані  $(D/2)/2$  для масштабу  $L/2N - 2$ , поки в кінці не вийде 2 елементи даних для масштабу  $L/2$ . Результатом роботи цього алгоритму буде масив тієї ж довжини, що і вхідний, де дані зазвичай сортуються від найбільших масштабів до найменших [84-86].

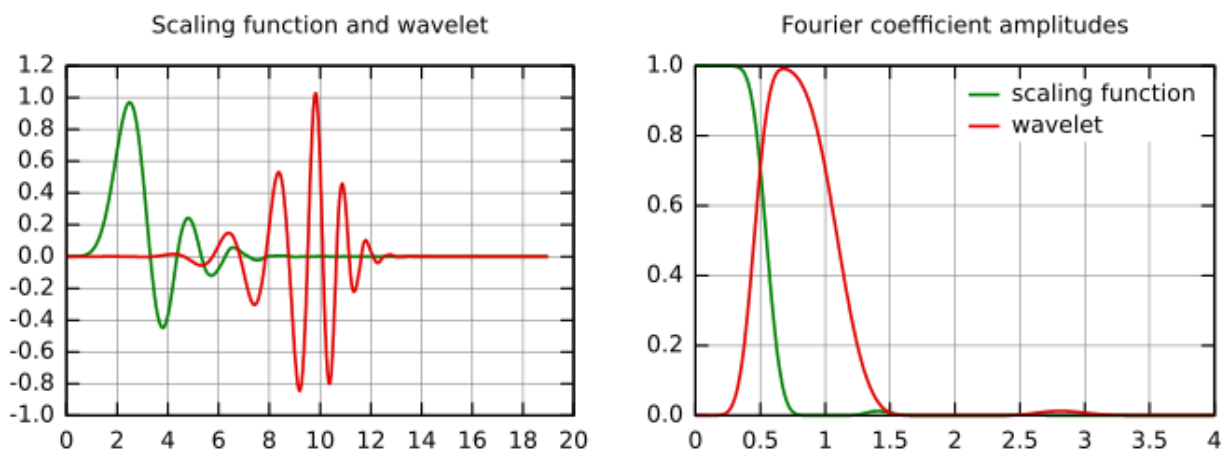


Рис. 2.13. Функція масштабування Добеші 20 та вейвлет (ліворуч) та їх частотні складові (праворуч) [58].

Дискретне вейвлет-перетворення може використовуватися для простого та швидкого видалення шуму із зашумленого сигналу. Якщо ми візьмемо лише обмежену кількість найвищих коефіцієнтів спектра дискретного вейвлет-перетворення, і проведемо зворотне вейвлет-перетворення (з тим самим базисом) ми можемо отримати сигнал більш-менш очищений від шуму. Є кілька

способів, як вибрати коефіцієнти, які потрібно зберегти [84-86].

$$K = \frac{\text{Median}(y_{ij})}{0,6745},$$

де  $y_{ij}$  відповідає всім коефіцієнтам найбільш високого піддіапазону масштабу розкладання (де, як передбачається, повинна бути більша частина шуму). Або дисперсія шуму може бути отримана незалежним шляхом, наприклад, як дисперсія сигналу АСМ, коли сканування не йде. Для найбільш високого піддіапазону частот (універсальний поріг) або для кожного піддіапазону (для адаптивного за масштабом порога) або для оточення кожного пікселя в піддіапазоні (для адаптивного за масштабом та простором порогу) дисперсія розраховується як:

$$\delta_y^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{i,j}^n y_{i,j}^2.$$

### 2.5.2. Безперервне вейвлет-перетворення

Безперервне вейвлет-перетворення (*CWT*) – реалізація вейвлет-перетворення з використанням довільних масштабів та практично довільних вейвлетів. Вейвлети, що використовуються, не ортогональні і дані, отримані в ході цього перетворення високо корельовані. Для дискретних часових послідовностей також можна використовувати це перетворення, з обмеженням, що найменші переноси вейвлета повинні дорівнювати дискретизації даних. Це іноді називається безперервним вейвлет-перетворенням дискретного часу (*DT-CWT*) і це найчастіше використовуваний метод розрахунку *CWT* у реальних застосуваннях. У принципі безперервне вейвлет-перетворення працює використовуючи безпосередньо визначення вейвлет-перетворення, тобто. ми розраховуємо згортку сигналу із масштабованим вейвлетом. Для кожного масштабу ми отримуємо в такий спосіб набір тієї ж довжини  $N$ , що і вхідний сигнал. Використовуючи  $M$  довільно вибраних масштабів, ми отримуємо поле  $N \times M$ , яке безпосередньо представляє площину час-частота. Алгоритм, що використовується для цього розрахунку, може бути заснований на прямій зго-

ртці або на згортці за допомогою множення у Фур'є-просторі (це іноді називається швидким вейвлет-перетворенням). Вибір вейвлета для використання у розкладанні на час-частоту є найважливішою річчю. Цим вибором ми можемо впливати на роздільну здатність результату за часом і за частотою. дещо збільшити загальну роздільну здатність за частотами або за часом. Це прямо пропорційно ширині вейвлета, що використовується в реальному і Фур'є-просторі. Якщо, наприклад, використовувати вейвлет Морле (реальна частина – затухаюча функція косинуса), то можна очікувати високої роздільної здатності за частотами, оскільки такий вейвлет дуже добре локалізований за частотою. навпаки, використовуючи вейвлет Похідна Гауссіана (*DOG*) ми отримаємо хорошу локалізацію за часом, але погану за частотою [84-86].

## 2.6. Висновки до другого розділу

1. Розроблено нові підходи модифікування властивостей бетонної суміші та створення цементних композитів високої структурної міцності і щільності із заданими фізико-механічними параметрами (міцність на стиск яких перевищує 120 МПа).
2. Досягнуто зростання міцності бетонного композиту модифікованого мікрокремнеземом та метакаоліном більш ніж на 80% в умовах збереження технологічних властивостей суміші.
3. Встановлено, що використання полікарбосилатного ефіру дозволяє знизити водоцементне відношення в суміші до 0,3, при цьому зберігаються реологічні властивості суміші.
4. Визначено основний якісний і кількісний склад продуктів гідратації цементної системи модифікованої комплексом дрібнодисперсних добавок на основі мікрокремнезема та метакаоліна. Додавання 10% дрібнодисперсного мікрокремнезему в комплексі з 5% метакаоліну та 5% полікарбосилатного ефіру від маси цементного в'язучого створює умови для перетворення нестабільного і розчинного гідроксиду кальцію в міцні кристалічні гідрати силікату кальцію. Ущільнена в такому вигляді структура бетону дає приріст показника міцності понад 80%.
5. Прийнята технологія міксування суміші забезпечує розподілення більших мікронних цементних та пуцоланових частинок меншими субмікронними частинками та сприяє максимально щільній та рівномірній упаковці модифікаторів, одночасно викликаючи фізико-хімічну активацію порошкоподібних додатків та зменшуючи варіацію фізико-механічних характеристик композитів.

### РОЗДІЛ 3.

## ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРИ ЗЛАМІВ БЕТОНУ НА МІЦНІСТЬ БЕТОННИХ КОМПЗИТІВ ВИСОКОЇ СТРУКТУРНОЇ МІЦНОСТІ ТА ЩІЛЬНОСТІ

### 3.1. Вступ

Необхідною умовою для отримання високоміцних бетонів є обґрунтування причинно-наслідкових зв'язків структуроутворення та знаходження нових підходів хімічного модифікування бетонної суміші [87]. Однак існує ряд факторів, які можуть вплинути на фізико-механічні властивості бетону. Перш за все, це мікротріщини, обумовлені аутогенною усадкою [88], що значно зменшує стійкість бетонів до агресивних середовищ та дефекти в міжфазній перехідній зоні між цементною матрицею та великими агрегатними заповнювачами [89].

Серед технологічних чинників, які впливають на формування бетонної матриці високої структурної міцності та щільності, є модифікування комплексом дрібнодисперсних модифікаторів на основі аморфного конденсованого кремнезему з питомою поверхнею  $\approx 250 \text{ м}^2/\text{г}$  [89]. Зокрема, у [89] досліджено вплив комплексу різних нанонаповнювачів на їхні фізико-механічні параметри і формування більш щільної структури цементного каменю. Відзначено, що, як правило, структура високоміцних бетонів формується переважно з низкоосновних гідросилікатів кальцію (CSH-I) та таких структурних моделях цементного гелю, як дженіт ( $\text{Ca}_9\text{H}_{22}\text{O}_{32}\text{Si}_6$ ) та тоберморіт ( $\text{Ca}_2\text{H}_3\text{O}_{11}\text{Si}_3$ ) [89]. У [89] показано, що високоактивні пуцолани призводять до зменшення пористості та вмісту гідроксиду кальцію ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), що, в свою чергу, впливає на генерування гідросилікатів кальцію.

У даному розділі методами СЕМ та X-променевої дифракції досліджено особливості формування мікроструктури зламів бетону без та з додаванням ультрадисперсних модифікаторів. Проаналізовано вплив фазового складу

утворених сполук на характер розкриття тріщин в процесі руйнування композиту.

### 3.2. Зразки та методи дослідження

Для фізико-механічних випробувань використано дві експериментальні рецептури бетонної суміші – №1 (вихідна) та №2 - модифікована комплексом дрібнодисперсних модифікаторів на основі мікрокремнезему (МК) та метакаоліну (МТК). Склад рецептур наведено в таблиці 2.9. Було виготовлено кілька серій зразків у вигляді куба розмірами 10×10×10 см, які зберігалися в нормальних умовах (за температури 20°C та відносній вологості 95%).

Для рецептури №1, сформованої на основі аналізу аналітичних кривих, які описують утворення оптимальної мезо-, та макроструктури бетонного композиту [31], міцність зразків на стиск становила ~ 61 МПа. Водночас, для рецептури №2 міцність зразків на стиск становила ~ 120 МПа. Для прогнозування мезо-, та макроструктури модифікованого бетону використано рекомендації німецького стандарту *DIN EN 1045*, в якому рекомендовані склади основних компонентів та розміри наповнювачів і їх процентний вміст [89].

Визначення міцності на стиск проводилося на гідравлічному пресі П250, навантаження зразків здійснювалося безперервно зі швидкістю, що забезпечує підвищення розрахункового напруження в зразку до його повного руйнування в межах (0,6 ±0,4) МПа/с.

Аналіз особливостей мікроструктури сколів бетону проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа фірми *Hitachi SU 70* з використанням *CCD*-детектора. Елементний аналіз об'єктів проводився за допомогою енергодисперсійної *X*-променевої спектроскопії (ЕДХ-аналізу).

Структурні дослідження фазового складу цементу і зразків цементного каменю проведені на дифрактометрі *X'Pert PRO MRD* в багатокристалній схемі для  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання.

Для побудови градувальних графіків зразки, які попередньо подрібнювались і цемент у вигляді дрібнодисперсного порошку просіювались крізь

сито, діаметр комірок яких становить ~8 мкм.

Експериментальні X-променеві дані оброблялись за допомогою програмного забезпечення *Match3* для достовірності даних експериментальні дифрактограми співставлялися з теоретичними за допомогою метода Рітвельда.

Дослідження були проведені в атестованих лабораторіях діагностики будівельних матеріалів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, товариства з обмеженою відповідальністю "Чернівецький домобудівний комбінат" , в центрах колективного користування Інституті фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова (Київ), державному університеті імені "Штефан чел Маре" (м.Сучава, Румунія), Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля (Київ), Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника.(Івано-Франківськ).

### **3.3. Аналіз мікроструктури композитів різної структурної міцності та щільності**

На рис.3.1 та рис. 3.2 наведено фрагменти зображень електронно-растрової мікроскопії, а в таблицях 3.1 і 3.2 дані X-спектрального аналізу у відзначених цифрами областях зрізів зразків.

Перелік елементів та їх процентний вміст вказує на наявність у бетонній матриці гідросилікатів та алюмінатів кальцію, а також гідрооксиду кальцію. Характерно те, що вміст основних компонент обмеженої лініями області 7 – на рис.3.1 та 3.2 для зразків №1 і №2 практично однаковий. В локальних зернах процентний вміст основних елементів також співпадає, зокрема, у зернах 3 і 4 на рис.3.1 і 1, 2 і 3 на рис.3.2. Водночас у міжзеренних зонах 1 і 2 (рис.3.1) суттєво (у два рази) менший вміст вуглецю і більше (у два рази) вміст кальцію, аніж у відповідних зонах 5 і 6 на рис.3.2. При цьому, відношення кальцію до кремнію майже не відрізняється. Однак в тих же зернових зонах 5,6 на рис.3.1 та рис.3.2 відношення сполук Ca/Si менше, для рецептури №1 1,04-0,88, для рецептури №2 0,77-0,76. Це може свідчити про більшу кі-



лькість низькоосновних гідросилікатів кальцію.

Суттєво відрізняється на електронно-растрових зображеннях мікро-структура зрізів. Для зразка №2 на рис.3.2 вона більше розвинена і ущільне-на. Причиною може бути те, що для модифікованих зразків характерний бі-льший вміст продуктів гідратації. Напевно, у процесі гідратації клінкерних мінералів при твердінні бетону утворюється ряд хімічно активних речовин, в першу чергу – гідрат оксиду кальцію і гідрат силікату кальцію. Ймовірно, ме-такаолін і мікрокремнезем у бетонній суміші створюють умови для перетво-рення нестабільного та розчинного гідроксиду кальцію в міцний кристаліч-ний гідрат силікату кальцію (ГСК). Отже ущільнена структура бетону і дає приріст показника міцності для зразку №2.

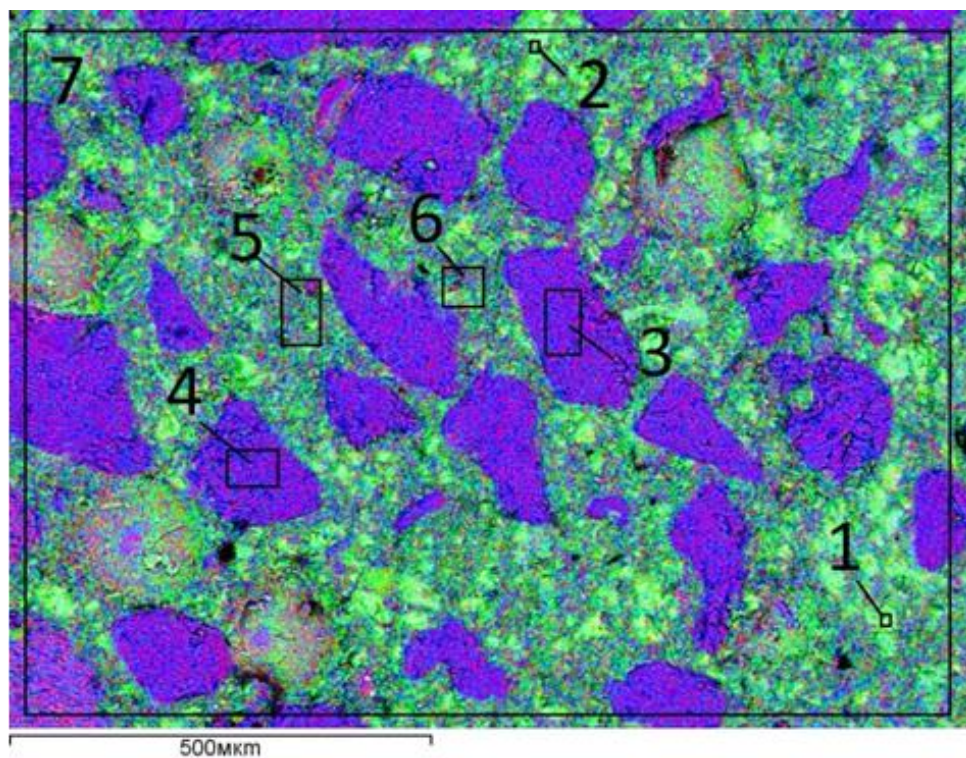


Рис. 3.1. Фрагменти електронно-растрових зображень макро- та мікроструктури поверхневих зрізів цементної матриці рецептури №1.

Таблиця 3.1.

Спектральний розподіл основних елементів у зазначених цифрами областях зрізів цементної матриці складу №1 (рис.3.1).

№	C	O	Mg	Al	Si	K	Fe	Ca
	%							
1	2,52	40,30	0,57	1,78	13,38	0,49	1,74	39,23
2	6,54	36,56	0,59	0,43	12,34	-	-	43,54
3	20,32	42,05	-	-	37,18	-	-	0,45
4	18,40	40,61	-	-	40,19	-	0,34	0,46
5	21,33	37,56	0,70	1,8	17,81	0,8	1,30	18,69
6	21,66	38,90	0,71	2,15	18,44	0,92	1,01	16,20
7	19,06	40,28	0,54	1,37	23,64	0,58	0,8	13,74

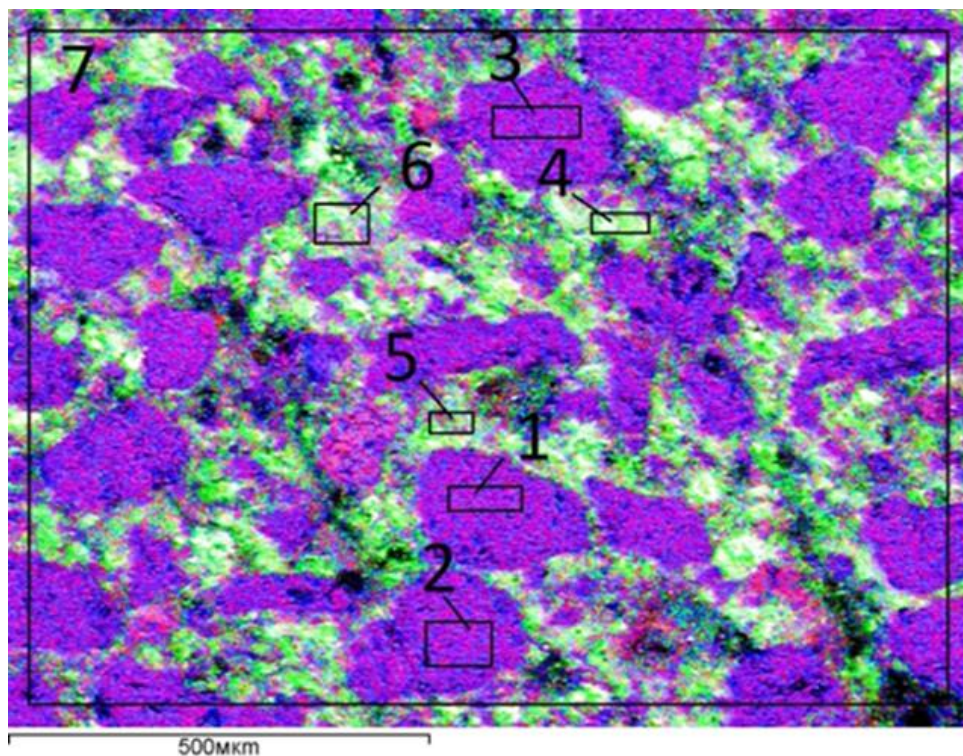


Рис. 3.2. Фрагменти електронно-растрових зображень макро- та мікроструктури поверхневих зрізів цементної матриці рецептури №1.

Таблиця 3.2.

Спектральний розподіл основних елементів у зазначених цифрами областях зрізів цементної матриці складу №1 (рис.3.2).

№	C	O	Mg	Al	Si	Fe	Ca
Область	%						
1	11,51	46,05	-	-	42,24	-	0,20
2	12,12	45,50	-	-	41,95	-	0,43
3	17,15	42,85	-	0,18	38,98	-	0,55
4	14,06	41,09	1,24	1,92	17,09	0,94	22,95
5	9,37	45,89	1,00	2,92	21,94	1,13	17,09
6	8,02	45,23	1,10	2,86	23,41	1,01	17,80
7	20,28	40,69	0,40	1,53	26,38	0,80	9,34

Оптимальне упакування дрібно-дисперсних наповнювачів є одним із ключових компонентів у розробці суміші. Оптимальна (на рис.3.2) упаковка формує більш щільний розподіл заповнювача. Як показано (на рис.3.2), велика кількість модифікаторів хімічно взаємодіють між собою та з цементом, формуючи таким чином композит високої щільності з низьким вмістом різного типу пор.

Заповнення порової структури продуктами гідратації призводить до зменшення їх об'єму, навіть незначне зменшення об'єму пор (на 1-2%) є наслідком підвищення структурної міцності композиту.



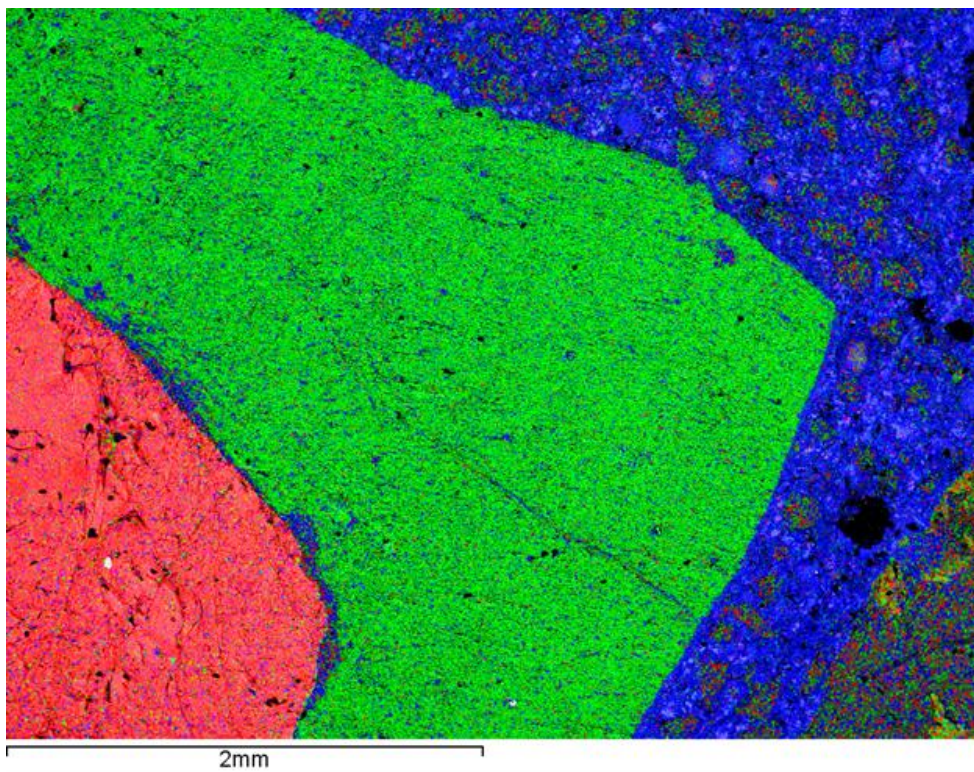
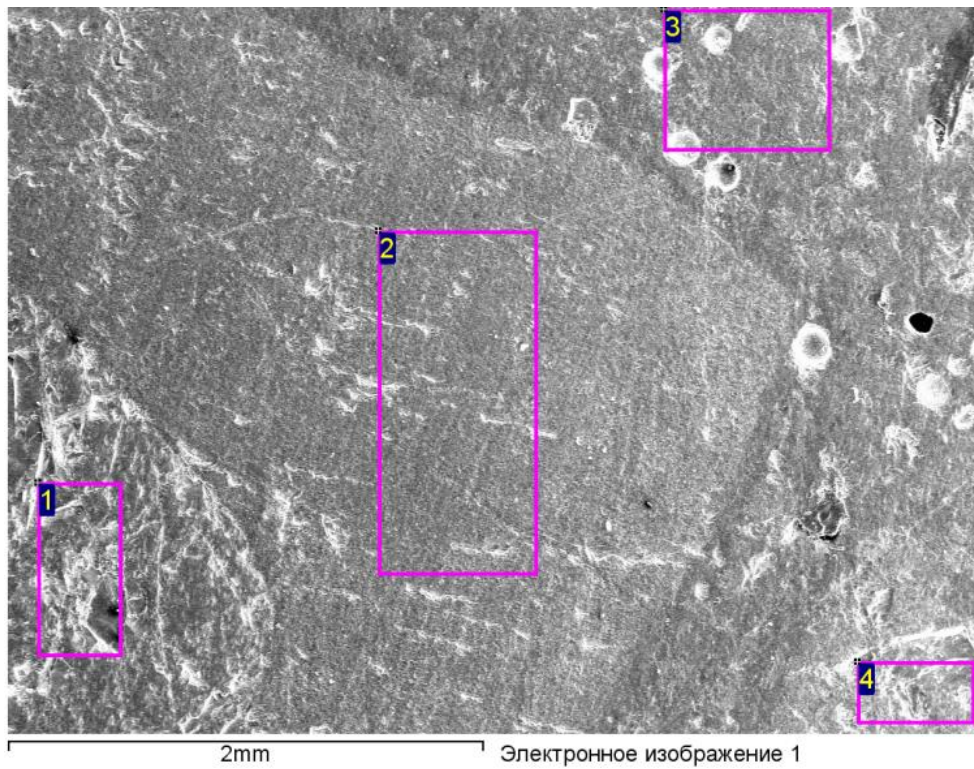
**Результати електронно растрової скануючої мікроскопії.**

Рис. 3.3. Електронно-растрове зображення межі заповнювача та вяжучої речовини рецептури №1. (червоний --- Fe, зелений -- Si, синій -- Ca).

Сили взаємодії між вяжучою речовиною та заповнювачем аналогічні силам, що існують усередині композиту . Однак існує певний хімічний зв'язок між цементуючою системою та заповнювачем, який може посилювати зчеплення поверхні контакту в зонах взаємодії з заповнювачами. (рис.3.3).

**Таблиця 3.3.**

Спектральний розподіл основних елементів у зазначених цифрами областях зрізів цементної матриці складу №1 (рис.3.3).

Спектр	В стат.	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Всього
1	Так	10,78	37,57	4,00	8,70	16,26		0,92	21,77	100,00
2	Так	15,81	39,68		7,72	27,51	8,39	0,90		100,00
3	Так	21,60	39,86	0,60	1,15	24,39	0,59	11,10	0,71	100,00
4	Так	12,55	45,71		0,58	40,17	0,54	0,44		100,00
Макс.		21,60	45,71	4,00	8,70	40,17	8,39	11,10	21,77	
Мін.		10,78	37,57	0,60	0,58	16,26	0,54	0,44	0,71	

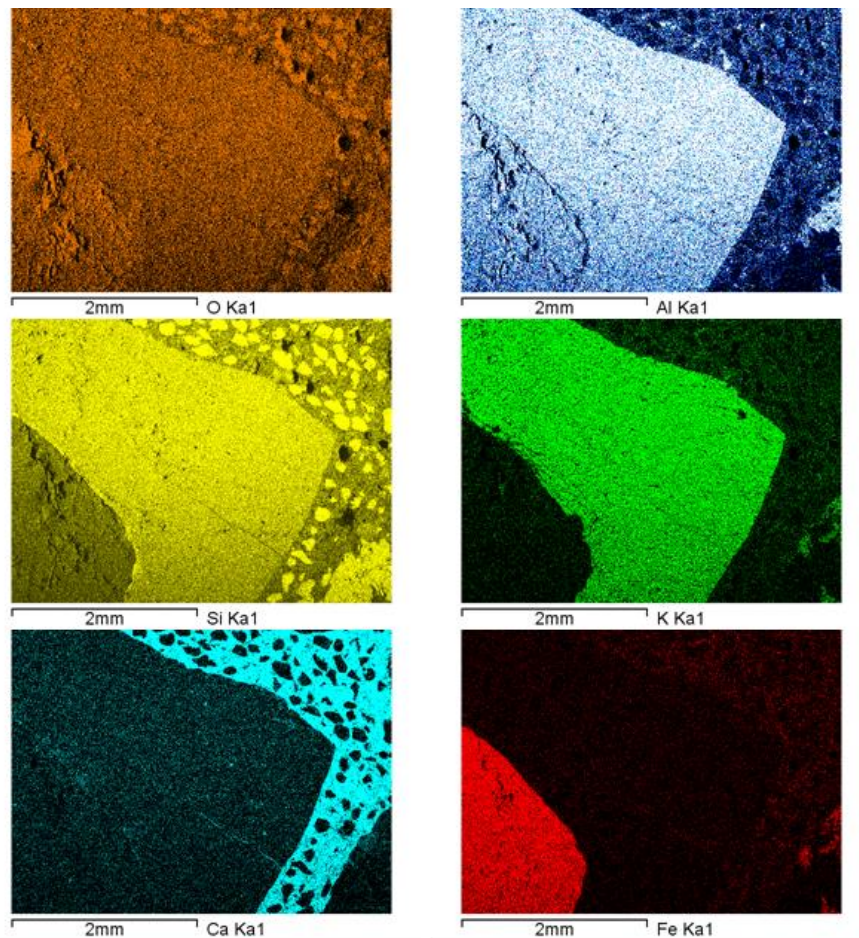


Рис. 3.4. Елементні мапи розподілу сполук.



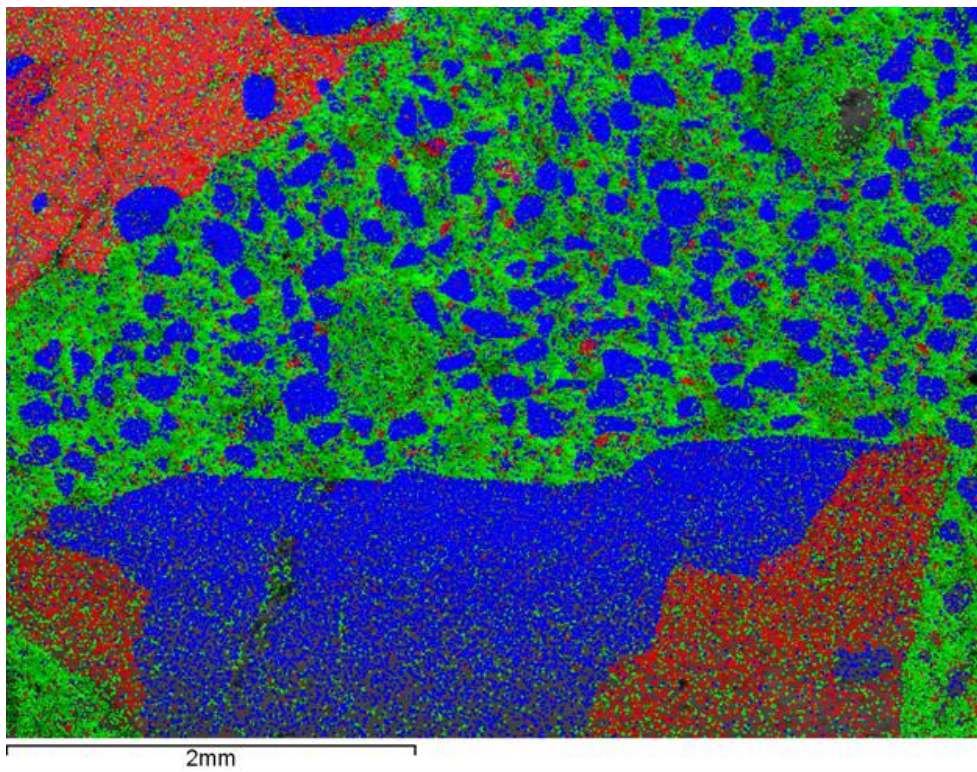
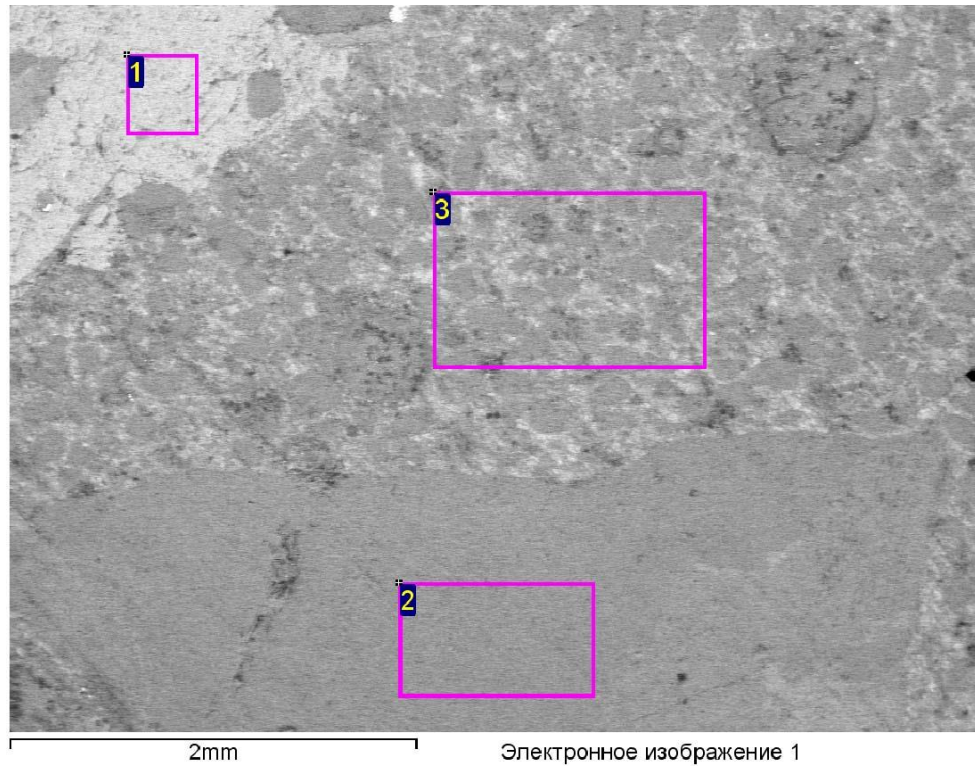


Рис. 3.5. Електронно-растрове зображення межі заповнювача та вяжучої речовини рецептури №2 (червоний --- Fe, зелений -- Si, синій -- Ca).

Таблиця 3.4.

Спектральний розподіл основних елементів у зазначених цифрами областях зрізів цементної матриці складу №2 (рис.3.5).

Спектр	В стат.	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Всього
1	Так	14,11	37,04	3,89	8,66	16,54		0,89	18,87	100,00
2	Так	16,43	43,50			39,60		0,47		100,00
3	Так	20,49	40,89	0,51	1,50	25,53	0,52	9,84	0,72	100,00
Макс.		20,49	43,50	3,89	8,66	39,60	0,52	9,84	18,87	
Мін.		14,11	37,04	0,51	1,50	16,54	0,52	0,47	0,72	

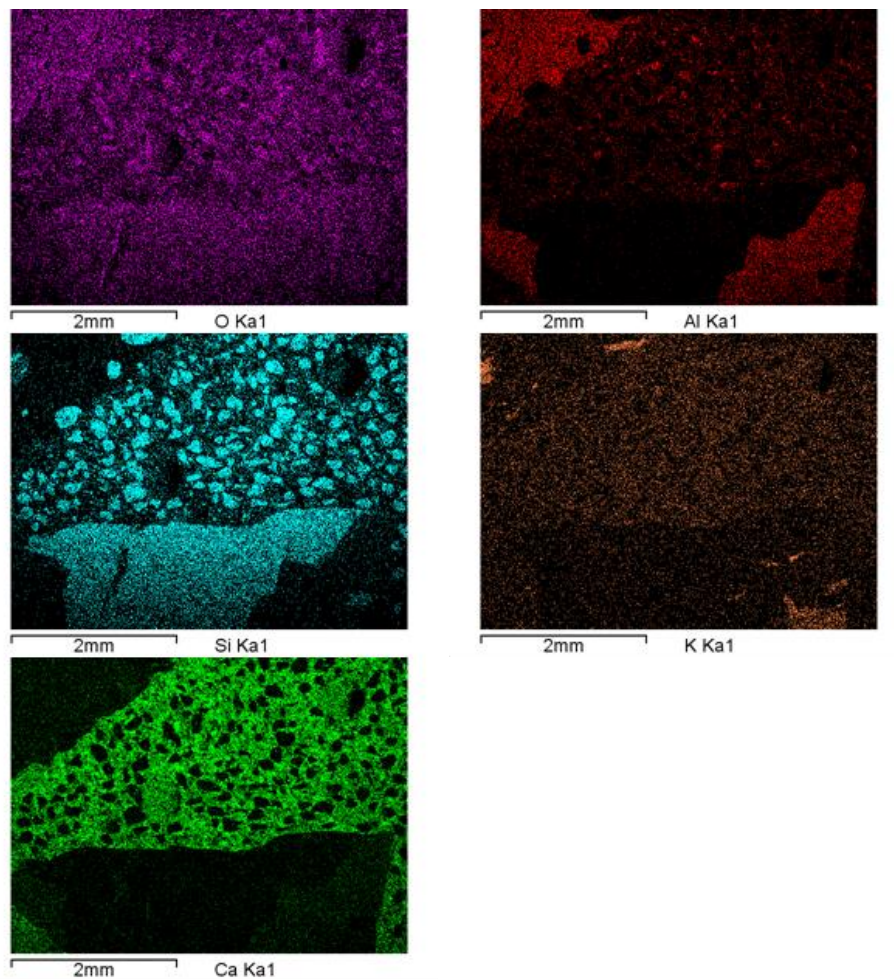


Рис. 3.6. Елементні мапи розподілу сполук рис.3.5.



### 3.3. X-променеві дослідження

Для X-променевих досліджень використовувався дифрактометр *PANalytical Philips X'Pert PRO* з високою роздільною здатністю: параболічне дзеркало Гегеля, розміщене за X-променевою трубкою з  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінюванням  $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ , за яким слідує чотирьохкристальний монохроматор Бартельса ( $4 \times \text{Ge220}$ ) та точковий детектор з трикратним кристалом-аналізатором ( $3 \times \text{Ge220}$ ). Розбіжність первинного пучка та кутове прийняття кристала-аналізатора, який використовувався перед детектором –  $\Delta\alpha_i \approx 1-2$  кутових секунди. Експериментальні X-променеві дані оброблялись за допомогою програмного забезпечення *Match3* та співставлялися з теоретично розрахованими дифрактограмами за методом Рітвельда

Дані X-променевого і спектрального аналізу свідчать, що в серії зразків міцності 120 МПа (рецептура №2) в процесі гідратації клінкерних мінералів при затвердінні бетону утворюється ряд хімічно активних речовин (рис.3.7). Це в першу чергу - гідрат оксиду кальцію, гідрат силікату кальцію (ГСК) і такі структурні моделі гелю як дженніт і тоберморит. Результати ідентифікації сформованих фаз наведені в табл. 3.5.

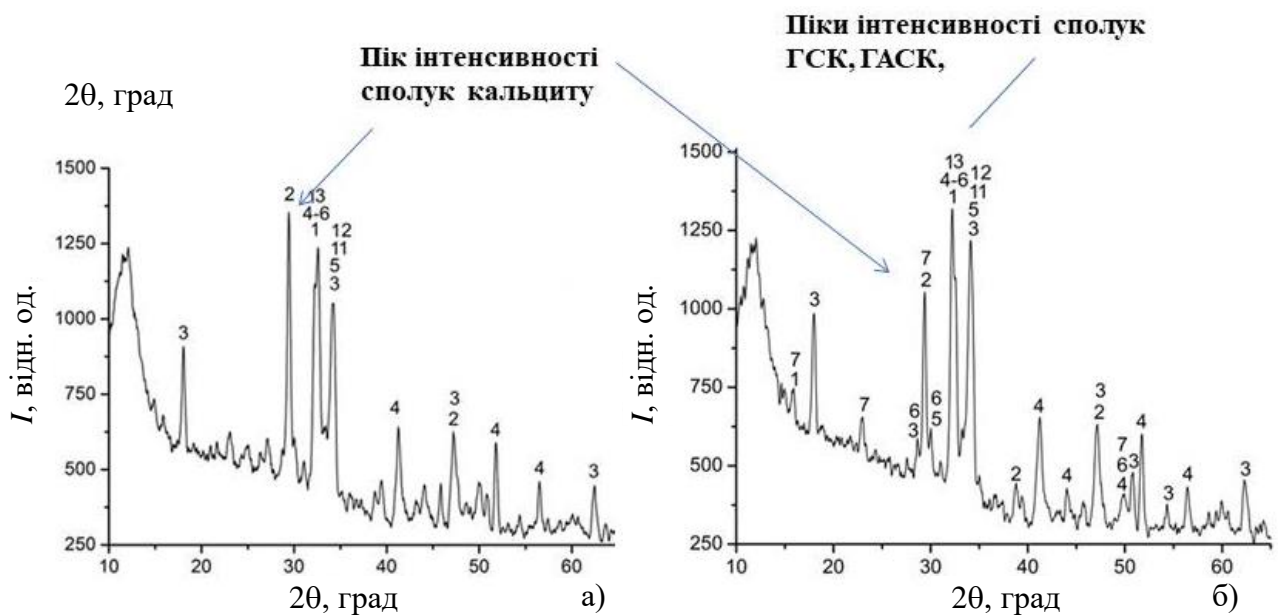


Рис.3.7. Дифрактограма сполук гідратації цементу: а) - рецептура №1 та сполук гідратації цементу модифікованого МК, МТК; б) - рецептура №2.



Характерним продуктам гідратації портландцементу для зразків №2 на дифрактограмі рис.3.7 відповідають максимумам інтенсивності, які пронумеровані і відповідають сполукам: еттрінгіту (1 -  $\text{Al}_2\text{Ca}_6\text{H}_{66}\text{O}_{49.68}\text{S}_3$  -  $d/n=0,974$ ; 0,563; 0,388; 0,278 нм); гідросилікатів кальцію (4 -  $\text{Ca}_3\text{H}_2\text{O}_{7.5}\text{Si}_{1.5}$  -  $d/n=0,278$ , 0,335, 0,181 нм); дженіту (5 -  $\text{Ca}_9\text{H}_{22}\text{O}_{32}\text{Si}_6$  -  $d/n=1,049$ ; 0,262; 0,278 нм); тоберморіту (6 -  $\text{Ca}_2\text{H}_3\text{O}_{11}\text{Si}_3$  - товщиною шару 1,1 нм - 0,308; 0,297; 0,351 нм) [89].

Важливо, що ці максимуми знаходяться в тих же кутових положеннях, що і максимуми інтенсивності для клінкерних мінералів, зокрема, для аліта ( $\text{C}_3\text{S}$ ) і беліта ( $\text{C}_2\text{S}$ ). Це свідчить про їх визначальну роль у формуванні цементної матриці.

Аналіз теоретично розрахованої дифрактограми (за методом Рітвельда) для основних сполук гідратації ( кальциту, портлантиду, гідроалюмінату кальцію та гідросилікатів кальцію різної основності) підтверджує наявність вказаних сполук в фазовому складі продуктів гідратації, оскільки геометрія дифрактограми теоретично розрахованої повторює експериментальну на основних параметрах дифракційних максимумах для рецептури №1 (рис. 3.8а). Однак в композиті рецептури №2 існують розбіжності на кутових положеннях сполук кальциту та високоосновних гідросилікатів кальцію (рис. 3.8б). Такі розбіжності можливо пов'язані з генеруванням великої кількості різних типів гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію, які в несинтезованому вигляді неможливо зафіксувати на дифрактограмі [89].

Для серії зразків складу №1 (рис.3.7) також характерний склад основних з'єднань гідратації, що і для зразків рецептури №2. Проте, є й деякі відмінності. Зокрема, інтенсивність піків (позначених цифрами 2) від кальциту значно вище (на  $\approx 15\%$ ), що свідчить про їх більш високу концентрацію в фазах гідратації, ніж в бетонних композитах з дрібнодисперсними модифікаторами.

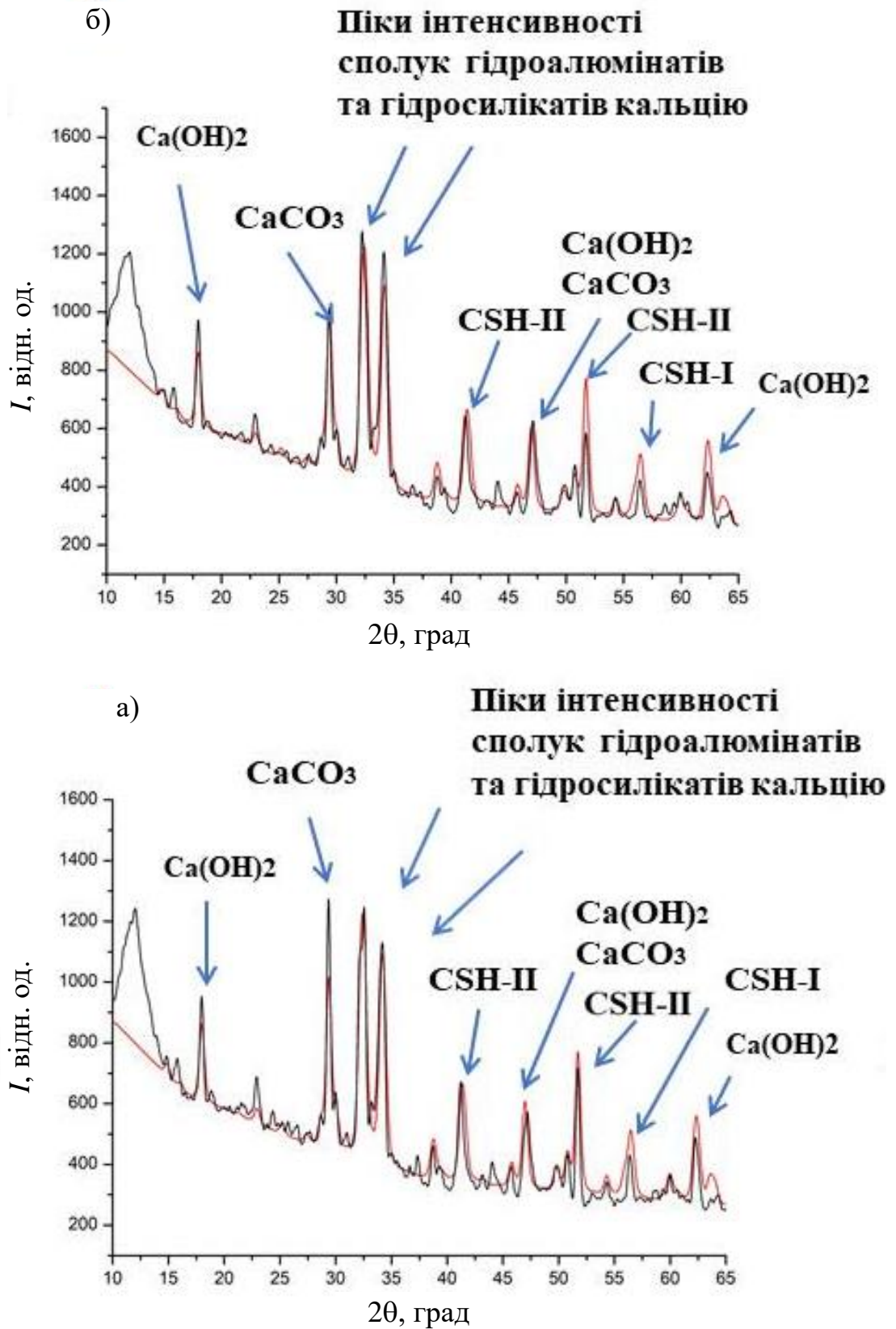


Рис.3.8. Аналіз теоретичної (за методом Рітвельда) та експериментальної дифрактограм сполук гідратації а) - рецептура №1; б) - рецептура №2.

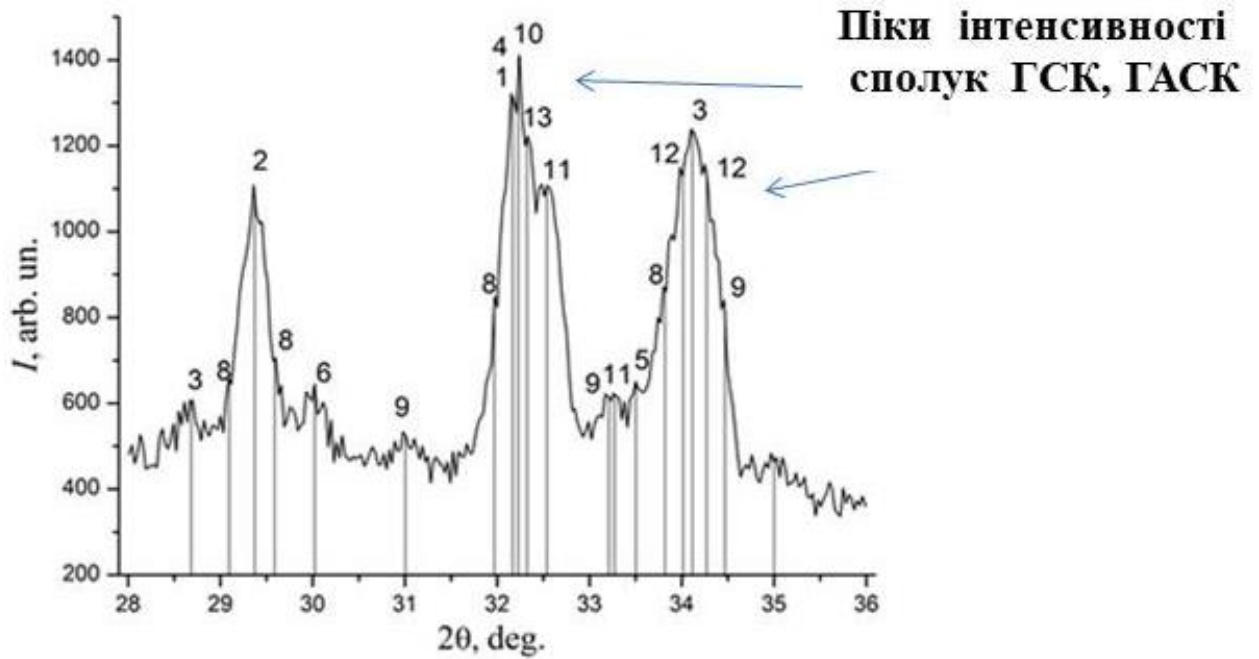


Рис.3.9. Фрагмент  $X$ -променевої дифрактограми рис.3.7 рецептури №2.

Таблиця 3.5.

Перелік сполук фазового складу продуктів гідратації (рис. 3.9).

№	Хімічна формула	$d / n$	Назва сполуки
1	$Al_2Ca_6H_{66}O_{49.68}S_3$	0,974, 0,563, 0,388, 0,278,	Еттрінгіт
2	$CaCO_3$	0,303, 0,191	Кальцит
3	$Ca(OH)_2$	0,491, 0,262, 0,192	Портландит
4	$Ca_3H_2O_{7.5}Si_{1.5}$	0,278, 0,335, 0,181	Гідросиликаткальцію
5	$Ca_9H_{22}O_{32}Si_6$	1,049, 0,262, 0,278	Дженіт
6	$Ca_2H_3O_{11}Si_3$	0,308, 0,297, 0,351	Тоберморіт 1.1нм
7	$Ca_{2.5}H_{11}O_{12.5}Si_3$	0,552, 0,310, 0,301	Тоберморіт 1.4нм
8	$Ca_5H_{10}O_{22}Si_6$	0,307, 0,301, 0,279	Клинотоберморіт
9	$Ca_2H_2O_5Si$	0,287, 0,269, 0,260	ГСК
10	$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	0,303, 0,277, 0,256	ГСК
11	$Al_2CaH_{10}O_{21}Si_6$	0,305, 0,275, 0,268	ГАСК
12	$Al_2CaH_8O_{10}Si_{12}$	0,263, 0,262	ГАСК
13	$Al_{3.5}Ca_3H_{9.7}O_{12}$	0,276, 0,309	ГАК

Важливо, що використання цементу з низьким вмістом  $C_3S$  (менше 50%) значно ускладнює отримання високоміцних бетонів, зокрема, при використанні кремнезему і метакаоліну.

Це обумовлено тим, що ефективність застосування таких добавок передбачає наявність в цементуючій системі надлишкового портландиду, тоді як система з низьким вмістом  $C_3S$  характеризується зниженим вмістом гідроксиду кальцію  $Ca(OH)_2$  [91]. Проведені X-променеві дослідження підтверджують визначальну роль контролю хімічного складу цементу, який визначально впливає на розвиток мікроструктури і фазових переходів в складних та тривалих процесах гідратації.

### 3.4. Енергодисперсійна X-променева спектроскопія

Для більш повного уявлення про формування фаз гідратації в композитах високої міцності та впливу ультрадисперсних модифікаторів досліджено мікроструктуру поверхні зламів і їх фазовий склад за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис.3.10) і енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (рис. 3.11, рис.3.12).

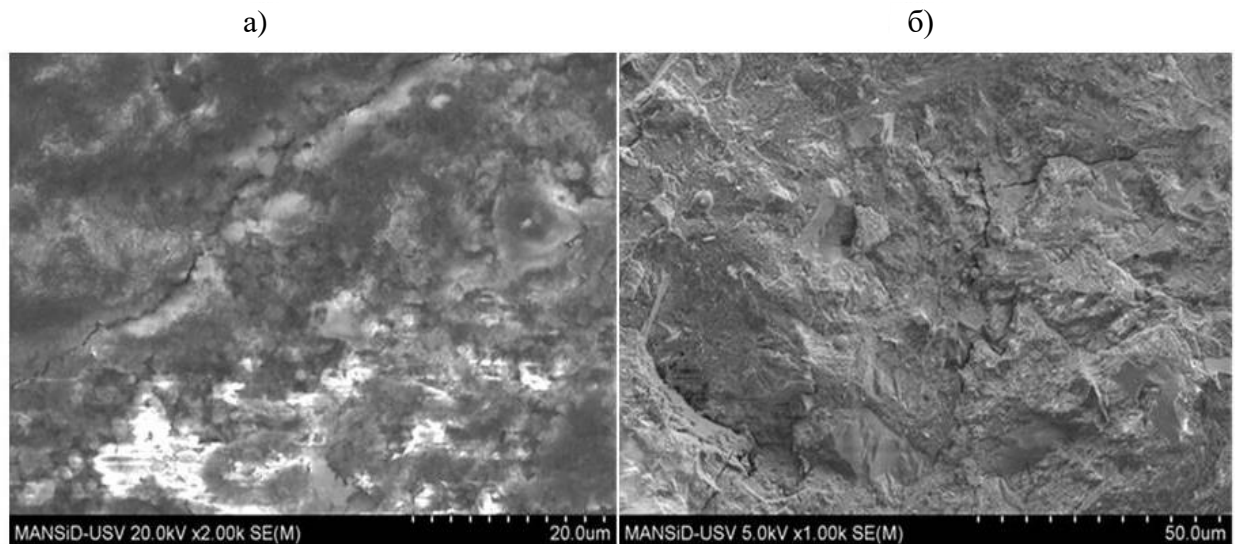


Рис.3.10. Електронно-растрові зображення поверхні зламів цементної матриці

а) рецептури №1; б) рецептури №2.

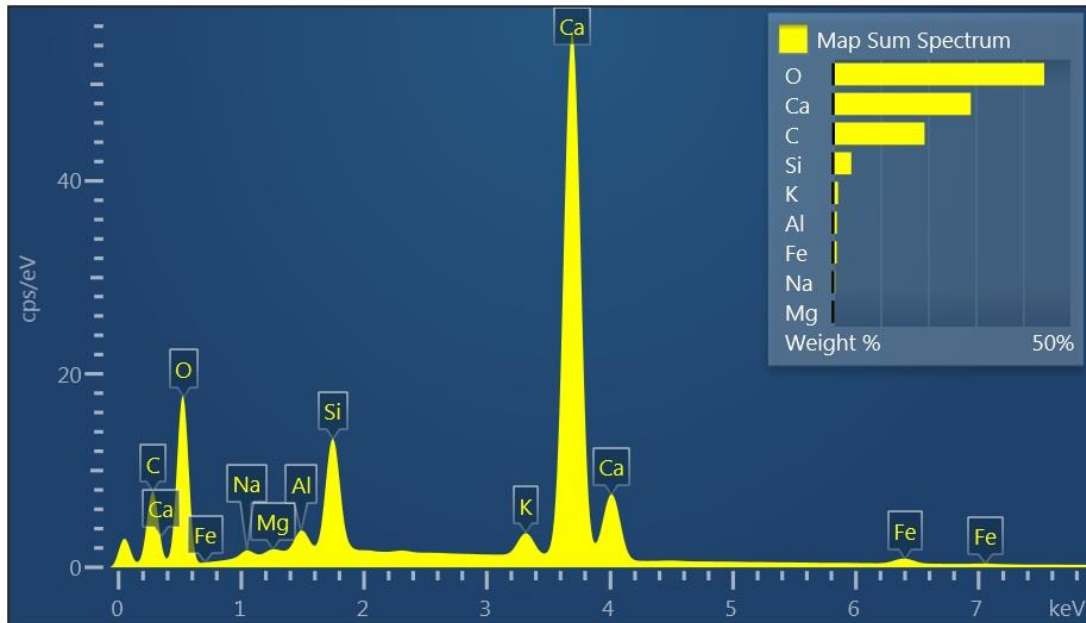


Рис.3.11 Елементний склад рецептури №1 за результатами енергодисперсійного X-променевого аналізу відповідно до зображень на рис.3.10а.

Перелік елементів в (табл.3.6) та їх процентний вміст вказують на наявність в цементній матриці рецептури №1 переважної більшості кальциту  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{Ca(OH)}_2$ .

**Таблиця 3.6.**

Кількісні співвідношення між основними складовими елементного складу зламу бетону складу №1 (рис.3.10а).

Елемент	Видима концентрація	Концентрація, %	Хімічна сполука
C	108,28	19,27	C
O	285,15	44,50	$\text{SiO}_2$
Na	5,13	0,45	<i>Albite</i>
Mg	2,27	0,21	MgO
Al	10,60	0,82	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Si	55,79	3,86	$\text{SiO}_2$
K	19,90	1,07	KBr
Ca	495,17	29,03	<i>Wollastonite</i>
Fe	10,54	0,79	Fe

При наявності вологи в результаті реакції кальцій оксиду з вуглекислим газом атмосфери, як правило, утворюється шарувата структура (рис.3.10а) з малою адгезією і когезією до цементного каменю [92]. За даними ЕДХ-аналізу злам бетонного композиту рецептури №1 переважно проходить по областях, де є високі концентрації кальциту. Чим вища дисперсність фазових складових кальциту, тим вища концентрація в них атомів алюмінію і нижче - кремнію, що і є імовірною причиною зниження міцності композиту на мікрорівні.

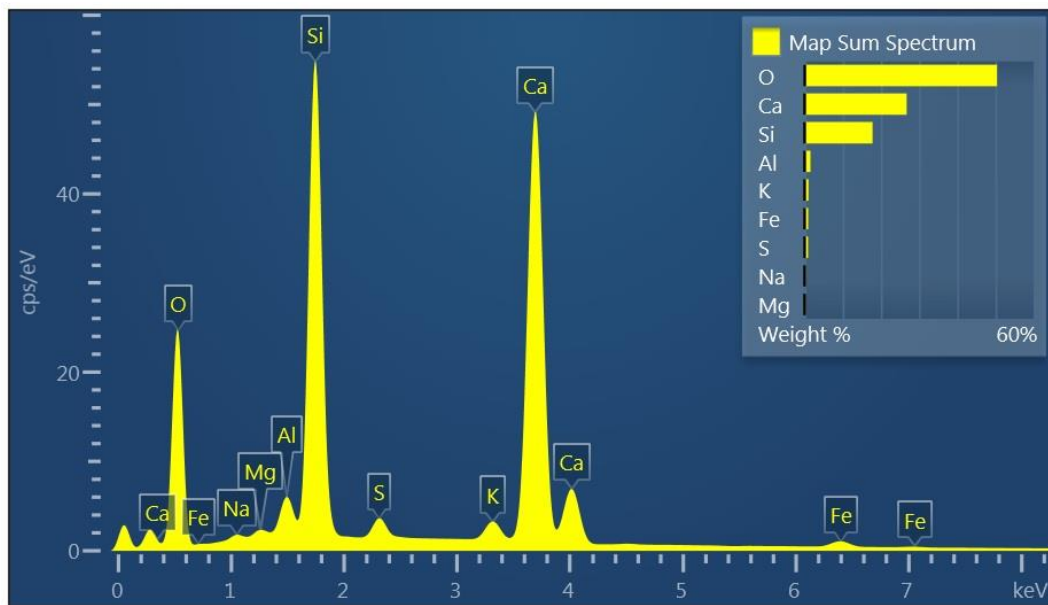


Рис.3.12. Елементний склад рецептури №2 за результатами енергодисперсійного X-променевого аналізу відповідно до зображень на рис.3.10б.

Структура композиту рецептури №2 відрізняється великою кількістю фаз і їх неоднорідністю. У структурі композиту рецептури №2 переважають фази низькоосновних з  $\text{CaO/SiO}_2$  ( $\approx 1,8$ ) і високоосновних з  $\text{CaO/SiO}_2$  ( $\approx 2,6$ ) гідросилікатів кальцію, а також непрореаговані частинки мікрокремнезему. Ймовірно, значно більша міцність на стиск для рецептури №2 пов'язана з більш розвиненою питомою поверхнею пуцоланових частинок, які здатні швидше реагувати з  $\text{Ca(OH)}_2$ , утворюючи при цьому щільну мікроструктуру з переважною кількістю гідросилікатів кальцію та інших продуктів гідратації, які заповнюють порову структуру, збільшуючи при цьому структурну міцність і щільність композиту.

Таблиця 3.7.

Кількісні співвідношення між основними складовими елементного складу зламу бетону складу №2 (рис.3.10б).

Елемент	Видима концентрація	Концентрація, %	Хімічна сполука
<b>O</b>	393,92	50,40	SiO <sub>2</sub>
Na	3,87	0,34	<i>Albite</i>
Mg	3,43	0,31	MgO
Al	19,98	1,52	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	257,48	17,81	SiO <sub>2</sub>
S	12,53	0,90	FeS <sub>2</sub>
K	17,78	1,03	KBr
Ca	439,97	26,75	<i>Wollastonite</i>
Fe	12,70	0,94	Fe

Руйнування бетонних зразків рецептури №2 (під тиском 120 МПа) відбувалося за тими поверхнями - зламів, на яких переважають фази гідросилікатів кальцію, які є щільнішими і міцнішими структури кальциту та гідроксиду кальцію які переважають на зламах (рис.3.10 б) зразків рецептури №1.

Мікроструктура поверхневих областей бетону відрізняється від структури в об'ємі композиту і важлива з погляду її впливу на довговічність бетону. Відмінності мають кілька причин, це ущільнення та напруги, що виникають при формуванні зразків, які можуть впливати на розподіл заповнювача. Також створюються градієнти вологості, якщо поверхня стикається з сухою атмосферою, уповільнюючи або навіть зупиняючи гідrataцію поверхневих шарів, змінюючи при цьому порову структуру та сприяючи карбонізації.



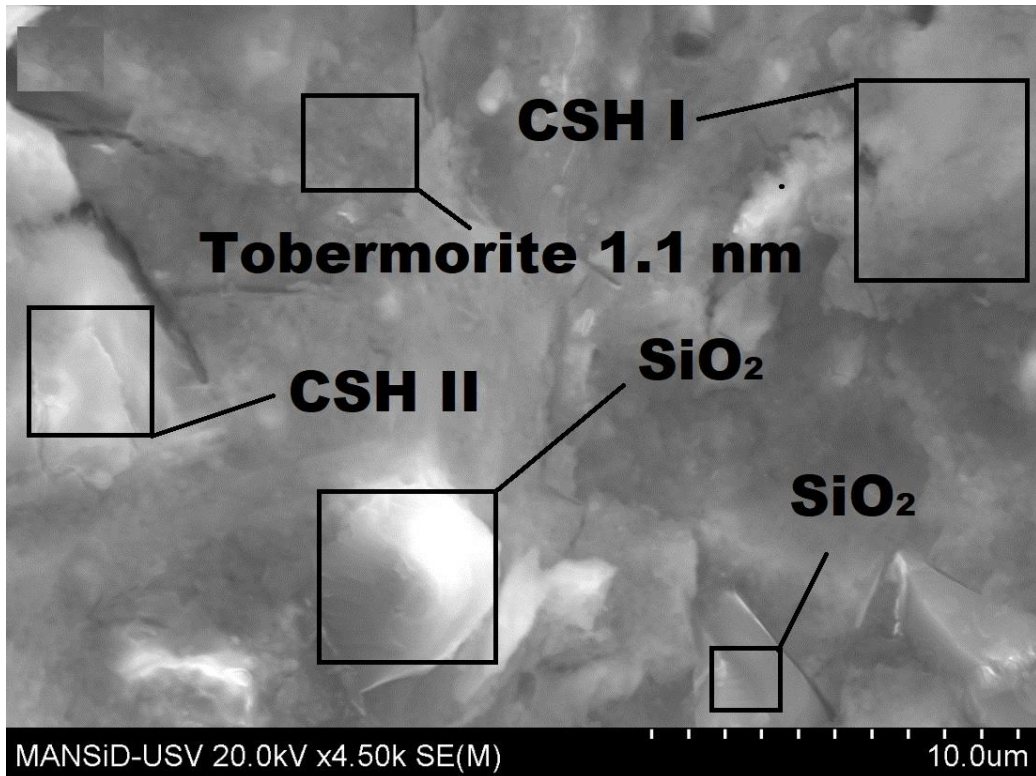


Рис.3.13. SEM-зображення мікроструктури зрізу поверхні цементної матриці рецептури №2

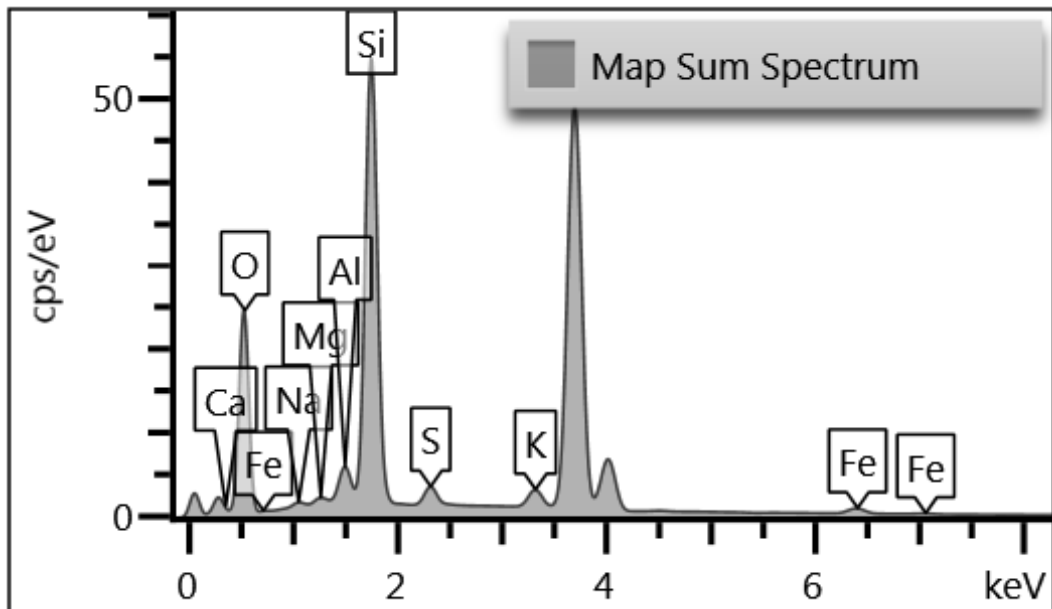


Рис.3.14. Результати спектрального аналізу мікроструктури зрізу поверхні цементної матриці (рис.3.13) рецептури №2.



Таблиця 3.8.

Кількісні співвідношення між основними складовими елементного складу зламу бетону складу №2 (рис.3.13).

Елемент	Видима концентрація	Концентрація, %	Хімічна сполука
O	393,92	48,4	SiO <sub>2</sub>
Na	3,87	0,34	<i>Albite</i>
Mg	3,43	0,31	MgO
Al	19,98	2,52	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	257,48	19,81	SiO <sub>2</sub>
S	12,53	0,9	FeS <sub>2</sub>
K	17,78	1,03	KBr
Ca	439,97	25,75	<i>Wollastonite</i>
Fe	12,70	0,94	Fe
Total:		100,00	

Отже, модифікація бетонного композиту комплексом МК і МТК створюють умови для перетворення нестабільного і розчинного гідроксиду кальцію в міцний кристалічний гідрат силікату кальцію (рис.3.13). Ущільнена таким чином структура бетону дає значний приріст показника міцності. Крім цього, при введенні МК в рідку фазу цементного тіста, утворюється гель оксид кремнію, який в подальшому адсорбує вільні іони Ca<sup>2+</sup> і OH<sup>-</sup> і сприяє формуванню закристалізованих низькоосновних ГСК. При обмежених умовах низькоосновні ГСК призводять до збільшення кількості гелевих пор і зниження відкритої пористості. Такі замкнуті пори перешкоджають поширенню тріщин в глибину твердого тіла, так як напруга дуже швидко спадає від високих значень на поверхні пори до низьких значень в її внутрішніх областях, тобто дрібні замкнуті пори перешкоджають процесу руйнування матеріалу.

### 3.6. Висновки до третього розділу

1. Комплекс модифікаторів на основі мікрокремнезему та метакаоліну в цементній матриці створюють умови для перетворення нестабільного і розчинного гідроксиду кальцію в міцний кристалічний гідрат силікату кальцію (ГСК). Щільна Отже структура бетону збільшує його міцність понад 80%. Модифікування цементної матриці комплексом дрібнодисперсних добавок на основі мікрокремнезему і метакаоліну призводять, переважно, до формування низькоосновних гідросилікатів кальцію і таких структурних моделей гелю C-S-H, як дженіта і тоберморіта, що мають шарувату структуру. Ці фази швидше за все утворилися з компонентів СН і активного кремнезему при відношенні Ca/Si – 1,1-1,2.
2. Гідросилікат кальцію є основним в'язучим агентом в цементній матриці і відповідає за міцність і щільність структури. З'єднання C-S-H формується в результаті хімічної взаємодії фаз портландцементу  $C_2S$ ,  $C_3S$  і води. Гідросилікат кальцію (C-S-H) є продуктом гідратації і формує приблизно 60% фаз бетонного композиту. Молярне відношення CaO до  $SiO_2$  в C-S-H є одним з основних чинників визначення і контролю властивостей системи гідросилікату кальцію.
3. Встановлено, що на X-променевих дифрактограмах основні максимуми інтенсивності продуктів гідратації знаходяться в таких же кутових положеннях, що і максимуми інтенсивності для клінкерних мінералів, зокрема, для аліту ( $C_3S$ ) та беліту ( $C_2S$ ). Це свідчить про їх визначальну роль у формуванні структури цементної матриці..
4. За даними X-променювального аналізу модифікування цементної матриці комплексом дрібнодисперсних кремнеземистих та алюмосилікатних сполук при їх певному співвідношенні призводить переважно до формування низькоосновних гідросилікатів кальцію та таких структурних моделей C-S-H, як дженіту ( $d/n$ : 1,049; 0,262; 0,278) та тоберморіту ( $d/n$ : 0,552; 0,310; 0,301; 0,308; 0,297; 0,351), які мають шарувату структуру і по суті є нано-

матеріалами. Ці фази утворилися з компонентів  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і активного кремнезему за співвідношення  $\text{Ca}/\text{Si} - 1.1-1.2$ .

5. Використання методу вайвлет фільтрації на експериментальних розподілах інтенсивності  $I(\theta)$  в області кутів  $10-30^\circ$ , для позбавлення сильного високочастотного шуму та неоднорідного фону дозволило більш точно визначити на  $X$ -променевих дифрактограмах кутові положення основних сполук гідратації модифікованого композиту.

## РОЗДІЛ 4.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ СТАРІННЯ ВИСОКОМІЦНИХ БЕТОНІВ З КОМПЛЕКСНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ НОВОЇ ГЕНЕРАЦІЇ

#### 4.1. Вступ

Довговічність бетону можна розглядати як функцію, що визначає збереження експлуатаційних властивостей бетону в часі. Термін служби конструкції залежить від міцності і довговічності бетону. Використання мінеральних добавок в бетоні відіграє важливу роль у досягненні заданих характеристик міцності та довговічності. В наш час в бетоні використовуються наноматеріали для зниження проникності бетону, а також для продовження терміну служби конструкцій. Наноматеріали мають надзвичайно малий розмір, що при використанні в цементуючих системах покращують їх міцність і зменшують пористість на мікрорівні. У цьому розділі наведено характеристики фазового складу продуктів гідратації бетонних композитів на основі модифікаторів мікрокремнезему та метакаоліну. Застосування дрібнодисперсних модифікаторів генерують утворення складних комплексів із різних типів кластерних утворень в цементній матриці високоміцного композита. Дані реакції розвиваються протягом тривалого часу і впливають на процеси структурної релаксації матеріалу.

Бетонний композит при правильному проектуванні та контролю за якісним хімічним складом матеріалів може мати фізико-механічні властивості, які дозволять експлуатувати конструкції понад 100 років. Довговічність бетону залежить від розвитку фазового складу продуктів гідратації і порової структури матеріалу. В агресивному середовищі бетон потенційно вразливий до хімічних атак, однак внаслідок використання дрібнодисперсних пуцоланових матеріалів фазовий склад продуктів гідратації формується з переважної кількості міцних та стійких до хімічної агресії структур.

В останні роки застосування дрібнодисперсних модифікаторів набуло значного розвитку у виготовленні бетонів [93-99]. Вони більш реактивні та ефективні, заповнюють пори бетону, виробляючи компактні і щільні продукти гідратації, зменшення проникнення будь-яких рідин [101,102].

#### 4.2. Зразки та методи дослідження

Було проведено серію X–променевих досліджень та аналіз експериментальних та теоретично-розрахованих дифрактограм в програмному комплексі *Match3* за методом Рітвельда для бетонних композитів, які зберігалися за нормальних умов протягом року. Дифрактограма високоміцних композитів розглядалася як математична функція залежності інтенсивності піків дифракції від кута дифракції і яка в свою чергу залежить від параметрів кристалічної структури та параметрів приладу. Виходячи з цього за допомогою методу найменших квадратів проводилось уточнення інструментальних параметрів та кристалічних структур, що містить більш як одну фазу досягаючи при цьому найкращого припасування теоретично розрахованого профілю дифрактограми до експериментально отриманого профілю та найменшого значення факторів розбіжності.

Бетонні зразки витримувалися за нормальних умов (температури повітря  $20\pm 4^\circ\text{C}$ , та вологості повітря 90%). Перед випробуванням, зразки витримувалися за температури  $20\pm 4^\circ\text{C}$  та вологості 60% протягом доби та піддавалися випробуванням. Визначення міцності на стиск проводилося на гідравлічному пресі ТМС-3224, навантаження зразків здійснювалося безперервно зі швидкістю, що забезпечує підвищення розрахункового напруження в зразку до його повного руйнування в межах  $0,6 \pm 0,4$  МПа/с (у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-214:2009 "Бетони, методи визначення міцності за контрольними зразками").

Ідентифікацію продуктів гідратації визначали за допомогою мікроструктурного аналізу методами *SEM* та спектрального аналізу на рентгенофлуоресцентному аналізаторі *Expert 3L*.

### 4.3. Спектральний аналіз високоміцних композитів

Наявність Al та Fe на пізніх етапах гідратації є ознакою утворення вторинних фаз (рис.4.1). Фази *AFm* ( $Al_2O_3 - Fe_2O_3$ ) утворюються, коли іони, які вони містять, взаємодіють у відповідних пропорціях у водних системах. Мікрористалічний  $Al_2(O)_3$  який був ідентифікований за допомогою спектрального аналізу через рік витримки бетону.

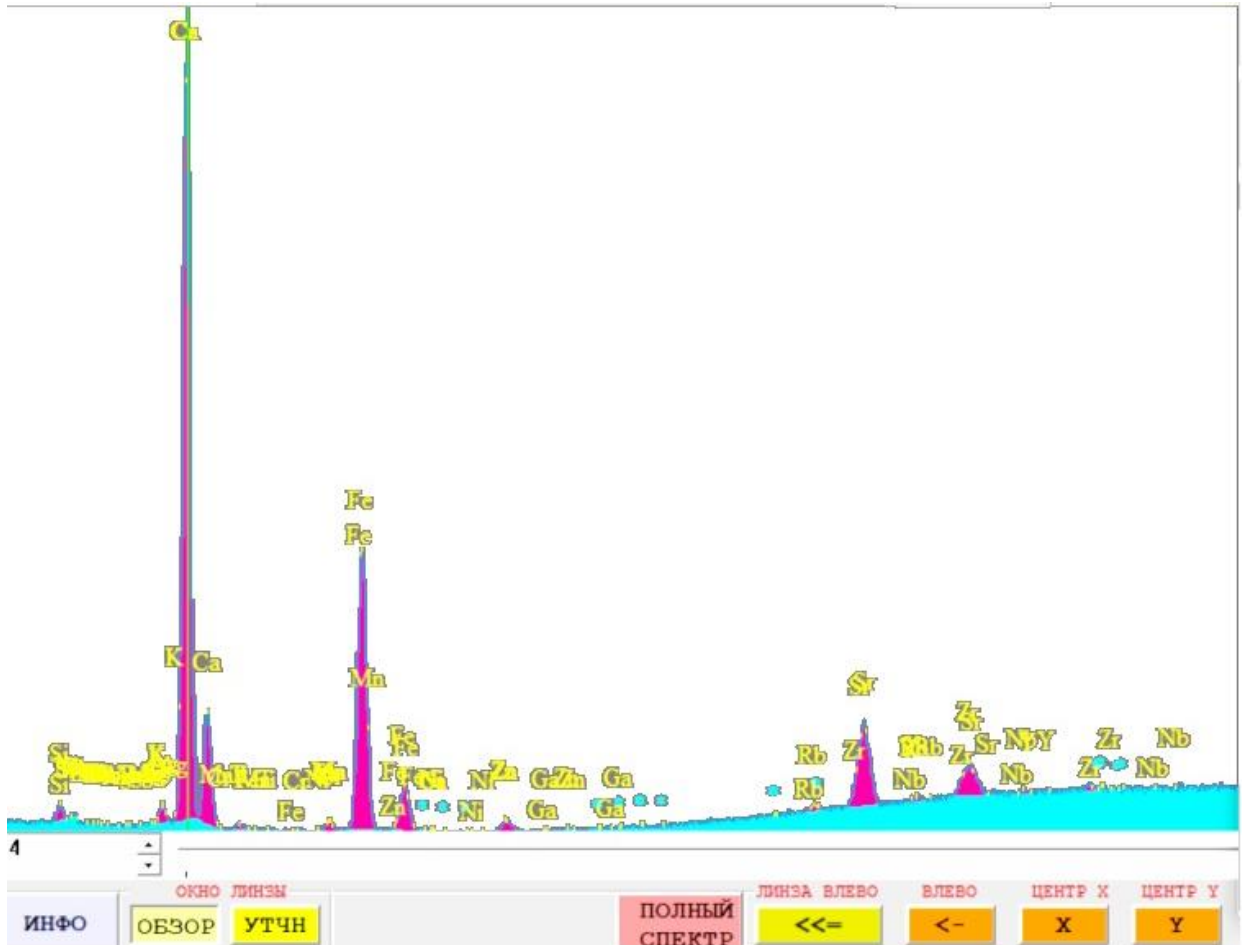


Рис.4.1. Результати спектрального аналізу виконаного на рентгенофлуоресцентному аналізаторі *Expert 3L* експериментального бетонного композиту, який витримувався понад рік.

Така сполука спостерігається переважно при низьких співвідношеннях Ca/Si та за відсутності NaOH. Підвищення міцності на більш тривалому періоді затвердіння пояснюється оптимальним використанням вільного гідроксиду кальцію та аморфного діоксиду кремнію в прогресуючій алюмосилікатній пуцолановій реакції (рис.4.2). На спектрі (рис.4.1) випромінювання продуктів

гідратації модельної системи ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) спостерігаються основні характеристичні лінії Fe, Si, Ca, Al, S, що може підтверджувати утворення в даній модельній системі гідросилікатів, гідроалюмінатів кальцію та еtringіту.

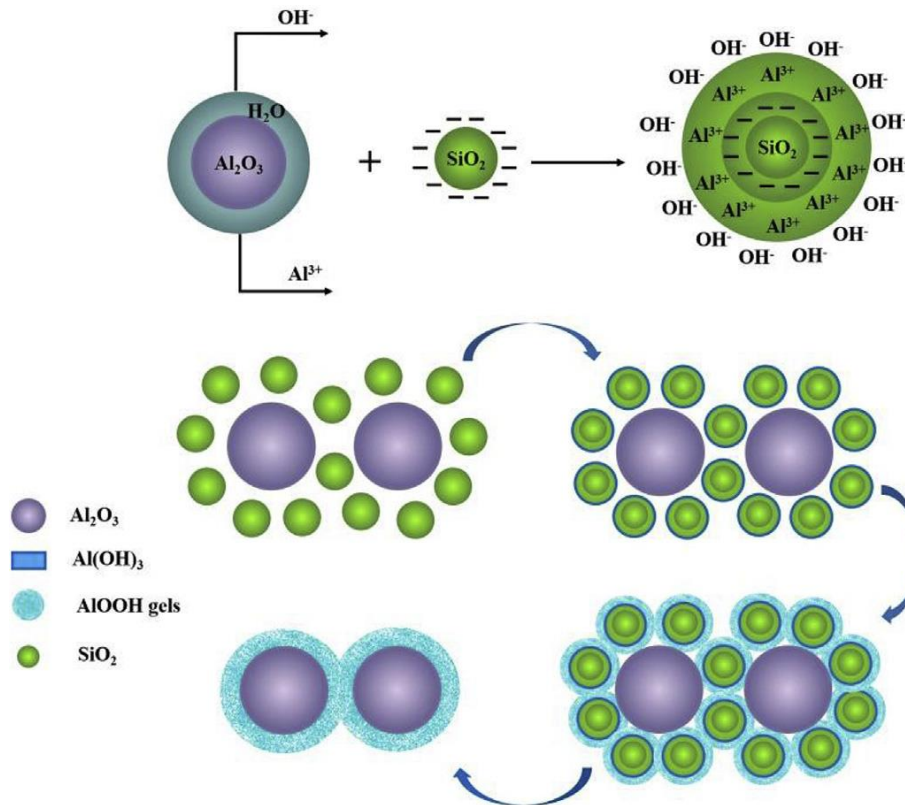


Рис.4.2. Схема гідратації системи  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  [119].

Таблиця 4.1.

Кількісні співвідношення між основними складовими елементного складу зламу бетону складу №2 за даними спектрального аналізу (рис.4.1).

Елемент	Концентрація, %	Хімічна сполука
O	40,7	$\text{SiO}_2$
Mn	0,08	$\text{MnO}_2$
Ti	0,31	$\text{TiO}_2$
Al	1,7	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Si	21,85	$\text{SiO}_2$
S	0,159	$\text{FeS}_2$
K	1,38	KBr
Ca	31,94	<i>Wollastonite</i>
Fe	1,84	Fe

#### 4.4. X-променевий аналіз композиту на 365 день гідратації

За допомогою методу Рітвельда проводилось уточнення інструментальних параметрів та кристалічної структури. В розрахунок брались ідентифіковані сполуки гідратації. Узгодження розрахованого профілю дифрактограми та експериментального підтверджує наявність даних сполук в фазовому складі.

Дані X-променевого і спектрального аналізу свідчать, що в серії зразків міцності 120 МПа (рецептура №2) в процесі гідратації клінкерних мінералів при затвердінні бетону утворюється ряд хімічно активних речовин. Це, в першу чергу, гідрат оксиду кальцію, гідрат силікату кальцію (CSH) і такі структурні моделі гелю як дженніт і тоберморит [2-3]. Результати ідентифікації сформованих фаз наведені в таблиці 4.2.

На рис.4.3 для зразків високоміцного композиту індексованим максимумам інтенсивності відповідають характерні продукти гідратації, зокрема: сполуки еттрінгіту (1 -  $Al_2Ca_6H_{66}O_{49.68}S_3$  -  $d/n=0,974; 0,563; 0,388; 0,278$  нм); гідросилікату кальцію (4 -  $Ca_3H_2O_{7.5}Si_{1.5}$  -  $d/n=0,278; 0,335; 0,181$  нм); дженіту (5 -  $Ca_9H_{22}O_{32}Si_6$  -  $d/n=1,049; 0,262; 0,278$  нм); тоберморіту (6 -  $Ca_2H_3O_{11}Si_3$  - товщиною шару 1.1 нм,  $d/n=0,308; 0,297; 0,351$  нм) [103]. Важливо, що ці максимуми знаходяться в тих же кутових положеннях, що і максимуми інтенсивності для клінкерних мінералів, зокрема, для аліту ( $C_3S$ ) і беліту ( $C_2S$ ). Це свідчить про їх визначальну роль у формуванні цементної матриці.

Трикальцієвий алюмінат ( $C_3A$ ), взаємодіючи з водою та гіпсом ( $CaSO_4$ ), утворює нерозчинний гідросульфоалюмінат кальцію ( $3CaO-Al_2O_3 - 3CaSO_4 - 31H_2O$ ), який з часом трансформується в гідроалюмінати кальцію різної основності. Це і спостерігається на дифрактограмах (рис.4.3). Продуктами протікання пуцоланової реакції в присутності метакаоліну можуть бути гідроалюмінати кальцію різної основності і змінного складу:  $C_2AH_8$ ,  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_n$  [104-110].



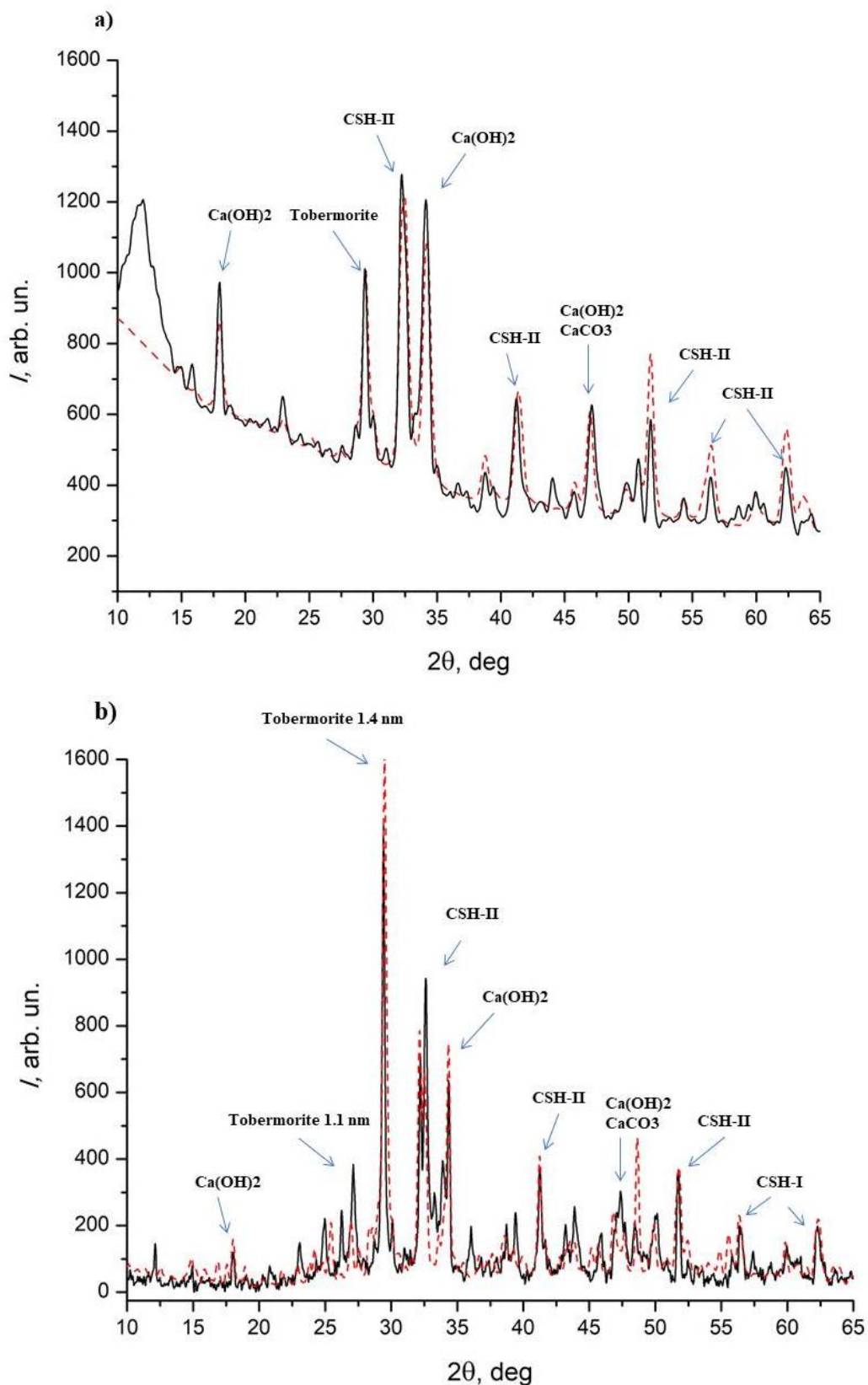


Рис.4.3. Розрахована (за методом Рітвельда, червона крива) та експериментальна (чорна крива) дифрактограми сполук гідратації.  
а) 28 день гідратації; б) 365 день гідратації.

Аналіз розрахованої дифрактограми (за методом Рітвельда) для основних сполук гідратації (кальциту, портландиту, гідроалюмінату кальцію та гідросилікатів кальцію різної основності) підтверджує наявність вказаних сполук в фазовому складі продуктів гідратації, оскільки геометрія розміщення дифракційних максимумів на ній повторює експериментальну на 28 день гідратації (рис.4.3а).

Водночас, на 365 день гідратації на експериментальних дифрактограмах для композитів існують розбіжності у кутових положеннях максимумів сполук гідроалюмінатів та високоосновних гідросилікатів кальцію (рис.4б). Такі розбіжності, напевне, пов'язані з генеруванням великої кількості різних типів гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію в фазовому складі та є наслідком структурної релаксації

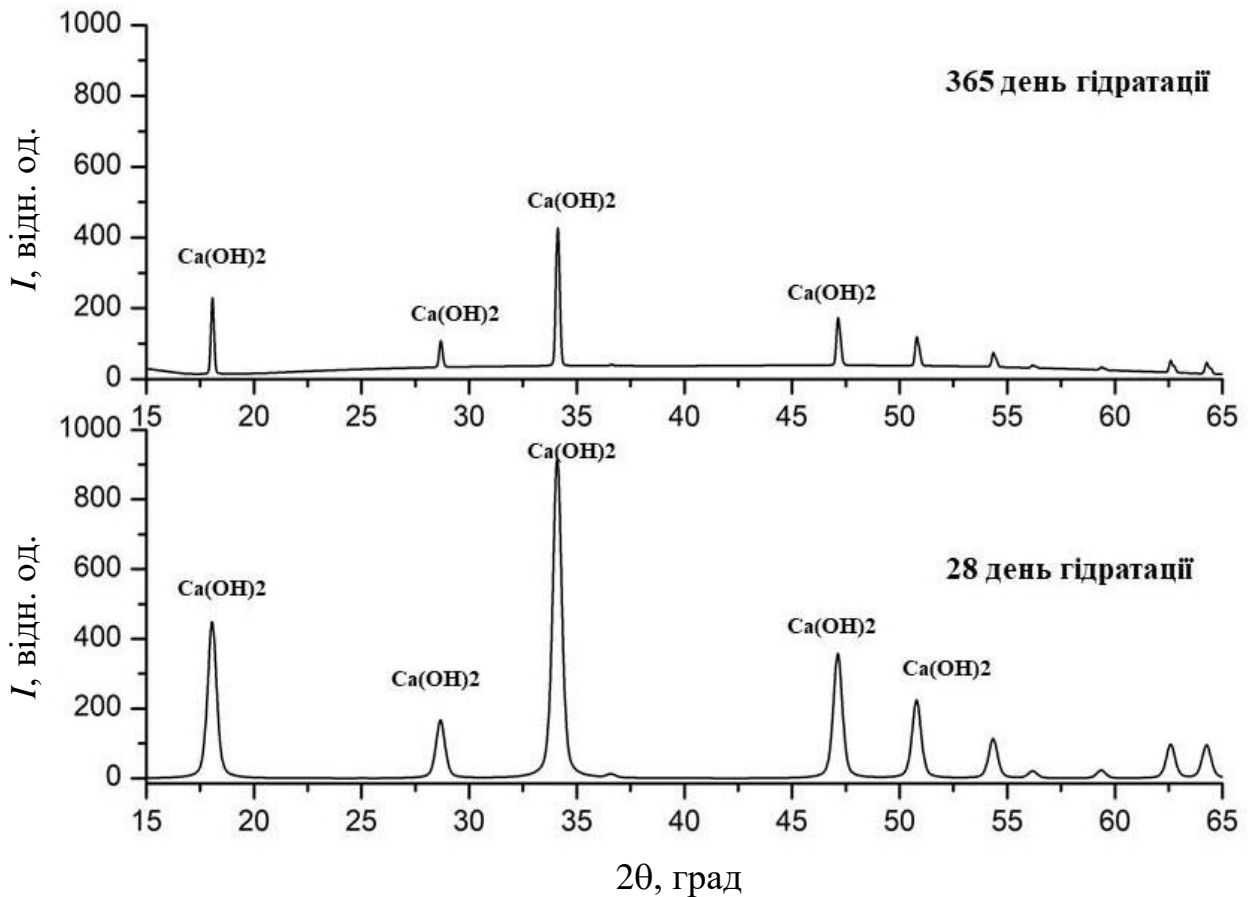


Рис.4.4. Характерні зміни у інтенсивностях піків сполуки  $\text{Ca(OH)}_2$  протягом року.

Як правило, на експериментальних розподілах інтенсивності  $I(\theta)$  в області кутів  $10-30^\circ$  (рис.4.3) спостерігається сильний високочастотний шум та неоднорідний фон, який поступово зменшується при збільшенні кута  $\theta$ . Для його усунення використано методики вейвлет-фільтрації. Це дозволило більш точно визначити на  $X$ -променевих дифрактограмах (рис.4.3) кутові положення основних сполук гідратації модифікованого композиту.

В цілому, протягом року гідратації (за нормальних умов) при введенні кремнеземистих і алюмосилікатних модифікаторів спостерігається значне послаблення інтенсивності піків  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d/n$ , нм: 0,491; 0,262; 0,192) та високоосновних гідросилікатів кальцію CSH-II (рис.4.5) ( $d/n$ , нм: 0,278; 0,335; 0,181). Водночас збільшення інтенсивності піків дженіту ( $d/n$ , нм: 0,262; 0,278) та тоберморіту ( $d/n$ , нм: 0,308; 0,297; 0,351) (рис.4.6), які трансформувалися з низькоосновних гідросилікатів кальцію і, вірогідно, є проміжними фазами перед утворенням складних структур.

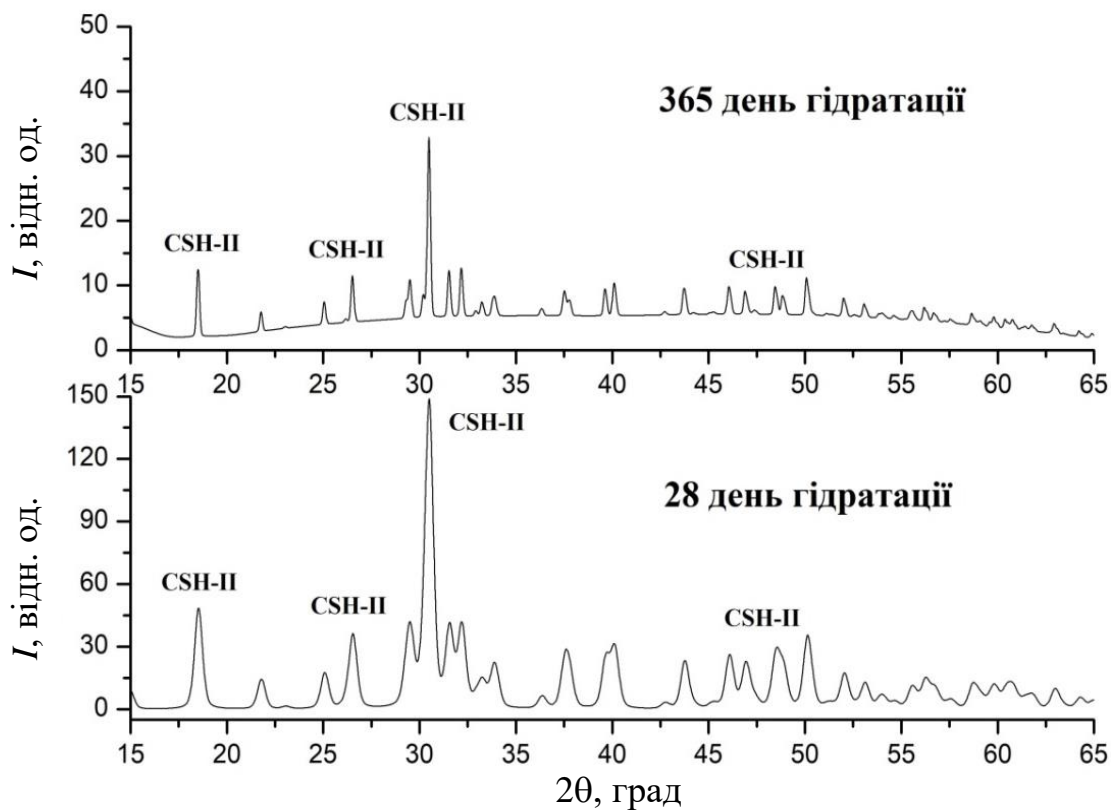


Рис.4.5. Характерні зміни у інтенсивностях піків сполуки високоосновних гідросилікатів кальцію.

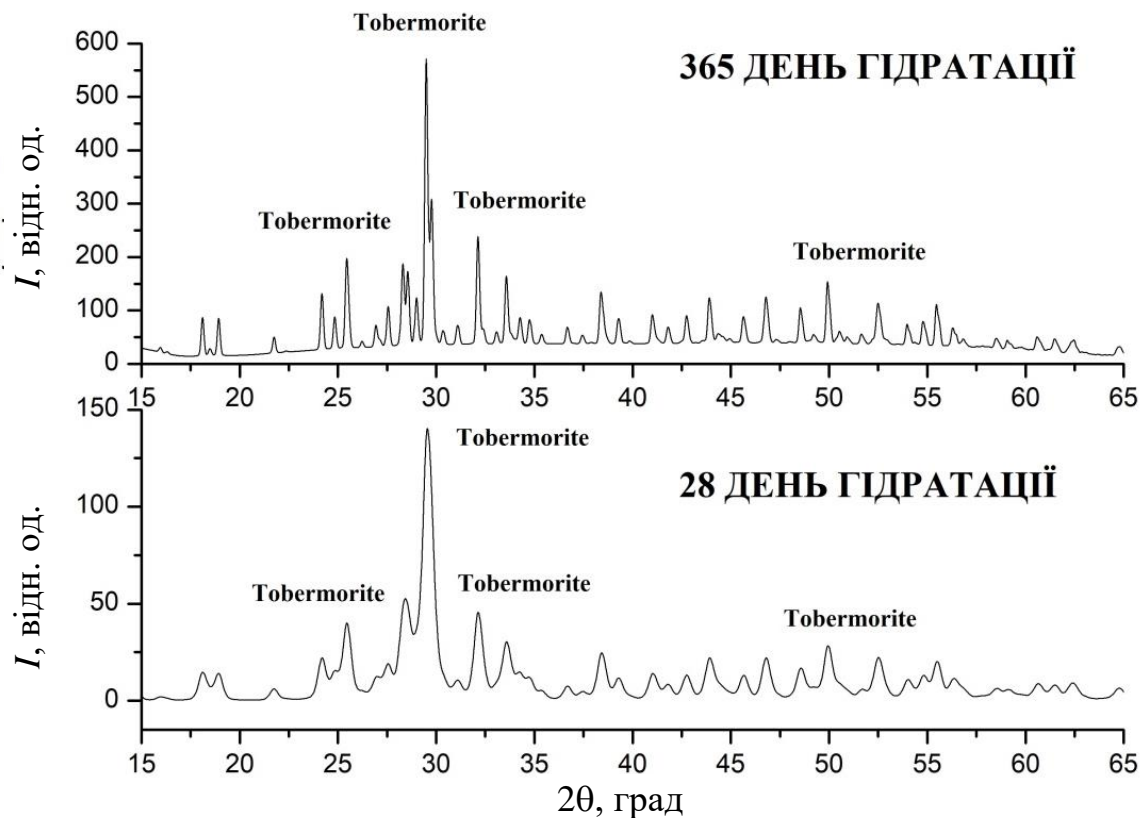


Рис.4.6. Характерні зміни у інтенсивностях піків сполуки тобермориту.

На рис.4.4 (із на рис.4.3) виділено окрему дифрактограму від сполук  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , на якій характерне послаблення максимумів та інтегральної інтенсивності піків цієї сполуки через рік гідратації є ознакою перетворення розчинного гідроксиду кальцію в міцні кристалічні CSH [111-112].

Тоберморит – шаруватий матеріал; кожен шар складається з шару  $\text{Ca-O}$  та двох ланцюгів, які включають парні та мостові тетраедри  $\text{SiO}_2$  (рис.4.7). Залежно від ступеня гідратації та хімічного складу структура тобермориту має наступні структурні моделі: тоберморит 9,3 Å ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ ) [113], тоберморит 11 Å ( $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_{25}\text{H}_2\text{O}$ ) [114] і тоберморит 14 Å ( $(\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O})\text{OH})_{27}\text{H}_2\text{O}$ ) [115], які називаються тоберморитами 9 Å, 11 Å та 14 Å, відповідно (рис. 4.7с–е).

Зауважимо, що в даній роботі [116], [117], [118] були використані структури Мерліно. Ідеалізована модель нанопористого C–S–H була створена

шляхом розширення міжшарового інтервалу моделі тобермориту 14 Å (рис.4.7).

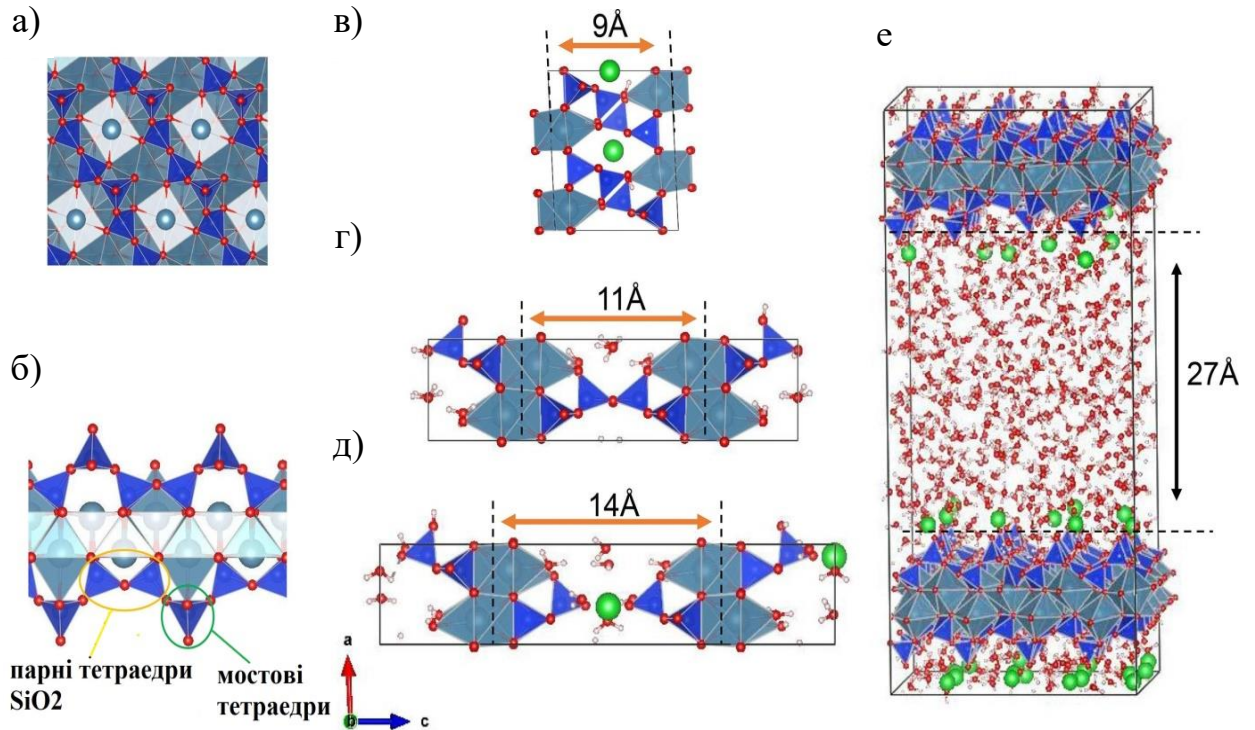


Рис.4.7. Структура тобермориту 9 Å, 11 Å, і 14 Å [119]

На рис. 4.7а - змодельовано структуру (вид зверху тобермориту), яка є загальною для тобермориту 9 нм, 11 нм і 14 нм. Сині та блакитні блоки представляють тетраедри  $\text{SiO}_2$  та багатогранники  $\text{CaO}$  відповідно. На рис.4.7б змодельовано структуру тобермориту, вид збоку. Змодельовані структури (вид збоку) відповідно для тобермориту 9 Å, (рис.4.7в), 11 Å (рис.4.7г) та 14 Å (рис.4.7д). Ідеалізована модель структури С – S – Н на основі тобермориту 14 Å зображена на рис.4.7е. З наступними параметрами ґратки:  $a=27.3$  Å,  $b=27.4$  Å,  $c=52.7$  Å.  $\alpha=88^\circ$ ,  $\gamma=88.9^\circ$ ,  $\beta=66.4^\circ$  Відстань між шарами пористої моделі С – S – Н становить близько 27 Å, а загальна кількість атомів становить 3080, У моделі 764 молекули води та 16 іонів кальцію включені в пористу ділянку. В таблиці 4.2 представлені кристалографічні дані.

Кожен шар складається з центральної частини з емпіричною формулою

CaO<sub>2</sub>, всі атоми кисню, які є загальними в ланцюзі Si-O, що утворюють рифлені поверхні, між цими шарами є молекули води та додаткові атоми кальцію (рис.4.7e) [119].

Таблиця 4.2.

Кристалографічні дані для тоберморіта, дженіта та CSH.

Параметр	1,4-Нм тоберморіт	C-S-H(I)	Дженіт	C-S-H(II)
Молярні відношення				
CaO	5	5	9	9
SiO <sub>2</sub>	5,5	5	6	5
H <sub>2</sub> O	9	6	11	11
Сталі ґратки:				
<i>a</i> , нм	0,5264	0,560	0,996	0,993
<i>b</i> , нм	0,3670	0,364	0,364	0,36
<i>c</i> , нм	2,797	2,5	2,136	2,036
$\alpha$ , град	88	88	91,8	90,0
$\beta$ , град	88,9	88,9	101,8	106,1
$\gamma$ , град	66,4	66,4	89,6	90,0

Ca-O-частини шарів мають псевдогексагональну центровану ґратку з  $a=0,56$  нм,  $b=0,36$  нм і можуть розглядатися як шари СН, сильно викривлені через заміщення їх груп ОН на тетраедри SiO<sub>4</sub>. СН, якому приписуються ортогональні осі, має  $a=0,62$  нм,  $b=0,36$  нм. Ланцюги Si-O є строєнні та повторюються з інтервалом у три тетраедра. Така структура обумовлена вимогами координації іонів кальцію і зустрічається у багатьох силікатах кальцію. В 1,4-нм тоберморіті структурні ланцюги одиночні та не сконденсовані з іншими



подібними ланцюгами. 1,1-нм тоберморит, якщо він утворився шляхом дегідратації з 1,4-нм тоберморита, то відрізняється від останнього лише відсутності деяких міжшарових молекул води (рис.4.8) [120].

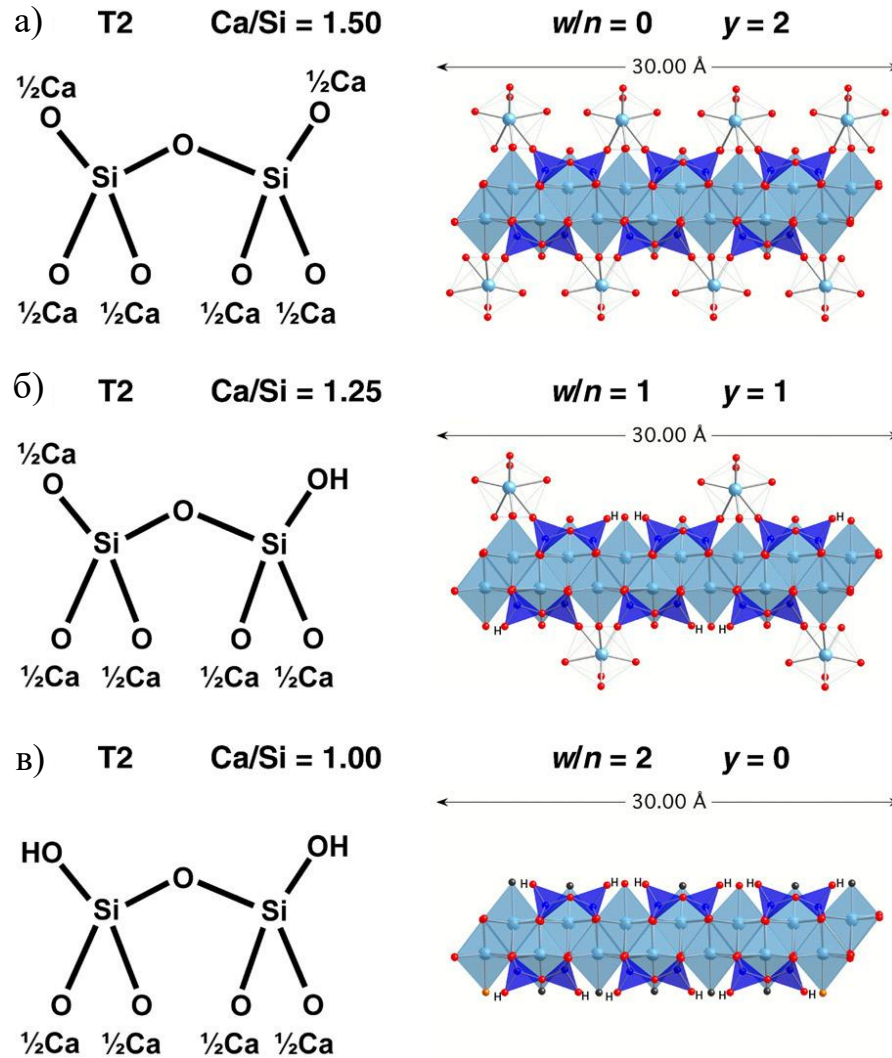


Рис.4.8. Моделі, що ілюструють димер на основі тобермориту, який має мінімальний (а), проміжний (б) та максимальний (в) ступінь протонування силікатних ланцюгів.

#### 4.5. Структурна релаксація ( довговічність) бетонних композитів

Одним з важливих факторів, що визначають якісні характеристики бетонних композитів, є довговічність. Довговічністю, це здатність будівельного матеріалу, виробу або конструкції зберігати свої властивості (задані фізико-хімічні параметри) при нормативних значеннях експлуатації ( табл. 4.3).

Випробовування з визначення міцності (табл. 4.4) , які були проведені на 365 день гідратації показують, що ступінь підвищення міцності зростає із збільшенням віку для бетонних композитів, які були модифіковані додатками на основі мікрокремнезему та метакаоліну. Зростання міцності на 36% пояснюється оптимальним використанням вільного гідроксиду кальцію та аморфного діоксиду кремнію, які додатково заповнюють поровий простір та значно підвищують міцність, оскільки пори є концентраторами напружень в композиті.

Таблиця 4.3.

Строк експлуатації будівель та інженерних споруд.

Найменування	Орієнтовне значення розрахункового строку експлуатації $T_{\text{єГ}}$ , років
<b>Будівлі:</b>	
житлові та громадські	100
виробничі та допоміжні	60
складські	60
сільськогосподарські	50
мобільні збірно-розбірні (у тому числі промислові, житлові та інші)	20
мобільні контейнерні	15
<b>інженерні споруди:</b>	
мости, в залежності від типу	80-100
греблі	120
тунелі	120
резервуари для води	80
резервуари для нафти і нафтопродуктів	40
резервуари для хімічної промисловості	30
ємнісні конструкції для сипких матеріалів	20-30
башти і щогли, в залежності від призначення	20-40
димові труби	30
теплиці	30



**Таблиця 4.4.**

Визначення міцності бетону на стиск на 365 день у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-214:2009 "Бетони, методи визначення міцності за контрольними зразками

№ зразка	Міцність на стиск в кН	Середнє значення
1	1647	<b>1650</b> кН
2	1638	
3	1675	
4	1640	

Дані випробування доводять, що використання дрібнодисперсних модифікаторів на основі мікрокремнезему та метакаоліну для відповідальних бетонних конструкцій можуть стати одним з найпоширеніших способів збільшення терміну служби конструкцій.

Вагомим є також те, що реакційнопридатні модифікатори впливають на ущільнення порової структури композиту, що призводить до вищої міцності і меншої проникності (табл. 4.5). Отже, високоміцні композити, що містять у своєму складі дрібнодисперсні модифікатори, характеризуються покращеною поровою структурою, яка змінюється і з часом – шляхом зменшення середнього розміру пор, кількістю макропор та підвищеною однорідністю пор за розміром із забезпеченням дрібнопористої структури. Всі ці фізико-механічні випробування підтверджують причинно наслідкові фізико-хімічні структурні процеси, які були визначені та описані в попередніх розділах за допомогою X-променевих методів.

Концепція довговічності бетонних структур стає все більш визнаною, і тоді руйнування можна визначити як погіршення структурної релаксації до неприйняттого рівня у віці, меншому за проектну довговічність.

**Таблиця 4.5.**

Визначення водопоглинання бетону на 365 день у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-170:2008 "Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності"

№ зразка	Водопоглинання за масою на 28 день гідратації.	Водопоглинання за масою на 28 день гідратації.
1	1,8 %	1,3 %
2	1,9 %	1,5 %
3	1,7 %	1,4 %
4	1,8 %	1,4 %

Щоб розробити бетон з певною мінімальною довговічністю, потрібне розуміння процесів на мікро та наноструктурному рівні, що спричиняють погіршення властивостей, включаючи швидкості, з якими протікають ці процеси в тих умовах, в яких перебуватиме бетон. В останньому відношенні необхідно розглядати широкий набір кліматичних, хімічних та фізичних факторів, які є предметом подальших досліджень.

#### 4.6. Висновки до четвертого розділу

1. Модифікування цементної матриці комплексом дрібнодисперсних кремнеземистих та алюмосилікатних сполук при їх певному співвідношенні призводить переважно до формування низькоосновних гідросилікатів кальцію та таких структурних моделей С-S-H, як дженіту ( $d/n$ , нм: 1.049; 0,262; 0,278) та тоберморіту ( $d/n$ , нм: 0,552; 0,310; 0,301; 0,308; 0,297; 0,351), які мають шарувату структуру і по суті є наноматеріалами. Ці фази утворилися з компонентів  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і активного кремнезему за співвідношенням  $\text{Ca/Si} - 1.1-1.2$
2. Введення метакаоліну сприяє формуванню стабільних гідроалюмінатів силікату кальцію з максимумами на  $X$ -променевої дифрактограмі, що відповідають  $d/n \approx 0,305; 0,275; 0,268; 0,263; 0,262$  (нм) та гідроалюмінатів  $d/n \approx 0,276; 0,309$  (нм).
3. Встановлено, що на  $X$ -променевих дифрактограмах основні максимуми інтенсивності продуктів гідратації знаходяться в таких же кутових положеннях, що і максимуми інтенсивні для клінкерних мінералів, зокрема, для аліту ( $\text{C}_3\text{S}$ ) та беліту ( $\text{C}_2\text{S}$ ). Це свідчить про їх визначальну роль у формуванні структури цементної матриці.
4. Протягом року гідратації при введенні кремнеземистих і алюмосилікатних модифікаторів спостерігається значне зменшення вмісту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та високоосновних гідросилікатів кальцію CSH-II з одночасним збільшенням вмісту дженіту та тоберморіту, які, вірогідно, трансформувалися з CSH, що і є причиною підвищення міцності.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі апробовано комплекс X-променевих, оптично-кореляційних методів для оцінки фізико-хімічних процесів структуроутворення високоміцних композитів. Розроблено рецептуру високоміцної бетонної суміші. Визначено якісний і кількісний склад продуктів гідратації різної структурної щільності і міцності композитів.

Найбільш важливі результати полягають у наступному:

1. Розроблено нові підходи направленої модифікації цементної матриці кремнеземистими та алюмосилікатними добавками, що дають можливість виготовити бетонні композити високої структурної щільності і міцності із заданими фізико-механічними параметрами (міцність на стиск яких перевищує 120 МПа).

2. Розроблена технологія міксування суміші сприяє заповненню порождин між більшими мікронними цементними та пуцолановими частинками меншими субмікронними частинками та забезпечує максимально щільне та рівномірне пакування модифікаторів, одночасно викликаючи фізико-хімічну активацію порошкоподібних домішок та зменшуючи варіацію фізико-механічних характеристик композитів.

3. Визначено основний якісний і кількісний склад продуктів гідратації цементної системи, модифікованої комплексом дрібнодисперсних добавок на основі мікрокремнезему та метакаоліну. Додавання 10% дрібнодисперсного мікрокремнезему в комплексі з 5% метакаоліну та 5% полікарбосилатного ефіру від маси цементу створює умови для перетворення нестабільного і розчинного гідроксиду кальцію в міцний кристалічний гідрат силікату кальцію. Ущільнена Отже структура бетону дає приріст показника міцності понад 80%.

4. Модифікація цементної матриці комплексом дрібнодисперсних кремнеземистих та алюмосилікатних сполук при їх певному співвідношенні призводить переважно до формування низькоосновних гідросилікатів каль-

цію та таких структурних моделей C-S-H, як дженіту ( $d/n$ , нм: 1,049; 0,262; 0,278) та тоберморіту ( $d/n$ , нм: 0,552; 0,310; 0,301; 0,308; 0,297; 0,351), які мають шарувату структуру і по суті є наноматеріалами. Ці фази утворилися з компонентів  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і активного кремнезему за співвідношенням  $\text{Ca}/\text{Si} = 1.1-1.2$ .

5. Введення метакаоліну сприяє формуванню стабільних гідроалюмінатів силікату кальцію з максимумами на  $X$ -променевої дифрактограмі, що відповідають  $d/n \approx 0,305; 0,275; 0,268; 0,263; 0,262$  (нм) та гідроалюмінатів  $d/n \approx 0,276; 0,309$  (нм).

6. Встановлено, що на  $X$ -променевих дифрактограмах основні максимуми інтенсивності продуктів гідратації знаходяться в таких же кутових положеннях, що і максимуми інтенсивні для клінкерних мінералів, зокрема, для аліту ( $\text{C}_3\text{S}$ ) та беліту ( $\text{C}_2\text{S}$ ). Це свідчить про їх визначальну роль у формуванні структури цементної матриці.

7. Наявність сполук, які включають Al та Fe на пізніх етапах гідратації (понад 1 рік) є ознакою утворення вторинних фаз гідроалюмінатів та гідроферитів кальцію. Підвищення міцності на 36% пояснюється оптимальним використанням вільного гідроксиду кальцію та аморфного діоксиду кремнію, що є ознакою прогресуючої пуцоланової реакції в цементній матриці протягом одного року гідратації.

8. Протягом року гідратації при введенні кремнеземистих і алюмосилікатних модифікаторів спостерігається значне зменшення вмісту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та високоосновних гідросилікатів кальцію CSH-II з одночасним збільшенням вмісту дженіту та тоберморіту, які, вірогідно, трансформувалися з CSH, що і є причиною підвищення міцності.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. K. Jayakumar / Role of Silica fume Concrete in Concrete Technology //International Symposium on Ultra High Performance Concrete Kassel, Germany September 13-15, 2004.
2. J.F. Martirena, Robert L. Day, B. Middendorf, M. Gehrke / Lime-pozzolan binder as a very fine mineral admixture in concrete // (International Symposium on Ultra High Performance Concrete Kassel, Germany September 13-15, 2004).
3. K. Wille, A.E. Naaman, G.J. Parra-Montesinos / Ultra-High Performance Concrete with Compressive Strength Exceeding 150 MPa // ACI Materials Journal 108(1), 46 (2011).
4. A. Vandenberg, K. Wille / The effects of resonant acoustic mixing on the microstructure of UHPC // Second International Interactive Symposium on Ultra-High Performance Concrete, Albany, New York, USA, June 2–5, 2019.
5. G. Adil, J.T. Kevern, D. Mann / Influence of silica fume on mechanical and durability of pervious concrete // JConstruct. Build. Mater., 247 (2020), p. 118453,4\*. A. Vandenberg.
6. M.P. Gorsky, P.P. Maksimyak / Optical sizing of cement particles // Optica Applicata, Vol. XLVII, No. 4, - 2017. - pp.511-519.
7. P.P. Maksimyak, M.P. Gorsky, A.P. Maksimyak / Laser radiation scattering by the cement in the process of setting and hardening // Proc. SPIE 10395, Optics and Photonics for Information Processing XI, - (24 August 2017). - 103951E.
8. M.P. Gorsky, P.P. Maksimyak / Application of speckle-field images processing for concrete hardening diagnostics // Proc. SPIE 10396, Applications of Digital Image Processing XL, - (19 September 2017). - 103962F.
9. K. Wille / The effects of resonant acoustic mixing on the microstructure of UHPC // Second International Interactive Symposium on Ultra-High Performance Concrete Albany, New York, USA, June 2–5, 2019;
10. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М., 1980, – 472 с.

11. A. Kunhi Mohamed, P. Moutzouri, P. Berruyer, B.J. Walder, J. Siramanont, J. Siramanont, M. Harris, M. Negroni, S.C. Galmarini, S.C. Parker, S.C. Parker, K. L. Scrivener, L. Emsley, P. Bowen / The atomic-level structure of cementitious calcium aluminate silicate hydrate // *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 11060–11071.
12. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева; под ред. Н. А. Торопова. // Л.: Наука, 1969. – 822 с.
13. E. Gartner, H. Hiraio / A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete // *Cem. Concr. Res.*, 78 (2015), pp. 126-142.
14. L. Black, K. Garbev, P. Stemmermann, K.R. Hallam, G.C. Allen / Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy // *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 899–911.
15. Сумарюк О.В., Романкевич В.Ф., Фодчук И.М. / Перспективы получения ультрапрочных бетонных композитов введением полифункциональных наномодификаторов // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*" 2018, №1 (16) с. 117-128.
16. C.L. Dickson, D.R.M. Brew, F.P. Glasser / Solubilities of CaO–SiO<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>O phases at 25, 55, 85°C // *Adv. Cem. Res* 16 (2004) 35–43.
17. Y.-S. Dai, J.E. Post / Crystal structure of hillebrandite: a natural analogue of calcium 5 silicate hydrate (CSH) phases in Portland cement // *Am. Mineral.*, 80 (1995) 841–844.
18. X. Hu, K. Yanagisawa, A. Onda, K. Kajiyoshi / Stability and phase relations of dicalcium silicate hydrates under hydrothermal conditions // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 114 (2006) 174–179.
19. K. Yanagisawa, X. Hu, A. Onda, K. Kajiyoshi / Hydration of β-dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions // *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 810–816.

- 20.Y. Takeuchi, Y. Kudoh / Hydrogen bonding and cation ordering in Magnet Cove pectolite // *Z. Kristallog., Kristallg., Kristallp., Kristallch.* 146 (1977) 281–292.
- 21.K. Baltakys, R. Siauciunas / The influence of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O on the formation of gyrolite in the stirring suspension // *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 4799–4805.
- 22.Y. Ohashi / Polysynthetically-twinning structures of enstatite and wollastonite // *Phys. Chem. Miner.* 10 (1984) 217–229.
- 23.X. Li, J. Chang / A novel hydrothermal route to the synthesis of xonotlite nanofibres and investigation on their bioactivity // *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 4944–4947.
- 24.A. Hamilton, C. Hall / Physicochemical characterization of a hydrated calcium silicate board material // *J. Building Phys.* 29 (2005) 9–19.
- 25.F. Meducin, B. Bresson, N. Lequeux, N. de Noirfontaine, H. Zanni / Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution <sup>1</sup>H and <sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance // *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 631–638.
- 26.R. Siauciunas, K. Baltakys / Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO<sub>2</sub> or quartz // *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 2029–2036.
- 27.S. Shaw, S.M. Clark, C.M.B. Henderson / Hydrothermal formation of calcium silicate hydrates // *Chem. Geol.* 167 (2000) 129–140,
- 28.S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster / The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9 Å: OD character, polytypes, and structural relationships // *Eur. J. Mineral.* 12 (2000) 411–429.
- 29.C. Henmi, I. Kusachi / Monoclinic tobermorite from Fuka, Bitchu-cho, Okayama Prefecture, Japan // *J. Min. Petr. Econ. Geol.* 84 (1989) 374–379 (In Japanese).



30. Троян В.В/ Технологічні основи підвищення та прогнозування довговічності бетонів для масивних споруд дис. док. техн. наук: 05.23.05 / В. В. Троян. – Київ, 2015. – 20 с.
- 31.S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster / Tobermorites: their real structure and order-disorder (OD) character // *Am. Mineral.* 84 (1999) 1613–1621.
- 32.L. Black, A. Stumm, K. Garbev, P. Stemmermann, K.R. Hallam, G.C. Allen / X-ray photoelectron spectroscopy of aluminium-substituted tobermorite // *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 51–55.
- 33.R. Siauciunas, A. Baltusnikas / Influence of SiO<sub>2</sub> modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis // *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1789–1793.
- 34.E. Bonaccorsi, S. Merlino, A.R. Kampf/ The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C-S-H phase // *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 505–512.
- 35.A.B. Carpenter, R.A. Chalmers, J.A. Gard, K. Speakman, H.F.W. Taylor, Jennite, a new mineral // *Am. Mineral.* 51 (1966) 56–74.
- 36.E. Bonaccorsi, S. Merlino, H.F.W. Taylor / Crystal structures of jennite and tobermorites: New data for understanding the nanostructure of Portland cement. Paper presented at Congress of the Italian Association of Crystallography, 2002.
- 37.S. Shaw, C.M.B. Henderson, S.M. Clark / In situ synchrotron study of the kinetics, thermodynamics, and reaction mechanisms of the hydrothermal characterization of gyrolite // *Am. Mineral.* 87 (2002) 533–541.
- 38.A. Stumm, K. Garbev, G. Beuchle, L. Black, P. Stemmermann, R. Nuesch / Incorporation of zinc into calcium silicate hydrates, Part I: formation of C-S-H(I) with C/S=2/3 and its isochemical counterpart gyrolite // *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1665–1675.
- 39.S.C. Clement, P.H. Ribbe / New locality, formula, and proposed structure for reyerite // *Am. Mineral.* 58 (1973) 517–522.
- 40.T.P. Kuznetsova, N.N. Nevskii, V.V. Ilyukhin, N.V. Belov / Refinement of the crystal structure of calcium chondrodite,  $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2=\text{Ca}$

- (OH)<sub>2</sub>·Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // Soviet Physics Crystallography, 25 (1980) 91–92 (translation of Kristallografiya, 25 (1980) 159–160).
41. E.R. Buckle, H.F.W. Taylor / A calcium analogue of chondrodite // Am. Min. 43 (1958) 818–823.
42. H.-M. Hamm, G. Hentschel, Reinhardbraunsite / Ca<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH,F)<sub>2</sub>, a new mineral equivalent of synthetic ‘calcio-chondrodite’ // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. (1983) 119–129.
43. Artigues, J.C. Impermeability and resistance to carbonation of concrete with microsilica and water-reducing agents / J.C. Artigues, J. Curado, E. Iglesias // Admixtures for Concrete. Improvement of Properties: Proceedings of the International Symposium held by RILEM. – London: Chapman and Hall, 1990, – P. 229-240
44. R.E. Marsh / A revised structure for α-dicalcium silicate hydrate // Acta Crystallogr. C50 (1994) 996–997.
45. Дворкин, Л.И. Высокопрочные бетоны на основе литых бетонных смесей с использованием полифункционального модификатора, содержащего метакаолин / Л.И. Дворкин, Н.В. Лушникова // Бетон и железобетон – № 1 (544), 2007. – С. 2-8
46. Русин Б. Г. Високофункціональні бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними мінеральними добавками: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук за спец.05.23.05 / Б. Г. Русин. – Львів, 2014. – 21 с.
47. Єфанов О.М. Динамічна дифракція X-променів у багатошарових структурах / О. М. Єфанов, В. П. Кладько, В. Ф. Мачулін, В. Б. Молодкін. – Київ: Наукова думка, 2008. – с. 223.
48. Morelhão S.L. X-ray dynamical diffraction in amino acid crystals: a step towards improving structural resolution of biological molecules via physical phase measurements / S.L. Morelhão, C.M. Remédios, G.A. Calligaris, G. Nisbet // J. Appl. Crystallogr. – 2017. – Vol. 50(3). – P. 689-700,

- 49.Любченко О.І. / Високороздільна X-променева дифрактометрия поверхневих шарів монокристалів та багатошарових структур при іонному опроміненні //дис. канд. Фіз-мат. наук: 01.04.07 / О. І. Любченко. – Київ, 2019. – 53-56 с.
- 50.ASTM C 115-96. Standard Test Method for Fineness of Portland Cement by Turbidimeter. // Annual Book of ASTM Standards. –Vol. 04.01.
- 51.Malcolmson A.P., Holve D.J. In-line particle size measurements for cement and other abrasive process environments. / A.P. Malcolmson, D.J. Holve. // Report for presentation at the IEEE/PCA 40th Cement Industry Technical Conference – Rapid City (South Dakota) – 1998.
- 52.ISO 13319:2000(E), Determination of particle size distributions –Electrical sensing zone method.
- 53.ISO 13317-1: 2001 / Determination of particle size distribution by gravitational liquid sedimentation methods. – Part 1: General principles and guidelines.
- 54.Schwoeble A.J. Computer-Controlled SEM and Microimaging of Fine Particles. / A.J. Schwoeble, A.M.Dalley, B.S.Henderson, et al. // Journal Metals – 1988. – V.40, – P.11.
- 55.Wilson D.W. Diffractive Optics For Particles Velocimetry and Sizing. / D.W. Wilson, P.K Gogna, R.J.Chacon et. al. // Diffractive Optics and Micro Optics. OSA Technical Digest. – 2000, – P.410-413.
56. Ferraris C.F. Particle size distribution by LASER diffraction spectrometry: application to cementitious powders. / C.F. Ferraris, J.W. Bullard, V. Hackley. // National Institute of Standard and Technology 100 Bureau Drive.
- 57.B. Bresson, F. Meducin, H. Zanni, C. Noik / Hydration of tricalcium silicate (C3S) at high temperature and high pressure // J. Mater. Sci. 37 (2002) 5355–5365.
- 58.S. Saburi, A. Kawahara, C. Henmi, I. Kusachi, K. Kihara / The refinement of the crystal structure of cuspidine // Mineral. J. (Japan), 8 (1977) 286–298.

- 59.N.A. Yamnova, Kh. Sarp, Yu. K. Egorov-Tismenko, D.Yu. Pushcharovskii / Crystal structure of jaffeite // *Crystallogr. Rep* 38 (1993) 464–466 (c/c of Kriсталlografiia).
- 60.A. Pabst, E.B. Gross, J.T. Alfors / 'Rosenhahnite, a new hydrous calcium silicate from Mendocino County, California' // *Am. Mineral.* 52 (1967) 336–351.
- 61.Z. Ma, N. Shi, G. Mou, L. Liao / Crystal structure refinement of suolunite and its significance to the cement techniques // *Chin. Sci. Bull.* 44 (1999) 2125–2130,
- 62.A. Setiadi, N.B. Milestone, J. Hill, M. Hayes / Corrosion of aluminium and magnesium in BFS composite cements // *Adv. Appl. Ceram.* 105 (2006) 191–196.
- 63.M. Frias, J.G. Cabrera / Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20 °C // *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 519–527.
- 64.S. Kwan, J. Larosa, M.W. Grutzeck / Si-29 and Al-27 MAS NMR study of strätlingite // *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1921–1926.
- 65.R. Rinaldi, M. Sacerdoti, E. Passadlia / Strätlingite: crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite // *Eur. J. Mineral.* 2 (1990) 841–849.
- 66.D. McConnell, J. Murdoch/ The crystal chemistry of scawtite // *Am. Mineral.* 43 (1958) 498–502.
- 67.J.D.C. McConnell / A chemical, optical and X-ray study of scawtite from Ballycraigy, Larne, N. Ireland // *Am. Mineral.* 40 (1955) 510–514.
- 68.J. Murdoch / Scawtite from Crestmore, California // *Am. Mineral.* 40 (1955) 505–509.
- 69.C.E. Tilley / Scawtite, a new mineral from Scawt Hill, Co. Antrim // *Mineral. Mag.* 22 (1930) 222–224.

- 70.L. Zhang, P. Fu, H. Yang, K. Yu, Z. Zhou / Crystal structure of scawtite // *Chin. Sci. Bull.* 37 (1992) 930–934.
- 71.J.M.R. Mercury, P. Pena, A.H. De Aza, X. Turrillas, I. Sobrados, J. Sanz / Solid-state Al-27 and Si-29 NMR investigations on Si-substituted hydrogarnets // *Acta Mater.* 55 (2007) 1183–1191.
- 72.G. Le Saout, E. Lecolier, A. Rivereau, H. Zanni / Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures // Part II: Low permeability class G oilwell cement, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 428–433.
- 73.G. Le Saout, E. Lecolier, A. Rivereau, H. Zanni / Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures Part I. Class G oilwell cement // *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 71–78.
- 74.G.A. Lager, W.G. Marshall, Z. Liu, R.T. Downs / Re-examination of the hydrogarnet structure at high pressure using neutron powder diffraction and infrared spectroscopy // *Am. Mineral.* 90 (2005) 639–644.
- 75.O. Ferro, E. Galli, G. Papp, S. Quartieri, S. Szakáll, G. Vezzalini / A new occurrence of katoite and re-examination of the hydrogrossular group // *Eur. J. Mineral.* 15 (2003) 419–426.
- 76.Сумарюк О.В., Романкевич В.Ф., Фодчук. И.М / "Бетонные композиты высокой структурной прочности и плотности, модифицированные комплексом мелкодисперсных добавок на основе нанокремнезема и метакаолина // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*" 2018, №1 (16) с. 103-117.
- 77.А.В. Сумарюк, И.И. Гуцуляк, В.Ф. Романкевич В.В., Михайлович, Ю.Т. Роман, И.М. Фодчук. / Влияние микроструктуры изломов бетона на прочность бетонных композитов высокой структурной прочности и плотности// *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2019. 17 №4, pp. 649 – 660,
- 78.C. Henmi, I. Kusachi, A. Kawahara, K. Henmi / Fukalite, a new calcium carbonate silicate hydrate mineral // *Mineral. J.* 8 (1977) 374–381 (Japan).

- 79.R.K. Rastsvetaeva, N.B. Bolotina, A.E. Zadov, N.V. Chukanov / Crystal structure of fukalite dimorph  $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  from the Gumeshevsk deposit, the Urals // *Dokl. Earth Sci.* 405 (2005) 1347–1351.
- 80.B. Winkler, V. Milman, C.J. Pickard / Quantum mechanical study of Al/Si disorder in leucite and bicchulite // *Mineral. Mag.* 68 (2004) 819–824.
- 81.S.E. Dann, P.J. Mead, M.T. Weller / Lowenstein's rule extended to an aluminium rich framework. The structure of bicchulite,  $\text{Ca}_8(\text{Al}_2\text{SiO}_6)_4(\text{OH})_8$ , by MASNMR and neutron diffraction // *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1427–1428.
- 82.Рентгеновские и нейтронные методы исследование наноматериалов / Учебно-методический комплекс под руководством В.А.Черепанова / Екатеринбург. ИОНЦ Нанотехнологии и перспективные материалы. 2007.
83. М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова / Учебное пособие Применение метода ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии / Санкт петербург 2016. ст. 11-50,
- 84.Adhemar Bultheel / Learning to swim in a sea of wavelets. // *Bull. Belg. Math. Soc. Simon Stevin* 2 (1995), 1-45.
85. S. G. Chang, B. Yu, M. Vetterli / Adaptive wavelet thresholding for image denoising and compression. *IEEE Trans / Image Processing* 9 (2000) 1532–1536.
- 86.S. G. Chang, B. Yu, M. Vetterli / Spatially adaptive wavelet thresholding with context modeling for image denoising // *IEEE Trans. Image Processing* 9 (2000) 1522–1531.
- 87.S. Medvescek, R. Gabrovsek, V. Kaucic, A. Meden / Hydration products in water suspension of Portland cement containing carbonates of various solubility // *Acta Chim. Slov.* 53 (2006) 172–179.
- 88.J.D. Grice / The structure of spurrite, tilleyite and scawtite, and relationships to other silicate-carbonate minerals // *Canadian Mineral.* 43 (2005) 1489–1500,
- 89.I Sumariuk O.V., Romankevych V.F., Halunka O.D., Kutsyk O.V., Polevetsky V.V., Novikov S.M., Fodchuk.M. / Influence of Polyfunctional Nan-

- omodificators on the Microstructure of Concrete Composites of High Strength and Density // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2020, – Vol. 21, No.1. – P.19-26.
- 90.S.J. Louisnathan, J.V. Smith / Crystal structure of tilleyite: refinement and coordination // *Z. Kristallogr.* 132 (1970) 288–306.
- 91.G. Stanger, C. Neal / A new occurrence of suolunite, from Oman // *Mineral. Mag.* 48 (346) (1984) 143–146.
- 92.Du H, Tan KH. / Concrete with recycled glass as fine aggregates // *ACI Mater J* 2014;111(1):47–57.
- 93.Zhang X. / Quantitative microstructural characterization of concrete cured under realistic temperature conditions // *Doctoral Thesis, Swiss Federal Institute of Technology at Lausanne; 2007.*
- 94.Marsh BK. / Relationships between engineering properties and microstructure characteristics of hardened cement paste containing pulverized fuel ash as a partial cement replacement // *PhD thesis Thesis, The Hatfield Polytechnic, UK; 1984.*
- 95.Poole JL, Riding KA, Folliard KJ, Juenger MC, Schindler AK. / Methods for calculating activation energy for Portland cement // *ACI Mater J* 2007;104(1):303–11.
- 96.Carsana M, Frassoni M, Bertolini L. / Comparison of ground waste glass with other supplementary cementitious materials // *Cem Concr Compos* 2014;45:39–45.
- 97.Mirzahosseini MR, Riding KA. / Effect of curing temperature and glass type on the pozzolanic reactivity of glass powder // *Cem Concr Res* 2014;58C:103–11.
- 98.Taha B, Nounu G. / Using lithium nitrate and pozzolanic glass powder in concrete as ASR suppressors // *Cem Concr Compos* 2008;30:497–505.
- 99.E. Gartner, H. Hirao / A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete // *Cem. Concr. Res.*, 78 (2015), pp. 126-142.

100. J.J. Biernacki, J.W. Bullard, G. Sant, K. Brown, F.P. Glasser, S. Jones, T. Ley, R. Livingston, L. Nicoleau, J. Olek / *Cements in the 21st century: challenges, perspectives, and opportunities* // *J. Am. Ceram. Soc.*, 100 (7) (2017), pp. 2746-2773.
101. Marsh BK. Relationships between engineering properties and microstructure characteristics of hardened cement paste containing pulverized fuel ash as a partial cement replacement // PhD thesis Thesis, The Hatfield Polytechnic, UK; 1984.
102. Idir R, Cyr M, Tagnit-Hamou A. Pozzolanic properties of fine and coarse colormixed glass cullet // *Cem Concr Compos* 2011;33:19–29.
103. Sumariuk O.V., Fodchuk I.M. X-ray diffraction of concrete composites of high structural strength and density // *Physics and chemistry of solid state*. - 2021. – Vol. 22, No.4. – P.29-36.
104. Wang, Kejin, Sundararajan Sriram, Subramaniam Shankar, and Lombly Gilson, “Systematic Study of the Rheology of Cementitious Pates,” // conference poster, NSF CMMI Engineering Research and Innovation Conference, 2012.
105. Du H, Tan KH. Concrete with recycled glass as fine aggregates // *ACI Mater J* 2014;111(1):47–57.
106. A.G. Kalinichev, J. Wang, R.J. Kirkpatrick / Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral–water interfaces: Application to cement materials // *Cem. Concr. Res.*, 37 (3) (2007), pp. 337-347.
107. Yan H. The effect of silica fume and steel fiber on the dynamic mechanical performance of high-strength concrete / H. Yan, W. Sun, H. Chen // *Cement and Concrete Research*, 1999. – P. 423–426.
108. Szwabowski J. Technologia betonu samozageszczalnego /J. Szwabowski, J. Golaszewski. // *Krakov: Stowarzyszenie Producentov Cementu*,2010, – 160 s.



109. Pozniak O. R. Properties of self-compacting concrete with basalt fiber / O. R. Pozniak, I. I. Kirakevych, M. S. Stechyshyn // Вісник НУ “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”. – 2014. – №781. - С. 149-153.
110. Panesar D. K. The effect of segregation on transport and durability properties of selfconsolidating concrete / D. K. Panesar, B. Shindman // Cement and Concrete Research, Vol. 42, Issue 2, 2012. – P. 252-264.
111. Mechanical properties of self-consolidating concrete blended with high volumes of fly ash and slag / K. Kuder, D. Lehman, J. Berman, G. Hannesson, R. Shogren. // Construction Building Materials, 2012. – №34. – P. 285–295.
112. Madandoust R. Fresh and hardened properties of self-compacting concrete containing metakaolin / R. Madandoust, S.Y. Mousavi // Construction Building Materials, 2012. – P. 752–760,
113. Khayat K. H. Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete / Khayat K. H., Feys Dimitri // Proceedings of SCC 2010, Montreal, Canada, 2010, – P. 453.
114. Khayat K. H. Mechanical Properties of Self-Compacting Concrete / Kamal Khayat // State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 228-MPS on Mechanical Properties of Self-Compacting Concrete. – Geert De Schutter. – Springer Science & Business Media, 2014. – P. 290,
115. Heikal M. Mechanical, microstructure and rheological characteristics of high performance self-compacting cement pastes and concrete containing ground clay bricks / M. Heikal, K. M. Zohdy, M. Abdelkreem // Construction Building Material, 2013. – № 38. – P. 101–109.
116. Ferrara L. Design with highly flowable fiber-reinforced concrete: overview of the activity of fib TG 8.8 / L. Ferrara, S. Grunewald, F. Dehn // Proceedings of the SCC 2010, – Vol. I. Design, production and placement of Self-Consolidating Concrete, 2010, – P. 395–406.

117. Dinakar P. Behaviour of self compacting concrete using Portland pozzolana cement with different levels of fly ash / P. Dinakar, M. K. Reddy, M. Sharma // Mater Des. – 2013. – № 46. – P. 609–616.
118. Bond behavior and shear capacity of self compacting concrete / [V. Boel, P. Helincks, P. Desnerck, G. D. Schutter] // Proceedings of the SCC 2010, – Volume I. Design, production and placement of Self-Consolidating Concrete, 2010, – P. 343–353.
119. Ушеров-Маршак А. В. Современный товарный бетон // Материали I Междунар. науч.-практ. конф. „Товарный бетон. Новые возможности в строительных технологиях”: Материалы конференции. – Харьков, 2008. – С. 8–15.
120. Захаров, С.А. Высокоактивный метаксаолин - современный минеральный модификатор цементных систем / С.А. Захаров, Б.С. Калачик // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 56-57.

**ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

- 1\*.Сумарюк А.В. Перспективы получения ультрапрочных бетонных компози- тов введением полифункциональных наномодификаторов / А.В. Сумарюк, В.Ф. Романкевич, И.М. Фодчук // Наносистемы, наноматериалы, нанотехно- логии. – 2018. – 16, №1.– С. 117-128.
- 2\*.Сумарюк А.В. Бетонные композиты высокой структурной прочности и плотности, модифицированные комплексом мелкодисперсных добавок на ос- нове нанокремнезема и метакаолина / А.В. Сумарюк, В.Ф. Романкевич, И.М. Фодчук // Наносистемы, нанома-териалы, нанотехнологии. – 2018. – 16, №1. – С. 103-117.
- 3\*.Влияние микроструктуры изломов бетона на прочность бетонных компо- зитов высокой структурной прочности и плотности / А.В. Сумарюк, И.И. Гу- цуляк, В.Ф. Романкевич, В.В. Михайлович, Ю.Т. Роман, И.М. Фодчук // На- носистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2019. – 17, №4. – Р. 649 – 660,
- 4\*.Influence of Polyfunctional Nanomodifiers on the Mi-crostructure of Con- crete Composites of High Strength and Density / A.V.Sumariuk, V.F. Rom- ankevych, O.D. Halunka, O.V. Kutsyk, V.V. Polevetsky, S.N. Novikov, I.M. Fod- chuk // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020, – Vol. 21, No.1. – P.19-26.
- 5\*.Distribution of local deformations in synthetic diamond crystals from the ana- lysis of the energy spectrum parameters of Kikuchi patterns / I.M. Fodchuk, S.A. Ivakhnenko, V.N. Tkach, S.V. Balovsyak, M.D. Borchа, M.S. Solodkyi, I.I. Gut- sulyak, A.R. Kuzmin, O.V. Sumaryuk //Journal of Superhard Materials. – 2020, – No. 1. – P. 3-13.
- 6\*.Sumariuk O.V. X-ray diffraction of concrete composites of high structural str- ength and density / A.V. Sumariuk, I.M. Fodchuk // Physics and chemistry of solid state. - 2021. – Vol. 22, No.4. – P.29-36.
- 7\*.Сумарюк О.В. Можливість одержання високоміцних бетонів / О.В. Сума- рюк, В.Ф. Романкевич, І.М. Фодчук Науковий вісник Чернівецького універси-

тету. Фізика. Електроніка. – 2015.– Т.3, В.2 – С. 92–95.

8\*.Sumariuk A.V. Analysis of structure formation of concrete composites of high structural strength and density modified by a complex of finely divided admixtures based on microsilica and metakaolin / A.V. Sumariuk, I.M. Fodchuk // SPIE. 2021 (прийнята до друку).

9\*.Собко Ю.Т. Аналіз роботи домкратних пристроїв, які використовуються для монтажу структурних покриттів великих розмірів / Ю.Т. Собко, О.В. Сумарюк // Науковий вісник Луцького національного технічного університету. Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві. – 2015. – Вип.3. – С.66-72.

10\*.Сумарюк О.В. / Високоміцна фібробетонна суміш. / О.В. Сумарюк, І.М. Фодчук, В.Ф. Романкевич // Заявка на патент на корисну модель № u202105002 Україна. Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича (UA). –; заяв. від 06.09.2021; ( очікується реєстрація патенту).

11\*.Сумарюк О.В. / Забивна гвинтова залізобетонна паля. / О.В. Сумарюк, І.М. Фодчук // Заявка на патент на корисну модель u202104999 Україна,.Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича; заяв. від 06.09.2021; ( очікується реєстрація патенту).

12\*.Analysis of strycture formation of concrete composites of high structuength and density modified by a complex of highly dispesed admixtures based on mikrosilica end metakaolin / O. Maslyanchuk, O. Sumariuk, V. Romankevych, Y. Roman, I. Gutsuliak, V. Mikhailovich // X-TOP 2018–Bari – September 3-7 – 2018 – p.176..

13\*.Calculation of force distribution based on x-ray moire images / I. Fodchuk, O. Sumariuk, V. Romankevich, Y. Roman, I. Gutsuliak, V. Mikhailovich // 14th Biennial Conference on High-Resolution X-ray Diffraction and Imaging (XTOP 2018) – Bari, Italy, 3th-7rh September 2018. – P.182.

14\*.Структурутворення бетонних композитів високої структурної міцності і щільності, модифіковані комплексом дрібнодисперсних добавок на основі мі-

кро кремнезему та мета каоліну / Новіков С.М., Сумарюк О.В., Романкевич В.Ф., Фодчук І.М., Роман Ю.Т., Гуцуляк І.І., Михайлович В.В. // Тези доповідей VIII Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-8), Том 2, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018. – С.465-466..

15\*.Strain analysis of synthetic diamond and diamond films using electron backscatter diffraction / Borchia M., Balovsyak S., Fodchuk I., Garabazhiv Y., Sumariuk O., Tkach V // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка). – С.334.

16\*.Сумарюк О.В., Романкевич В.Ф / Ультрависокоміцні бетонні композити // Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку. С. 237-241.

**СВІДОЦТВО ПРО ВІДПОВІДНІСТЬ СИСТЕМИ ВИМІРЮВАНЬ  
ВИМОГАМ ДСТУ**

УКРАЇНСЬКА СИСТЕМА ДОБРОВІЛЬНОГО ОЦІНЮВАННЯ СТАНУ ВИМІРЮВАНЬ

Державне підприємство "Чернівецький регіональний науково-виробничий центр стандартизації, метрології та сертифікації"  
ДП "Буковинастандартметрологія"

**СВІДОЦТВО**  
THE CERTIFICATE  
ПРО ВІДПОВІДНІСТЬ СИСТЕМИ ВИМІРЮВАНЬ  
OF CONFORMITY OF THE SYSTEM OF MEASUREMENTS  
ВИМОГАМ ДСТУ ISO 10012:2005  
TO REQUIREMENTS OF DСТU ISO 10012:2005

№ 07-016/2021 Від " 30 " червня 2021 р.

Це свідоцтво засвідчує, що за результатами аудиту стан системи вимірювань **навчально-науково-дослідної лабораторії «Діагностики будівельних матеріалів і конструкцій» факультету архітектури, будівництва та декоративно-прикладного мистецтва, кафедри будівництва Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича (вул. Рівненська, 14, м. Чернівці),** відповідає вимогам ДСТУ ISO 10012:2005 "Системи керування вимірюванням. Вимоги до процесів вимірювання та вимірювального обладнання".

Сферу об'єктів вимірювань та процесів системи вимірювань, на які поширюється свідоцтво, наведено у додатку, який є невід'ємною частиною цього свідоцтва. Без додатку свідоцтво недійсне.

Свідоцтво чинне протягом трьох років з дати реєстрації.

Заступник генерального директора з питань метрології  С.В.Халатурник  
Підпис

Керівник групи експертів з оцінювання відповідності  І.К.Суворов  
Підпис

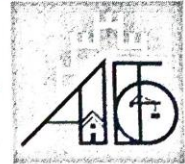




## ДОДАТОК 3 ПРОТОКОЛ ВИПРОБУВАННЯ



Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
Факультет архітектури, будівництва та декоративно-прикладного мистецтва  
Лабораторія діагностики будівельних матеріалів і конструкцій  
Свідоцтво №07-016/2021 від 30 червня 2021 р.



ПРОТОКОЛ №1 ВІД 09.10.2021

Визначення міцності бетону за контрольними зразками ДСТУ Б В.2.7-214:2009

Об'єкт : Високоміцна бетонна суміш

АКТ ВІДБОРУ ЗРАЗКІВ № 1 від 20.09.2021

Дата виготовлення		21.08.2021					
Дата випробування		19.09.2021					
Вік бетону		28 діб					
Умови зберігання зразків		В нормальних умовах.					
Проектний клас ( марка) бетону		-					
Результати випробування контрольних зразків бетону							
Номер зразка		1	2	3	4	5	6
Розміри зразка, мм	a	10,1	10	10	10		
	b	9,98	10	9,99	10		
	h	10	9,99	10	9,98		
Середня густина бетону кг/м <sup>3</sup>		2580					
Площа в см <sup>2</sup>		100	100	100	100		
Руйнівне навантаження в кН.		1205	1210	1235	1228		
Міцність на стиск приведена до базового розміру зразка в кгс/см <sup>2</sup> .		1229	1234	1260	1253		
Середня міцність бетону в кгс/см <sup>2</sup>		<u>1244</u>					

Зав. лабораторії



Сумарюк О.В