

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Юрія Федьковича



Сумарюк Олександр Васильович

УДК 539.261; 666.9-16

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Чернівці – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор **Фодчук Ігор Михайлович**, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, декан факультету архітектури, будівництва та декоративно-прикладного мистецтва

Офіційні опоненти: Член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Кладько Василь Петрович**, Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ), заступник директора, завідувач відділу структурного і елементного аналізу матеріалів і систем

доктор фізико-математичних наук, професор **Яремій Іван Петрович**, ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника" (м. Івано-Франківськ), професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій

Захист відбудеться "17" грудня 2021 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 76.051.01 у Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича за адресою: 58013, м. Чернівці, вул. Рівненська 14, корпус 8А, ауд.206.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, вул. Лесі Українки, 23.

Відгуки на автореферат просимо надсилати за адресою: Ученому секретарю спецради Д 76.051.01, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58002.

Автореферат розісланий "16" листопада 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



С.М. Новіков

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Ультрависокоміцні композити (УВМК) – одне з останніх досягнень в області матеріалознавства, які характеризуються міцністю на стиск понад 150 МПа, стійкістю до агресивних середовищ, зокрема, 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 [1*]. 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.

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. 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 композитів. Досвід досліджень в [1*] вказує, що їх структура формується переважно з низькоосновних гідросилікатів кальцію (CSH-I). Однак, існує ряд факторів, які можуть вплинути на фізико-механічні властивості таких структур. Перш за все, це мікротріщини, зумовлені аутогенною усадкою [2*], що значно зменшує їх стійкість до агресивних середовищ та сприяє утворенню дефектів в міжфазній перехідній зоні між цементною матрицею та великими агрегатними заповнювачами [3*].

Розробка способів зменшення дефектності структури та обмеження деформативних властивостей високоміцних композитів стає важливою задачею як для дослідницької так і для інженерної практики. Це актуально для високоміцних бетонних композитів, для яких важливою характеристикою є щільність упаковки зерен на мікро- та наноструктурному рівні.

Наразі проводяться активні експериментальні дослідження з визначення фізико-механічних характеристик високоміцних бетонів. Проте актуальною є проблема натурної апробації та дослідження їх застосування в будівельній промисловості [2*-4*]. 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 [4*], які показують перспективність застосування надвисоких композитів у спеціальному будівництві.

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 спектrometerії 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 випробування 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 структурної 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 ТМС-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% полікарбонатного 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 №u202105002).

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

В рамках освітньо-наукових проектів та дисертаційного дослідження була створена та атестована лабораторія діагностики будівельних матеріалів, на базі якої проводилися випробування з визначення 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 [12-16] доповідались і обговорювались на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях.

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

- 14th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging X-TOP 2018– Bari, Italy, 3th-7th September 2018.
- VIII Української наукової 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 Фрейка) 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 – 130 сторінок машинописного тексту, містить 23 таблиць та 51 рисунок. Список цитованої літератури містить 120 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовується актуальність обраної теми досліджень, сформульовані мета й основні задачі, вказані наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, наведені дані про апробацію роботи, публікації, особистий внесок дисертанта.

У першому розділі здійснено аналіз наукових джерел, в яких наведені результати досліджень перспективних складів високоміцних бетонних композитів, отриманих при введенні різних модифікаторів та рецептур. Визначено основні принципи отримання високофункціональних композитів нової генерації.

Розробка рецептури високоміцних композитів, як правило, ґрунтується на направленому модифікуванні фазового складу дрібнодисперсними наповнювачами [1*,4*,6*,7*]. Нові підходи до хімічного модифікування цементної матриці ставлять задачі встановлення причинно-наслідкових зв'язків процесів структуроутворення та контролю якості вихідного матеріалу, що є необхідною умовою для отримання високоміцних бетонів. Недостатнє обґрунтування процесів структурних фазових змін, які відбуваються на мікрорівні цементної матриці, потребують поглибленого вивчення структури, будови та фізико-хімічних процесів утворення надвисокої міцності композитів на основі комплексу X-променевих, кореляційно-оптичних, електронно мікроскопічних методів дослідження.

У другому розділі наведено характеристики вихідних матеріалів, описано методики досліджень, використані в роботі. В результаті отриманих даних літературного аналізу визначено основні принципи отримання високоміцних композитів нової генерації.

Для одержання високоміцних композитів використовувалися портландцементи загально-будівельного призначення марки СЕМ-І-52,5, мінеральні добавки – мікрокремнезем, метакаолін, кварцовий пісок, кварцова пудра та пластифікатор на основі полікарбоксилатного ефіру. В якості крупного заповнювача використовувався поліфракційний щебінь з діориту та граніту.

Визначення якісного і кількісного складу клінкерних мінералів цементу здійснено методом внутрішнього стандарту з використанням дифрактометра PANalytical Philips X'Pert PRO (рис.1).

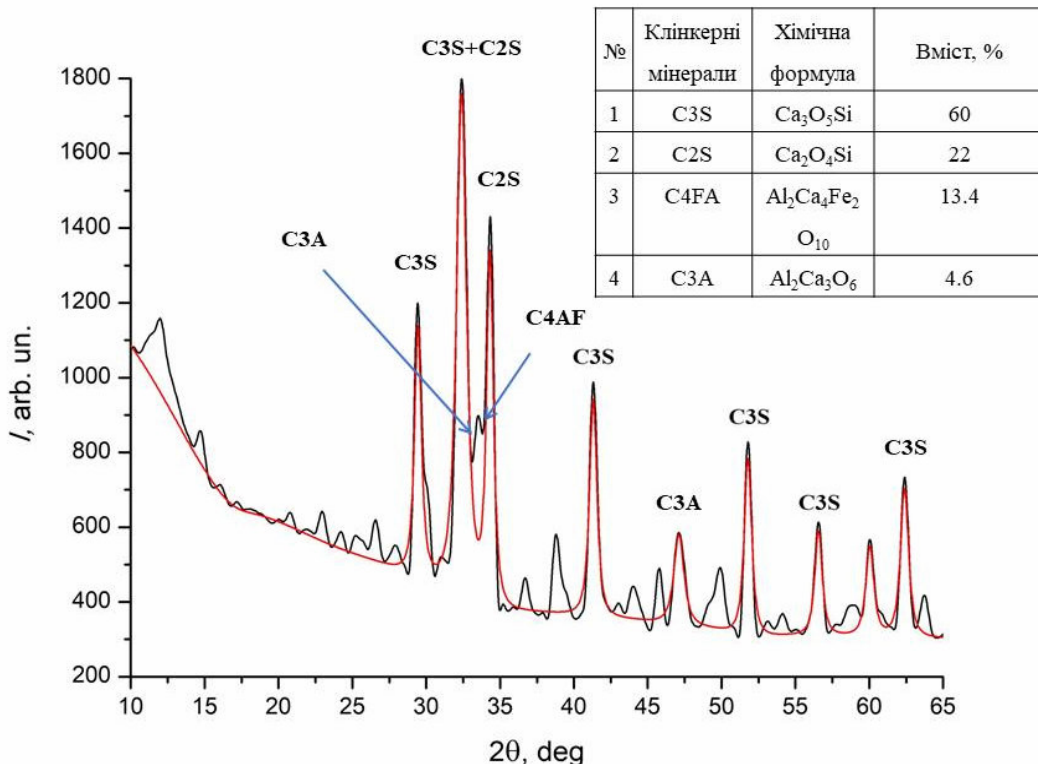


Рис.1. X-променева експериментальна та розрахована (за допомогою методу Рітвельда в програмному комплексі Match3) дифрактограма фазового складу цементу.

Всі компоненти бетону додавалися та перемішувалися відповідно до прийнятої технології [4*]. Таке перемішування сухого складу сприяє заповненню поротот між більшими мікронними цементними та пуцолановими частинками меншими субмікронними частинкам та забезпечує максимально щільне пакування та рівномірний розподіл поліфракційних складових, одночасно викликаючи фізико-хімічну активацію порошкоподібних додатків.

В третьому розділі проведено порівняльний мікроаналіз та елементний аналіз різних областей зламів бетонних композитів різної структурної міцності та щільності 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 їх руйнування. На рис.2 та 3 представлені фрагменти зображень електронно-растрової мікроскопії і дані X-променевого спектрального аналізу в зазначених цифрами областях зрізів зразків (табл.1 та табл. 2). Характерно, що вміст основних компонент області 7 для зразків №1 і №2, практично не відрізняється.

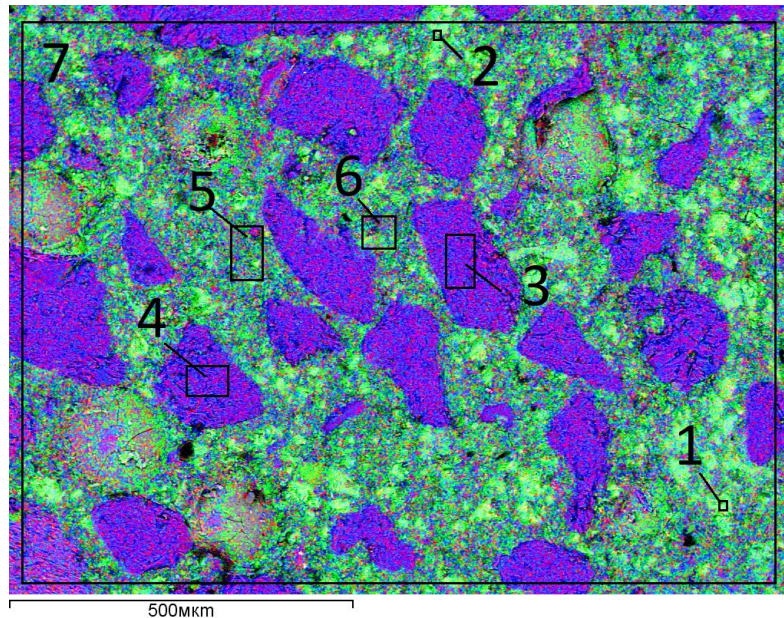


Рис 2. Фрагменти електронно-растрових зображень макроструктури поверхневих зрізів цементної матриці рецептури №1.

Таблиця 1.
Спектральний розподіл основних елементів у зазначених цифрами областях зрізів цементної матриці складу №1 (рис.2).

№	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

У локальних зонах процентний вміст основних елементів (табл.1-2) також збігається, зокрема, в областях 3 і 4 на рис.2 і в областях 1, 2 і 3 на рис.3. Водночас, в міжзернових зонах 1 і 2 вміст вуглецю вдвічі менший, а вміст кальцію вдвічі більший, ніж у зонах 5 і 6 на рис.3. При цьому, співвідношення кальцію і силіцію майже не відрізняється. Однак, в тих же зернових зонах 5,6 на рис.2 та рис.3 відношення сполук Ca/Si більше для рецептури №1 1.04-0.88, для рецептури №2 0.77-0.76. Це може свідчити про більшу кількість низькоосновних гідросилікатів кальцію.

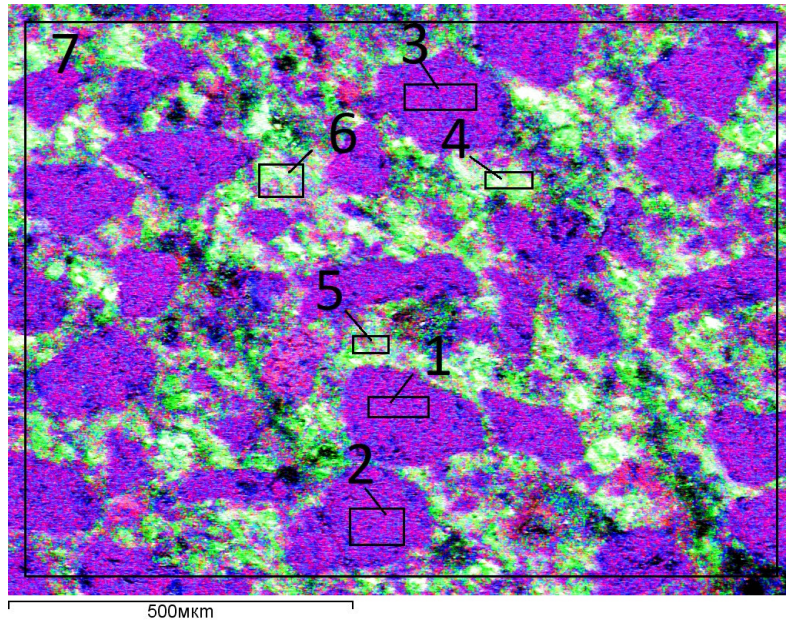


Рис 3. Фрагменти електронно-растрових зображень макроструктури поверхневих зрізів цементної матриці рецептури №2.

Таблиця 2.

Спектральний розподіл основних елементів у зазначених цифрами областях зрізів цементної матриці складу №2 (рис.3).

№ Область	C	O	Mg	Al	Si	Fe	Ca
	%						
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

На електронно-растрових зображення мікроструктура зрізів вагомо відрізняється: для зразка №2 на рис.3 - вона більш розвинена і щільна. Причиною цього може бути те, що для модифікованих зразків характерний більший вміст продуктів гідратації, оскільки в процесі гідратації клінкерних мінералів при твердінні композиту утворюється ряд хімічно активних речовин, в першу чергу - гідрат оксиду кальцію і гідрат силікату кальцію. Ймовірно, що МК і МТК в бетонній

суміші створюють умови для перетворення нестабільного і розчинного гідроксиду кальцію в міцний кристалічний гідрат силікату кальцію (ГСК). Таким чином ущільнена 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 (рис.4). Це, в першу чергу, гідрат окису кальцію, гідрат силікату кальцію (ГСК) і такі структурні моделі гелю як дженніт і тоберморит. Результати ідентифікації сформованих фаз наведені в табл.3.

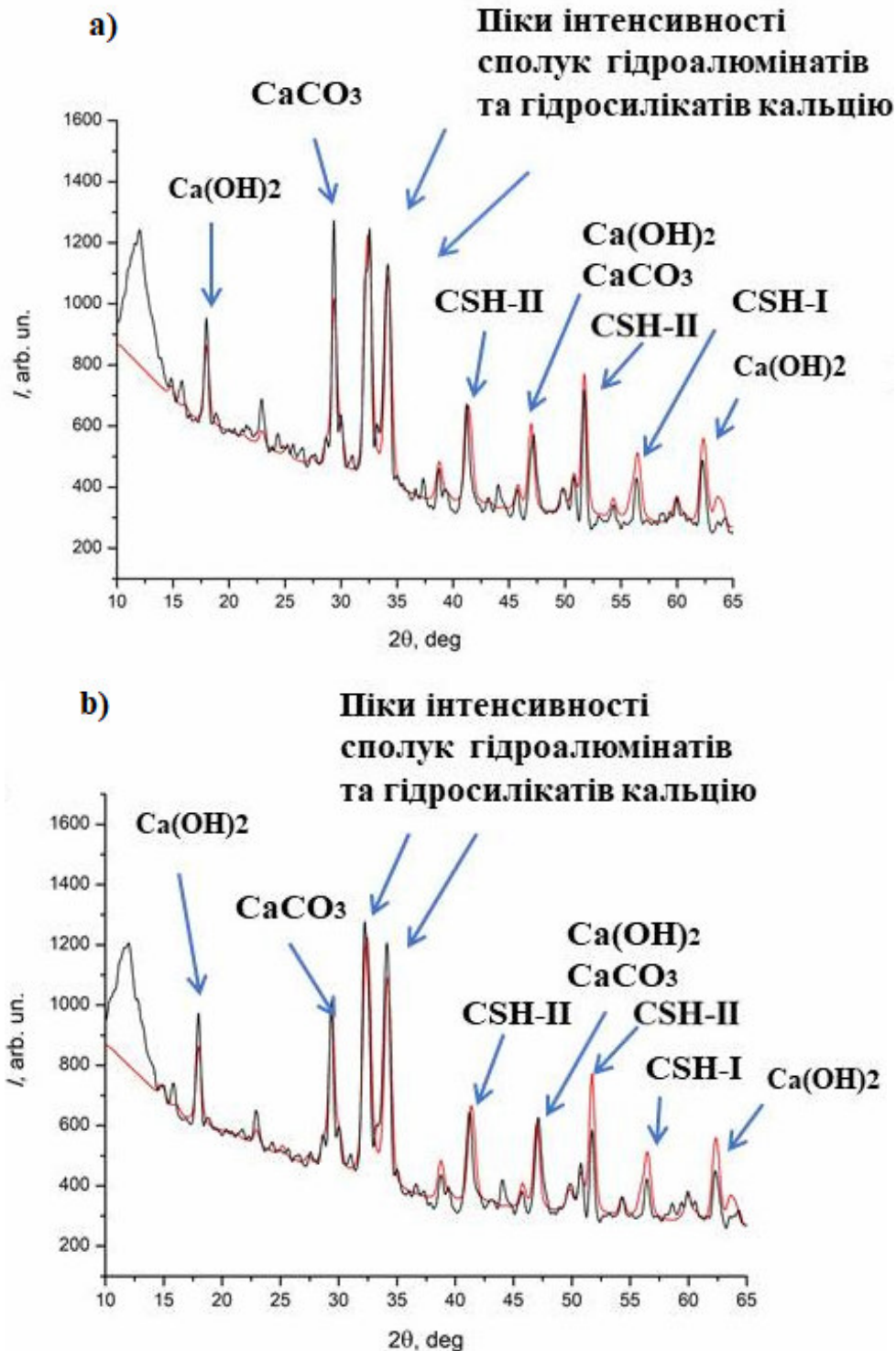


Рис.4. Теоретична (за методом Рітвельда, червона крива) та експериментальна (чорна крива) дифрактограми сполук гідратації, а) рецептура №1; б) рецептура №2.

Характерним продуктам гідратації портландцементу для зразків №2 на дифрактограмі відповідають максимуми інтенсивності (вказані на рис. 4), зокрема, 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); гідросилікату 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, $d/n = 0.308; 0.297; 0.351$ нм).

Важливо, що ці максимуми знаходяться в тих же кутових положеннях, що і максимуми інтенсивності для клінкерних мінералів, зокрема, для аліта (C_3S) і беліта (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 ($3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{CaSO}_4-31\text{H}_2\text{O}$), який з часом трансформується в гідроалюмінати кальцію різної основності. Це і спостерігається на дифрактограмах (рис. 4). Продуктами протікання пуцоланової реакції в присутності МТК можуть бути гідроалюмінати кальцію різної основності і змінного складу: C_2AH_8 , C_3AH_6 , C_4AH_n .

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 для рецептури №1 повторює експериментальну (рис.4а). Водночас, для композиту рецептури №2 при розрахунку дифрактограми та при співставленні її з експериментальною виникли певні проблеми при ідентифікації можливих сполук. Це зумовлено тим, що на експериментальних дифрактограмах для композитів рецептур №1 та №2 існують розбіжності у кутових положеннях максимумів сполук кальциту та високоосновних гідросилікатів кальцію (рис.4б). Такі розбіжності, напевне, пов'язані з генеруванням великої кількості різних типів гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію в композитах для рецептури №2. Як правило, на експериментальних розподілах інтенсивності $I(\theta)$ в області кутів $10-30^\circ$ (рис.4) спостерігається сильний високочастотний шум та неоднорідний фон, який поступово зменшується при збільшенні кута θ . Для його усунення використано методики вейвлет-фільтрації [5*]. Це дозволило більш точно визначити на X-променевих дифрактограмах (рис.4 та рис.5) кутові положення основних сполук гідратації (табл.3) модифікованого композиту.

Для серії зразків складу №1 (рис.4) також характерний склад основних сполук гідратації, що і для зразків рецептури №2. Проте, є й деякі відмінності. Зокрема, інтенсивність піків від кальциту значно вища (на $\approx 15\%$), що свідчить про більш високу концентрацію кальцитів в фазах гідратації, ніж в бетонних композитах з дрібнодисперсними модифікаторами.

Важливо, що використання цементу з низьким вмістом C_3S (менше 50%) значно ускладнює отримання високоміцних бетонів, зокрема, при використанні кремнезему і метакаоліну. Це зумовлено тим, що ефективність застосування таких добавок передбачає наявність в цементуючій системі надлишкового портландиту, тоді як система з низьким вмістом C_3S характеризується зниженим вмістом гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6*].

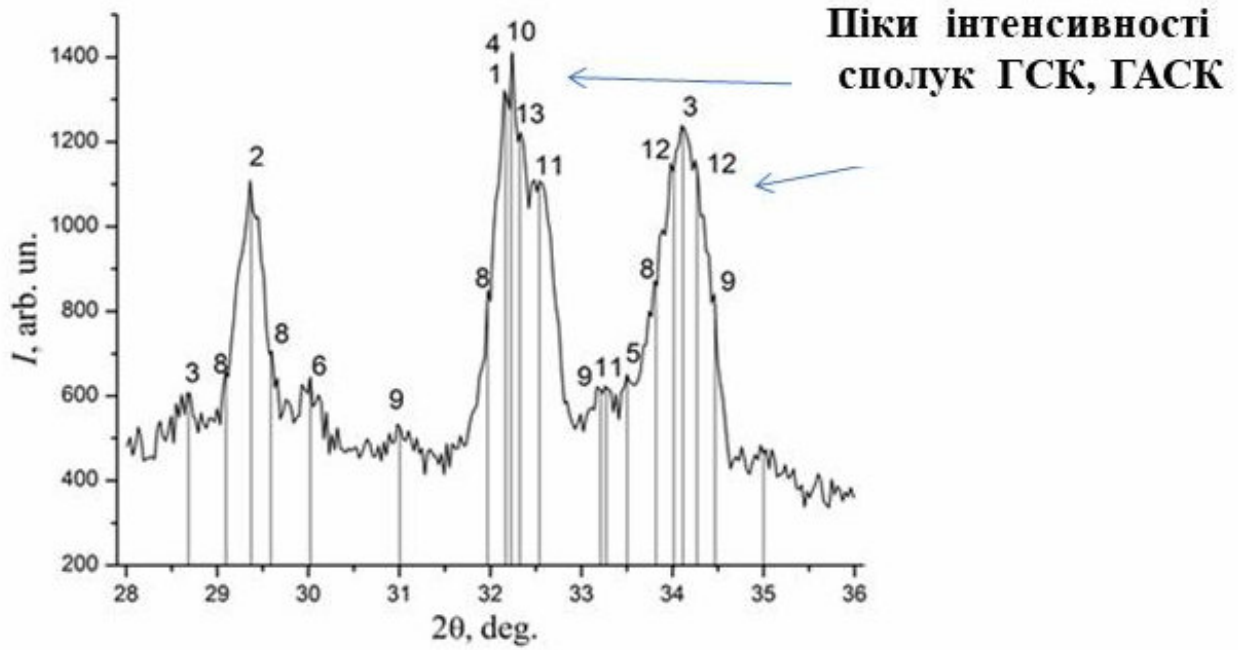


Рис.5. Фрагмент X-променевої дифрактограми на рис.4 (рецептури №2).

Таблиця 3.

Перелік сполук фазового складу продуктів гідратації (рис. 6).

№	Хімічна формула	d / n , нм	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	Гідросилікаткальцію
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	Гідросилікаткальцію
10	$Ca_3H_2O_{10}Si_2$	0.303; 0.277; 0.256	Гідросилікаткальцію
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	Гідроалюмінаткальцію

Для більш повного уявлення про формування фаз гідратації в композитах високої міцності та впливу ультрадисперсних модифікаторів досліджено мікροструктуру поверхні зламів і їх фазовий склад за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 6) і енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (рис.7, рис.8).

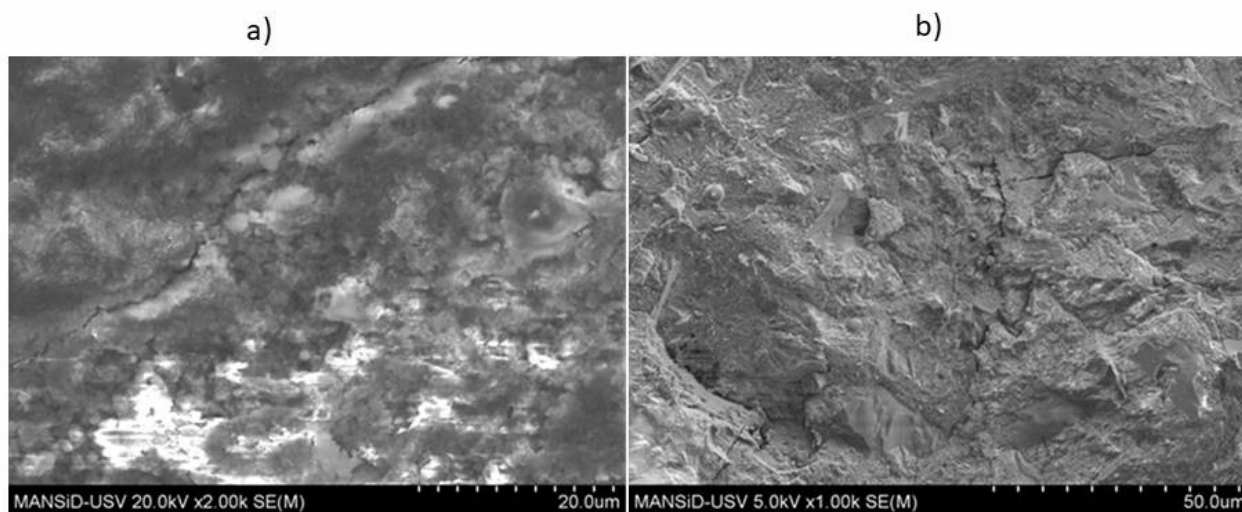


Рис.6. Електронно растрові зображення поверхні зламів цементної матриці а) рецептура №1; б) рецептура №2.

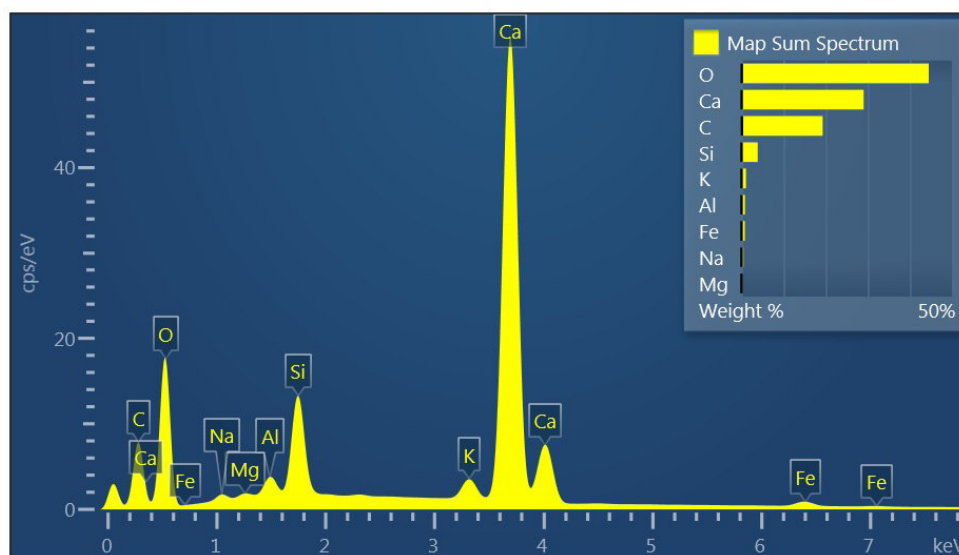


Рис.7. Елементний склад бетонних рецептури №1 за результатами енергодисперсійного Х-променевого аналізу відповідно до зображень на рис. 6 а.

Таблиця 4.

Кількісні співвідношення між основними складовими елементного складу зламу бетону складу №1 (рис. 7).

Елемент	Концентрація, %	Хімічна сполука
C	19,27	C
O	44,50	SiO ₂
Na	0,45	Albite
Mg	0,21	MgO
Al	0,82	Al ₂ O ₃
Si	3,86	SiO ₂
K	1,07	KBr
Ca	29,03	Wollastonite
Fe	0,79	Fe

Перелік елементів в (табл.4.) та їх процентний вміст вказують на переважання в бетонній матриці №1 кальциту CaCO_3 та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис.7). При наявності вологи в результаті реакції кальцій оксиду з вуглекислим газом атмосфери, як правило, утворюється шарувата структура (рис. 6а) з малою адгезією і когезією до цементного каменю [7*]. За даними ЕДХ-аналізу злам бетонного композиту №1 відбувається переважно по областям, де є високі концентрації кальциту. Чим вища дисперсність фазових складових кальциту, тим вища концентрація в них атомів алюмінію і нижча – кремнію, що і є імовірною причиною зниження міцності композиту на мікрорівні.

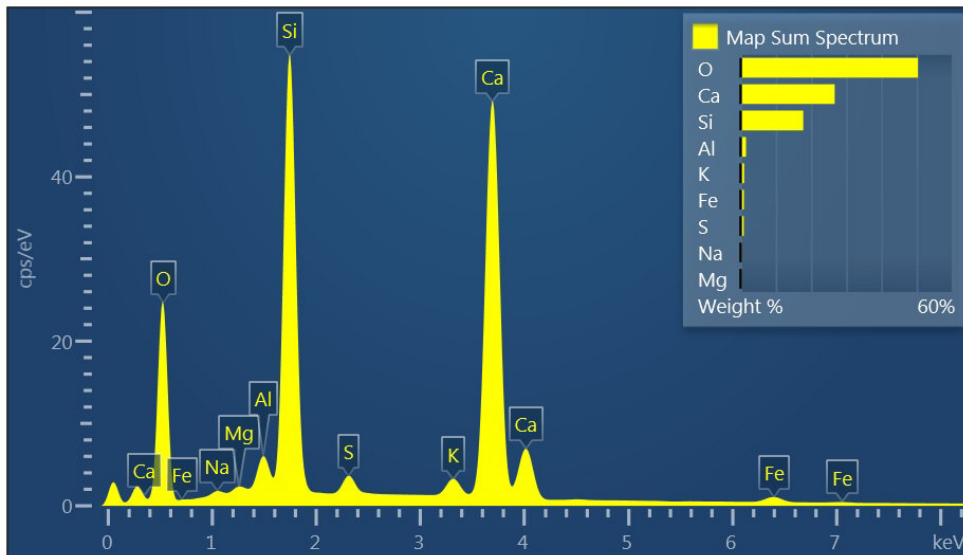


Рис.8. Елементний склад рецептури №2 за результатами енергодисперсійного X-променевого аналізу відповідно до зображень на рис. 6 б.

Таблиця 5.

Кількісні співвідношення між основними складовими елементного складу зламу бетону складу №2 (рис. 8).

Елемент	Концентрація, %	Хімічна сполука
O	50,40	SiO ₂
Na	0,34	Albite
Mg	0,31	MgO
Al	1,52	Al ₂ O ₃
Si	17,81	SiO ₂
S	0,90	FeS ₂
K	1,03	KBr
Ca	26,75	Wollastonite
Fe	0,94	Fe

Структура композиту рецептури №2 відрізняється великою кількістю фаз і їх неоднорідністю. У структурі композиту рецептури №2 переважають фази низькоосновних з $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ ($\approx 1,8$) і високоосновних з $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ ($\approx 2,6$) гідросилікатів кальцію, а також не прореаговані частинки мікрокремнезема. Ймовірно, значно більша міцність на стиск для рецептури №2 пов'язана з більш розвиненою

питомою поверхнею пуцоланових частинок, які здатні швидше реагувати з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, утворюючи при цьому щільну мікроструктуру з переважною кількістю гідросилікатів кальцію.

Руйнування бетонних зразків рецептури №2 під тиском 120 МПа відбувалося по тим поверхням-зламам, на яких переважають фази гідросилікатів кальцію і які є щільнішими і міцнішими структури кальциту та гідрооксиду кальцію що переважають на зламах зразків рецептури №1 (рис.6 b).

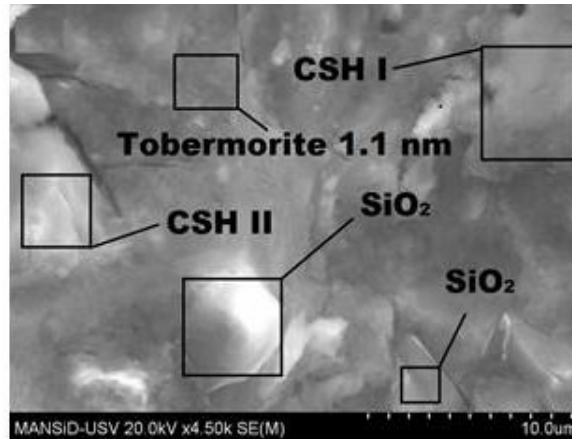


Рис.9. SEM-зображення мікроструктури зрізу поверхні цементної матриці рецептури №2.

Отже, модифікація бетонного композиту комплексом МК і МТК створює умови для перетворення нестабільного і розчинного гідрооксиду кальцію в міцний кристалічний гідрат силікату кальцію (рис.9). Ущільнена таким чином структура бетону дає значний приріст показника міцності. Крім цього, при введенні МК в рідку фазу цементного тіста, утворюється гель оксиду кремнію, який в подальшому адсорбує вільні іони Ca^{2+} і OH^- 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.

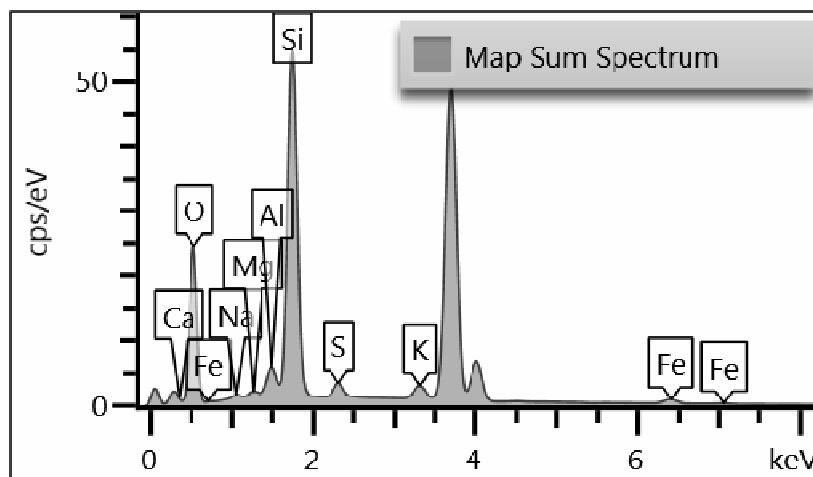


Рис.10. Результати X-спектрального аналізу мікроструктури зрізу поверхні цементної матриці (рис.9) рецептури №2

Кількісні співвідношення між основними складовими елементного складу зламу бетону складу №2 (рис. 9).

Елемент	Концентрація, %	Хімічна сполу- ка
O	48,4	SiO ₂
Na	0,34	Albite
Mg	0,31	MgO
Al	2,52	Al ₂ O ₃
Si	19,81	SiO ₂
S	0,9	FeS ₂
K	1,03	KBr
Ca	25,75	Wollastonite
Fe	0,94	Fe

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 дифрактометрії та X-променевої спектроскопії.

Отримані результати показують, що ступінь підвищення міцності зростає із збільшенням віку для бетонних композитів, модифікованих додатками на основі мікрокремнезему та метакаоліну. Це є ознакою прогресуючої пуцоланової реакції, що триває впродовж року.

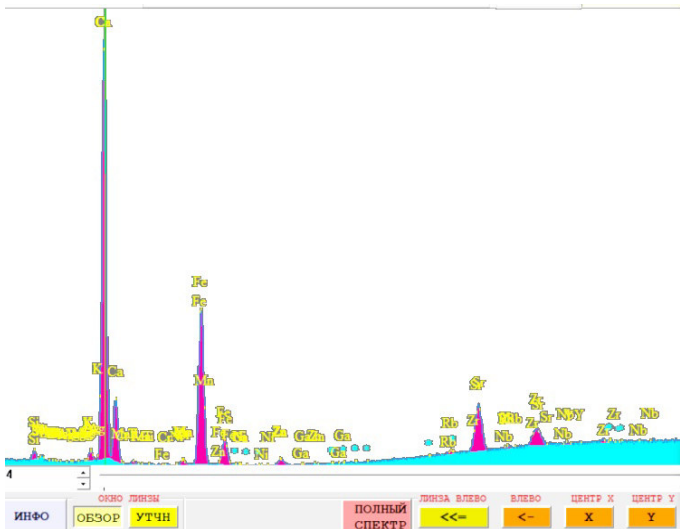


Рис.11. Результати X-спектрального аналізу виконаного на X-флуоресцентному аналізаторі Expert 3L бетонного композиту (№2), який витримувався в нормальних умовах протягом року.

Трансформація сполук свідчить про постійні обмінні реакції, які протікають в структурі бетонних композитів. Такі результати повністю корелюють з результатами, отриманими раніше.

Наявність Al і Fe на пізніх етапах гідратації також може призвести до утворення вторинних фаз (рис.11). Мікрокристалічний Al₂(O)₃, який був ідентифікований за допомогою спектрального аналізу через рік витримки бетону, спостерігається переважно при низьких співвідношеннях Ca/Si та за відсутності NaOH.

Підвищення міцності впродовж тривалішого періоду затвердіння пояснюється оптимальним співвідношенням вільного гідроксиду кальцію та аморфного діоксиду кремнію в прогресуючій пуцолановій реакції. За допомогою методу Рітвельда (рис.12) проводилось уточнення інструментальних параметрів та кристаліч-

ної структури. В розрахунок брались ідентифіковані сполуки гідратації (табл.3). Узгодження розрахованого профілю дифрактограми та експериментального підтверджує наявність даних сполук в фазовому складі.

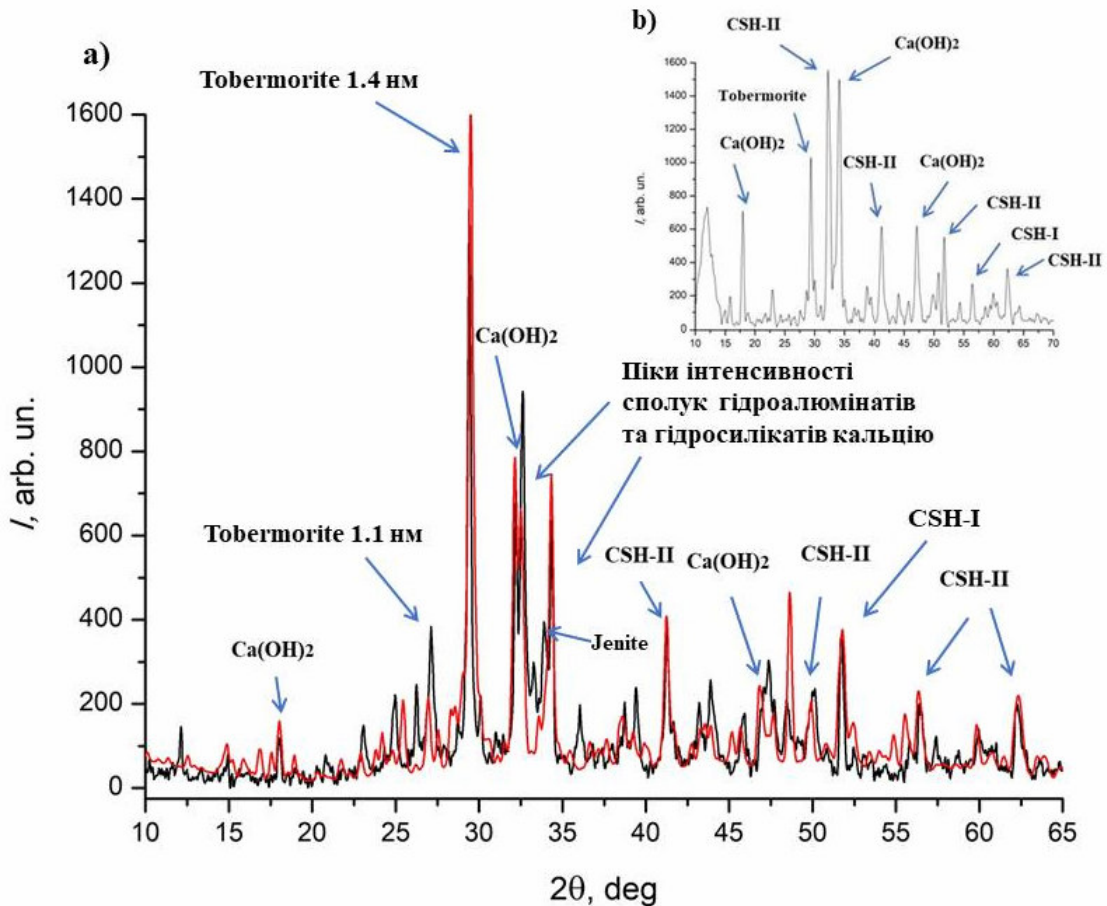


Рис.12. а) - експериментальна (темна лінія) та розрахована (червона) дифрактограми понад рік гідратації сполук модифікованого композиту; б) - на 28 день гідратації композиту.

Таблиця 7.

Кількісні співвідношення між основними складовими елементного складу зламу бетону складу №2 (рис.11).

Елемент	Концентрація%	Хімічна сполука
O	40.7	SiO ₂
Mn	0,08	MnO ₂
Ti	0.31	TiO ₂
Al	1,7	Al ₂ O ₃
Si	21,85	SiO ₂
S	0,159	FeS ₂
K	1,38	KBr
Ca	31,94	Wollastonite
Fe	1,84	Fe

На дифрактограмі рис.12 піки інтенсивності гідроксиду кальцію через рік гідратації значно знизилися, натомість піки інтенсивності тоберморіту значно

піднялися, що означає перетворення розчинного гідроксиду кальцію в міцні кристалічні гідрати силікату кальцію. 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 (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), які трансформувалися з низькоосновних гідросилікатів кальцію і, вірогідно, є проміжними фазами перед утворенням складних структур (рис.12).

Враховуючи зміни в інтенсивностях піків протягом року на експериментальній дифрактограмі та співставлення з теоретично розрахованою, можна припустити, що різні типи наноструктур гідросилікатів кальцію з відношенням Ca/Si 0.7-1.8 можна отримати з портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 та в результаті обмінних реакцій сполук високоосновних гідросилікатів кальцію з гелем C-S-H.

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 пустот 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% полікарбоксилатного ефіру від маси цементу створює умови для перетворення нестабільного і розчинного гідроксиду кальцію в міцний кристалічний гідрат силікату кальцію. Ущільнена таким чином структура бетону дає приріст показника міцності понад 80%.

4. 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, 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 Ca/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 (C_3S) та беліту (C_2S). 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 $Ca(OH)_2$ 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 цитованої літератури

- 1*. 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).
- 2*. 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
- 3*. 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,
- 4*. 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*. R. Gonzalez, R. Woods, and S. Eddins / Digital Image Processing Using matlab // New Jersey: Pearson Education Inc.: 2004.
- 6*. 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;
- 7*. Sonya Barzgar, Mohamed Tarik, Christian Ludwig, Barbara Lothenbach / The effect of equilibration time on Al uptake in C-S-H // Cement and Concrete Research, Volume 144, June 2021, 106438;

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В ПРАЦЯХ

1. 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.

2. Сумарюк О.В., Романкевич В.Ф., Фодчук. И.М "Бетонные композиты высокой структурной прочности и плотности, модифицированные комплексом мелкодисперсных добавок на основе нанокремнезема и метакеолина // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии" 2018, №1 (16) с. 103-117.
3. 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.
4. I Sumariuk O.V., Romankevych V.F., Halunka O.D., Kutsyk O.V., Polevetsky V.V., Novikov S.M., Fodchuk.M. Influence of Polyfunctional Nanomodifiers 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.
5. Fodchuk I. M., Ivakhnenko S. A., Tkach V. N., Balovsyak S. V., Borchha M. D., Solodkyi M. S., Gutsulyak I. I., Kuzmin A. R., Sumaryuk O. V. Distribution of local deformations in synthetic diamond crystals from the analysis of the energy spectrum parameters of Kikuchi patterns//Journal of Superhard Materials, 2020, No. 1, pp. 3-13
6. 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.
7. Сумарюк О.В., Романкевич В.Ф., Фодчук.І.М. Можливість одержання високоміцних бетонів. Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2015.– Т.3, В.2 – С. 92–95.
8. Sumariuk O.V., Fodchuk I.M. 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// SPIE. 2021 (прийнята до друку).
9. Собко Ю.Т., Сумарюк О.В. Аналіз роботи домкратних пристроїв, які використовуються для монтажу структурних покриттів великих розмірів" "Науковий вісник Луцького національного технічного університету. Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві 2015 В.3.
10. О.В. Сумарюк / 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. О.В. Сумарюк / 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-7th September 2018. – P.182.
14. Новіков С.М., Сумарюк О.В., Романкевич В.Ф., Фодчук І.М., Роман Ю.Т., Гуцуляк І.І., Михайлович В.В.Структурутворення бетонних композитів високої структурної міцності і щільності, модифіковані комплексом дрібнодисперсних добавок на основі мікро кремнезему та мета каоліну // Тези доповідей VIII Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-8), Том 2, Ужгород, Україна, 2-4 жов-

тня 2018. – С.465-466.

15. Borch M., Balovsyak S., Fodchuk I., Garabazhiv Y., Sumariuk O., Tkach V Strain analysis of synthetic diamond and diamond films using electron backscatter diffraction. XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фрейка) ст.334.
16. Сумарюк О.В., Романкевич В.Ф / Ультрависокоміцні бетонні композити // Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку" ст. 237-241.

АНОТАЦІЯ

Сумарюк О.В. Високоміцні композити на основі кремнеземистих і алюмосилікатних модифікаторів та методи їх діагностики. – 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.

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

Встановлено, що підвищення міцності понад 80% є наслідком модифікування цементної матриці комплексом добавок на основі метакаоліну та мікрокремнезему, які формують фазовий склад з переважною кількістю низькоосновних гідросилікатів кальцію та таких структурних моделей гелю C-S-H, як дженіту та тоберморіту, які мають шарувату структуру і є по суті наноматеріалами. Визначено основні фізико-хімічні наслідкові зв'язки збільшення міцності понад 80% і на основі цих результатів розроблено нові підходи модифікування властивостей бетонної суміші та створення композитів високої щільності та міцності на стиск понад 120 МПа.

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

АННОТАЦИЯ

Сумарюк А.В. Высокопрочные композиты на основе кремнеземистых и алюмосиликатных модификаторов и методы их диагностики. – На правах рукописи

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, Черновцы, 2021.

Установлено новые подходы к модификации свойств бетонной смеси и создание цементных композитов высокой плотности и прочности на сжатие (свыше 120 МПа).

Обнаружено, что добавление 10% микрокремнезема в комплексе с 5% метакаолином и 5% поликарбоксилатным эфиром от массы цементного вяжущего создают условия для превращения нестабильного и растворимого гидроксида кальция в крепкий кристаллический гидрат силиката кальция. Плотная в таком виде структура бетона дает прирост показателя прочности более 80%.

Установлено, что модификация цементной матрицы комплексом мелкодисперсных добавок на основе метакаолина и микрокремнезема при их определенном соотношении приводит преимущественно к формированию низкоосновных гидросиликатов кальция и таких структурных моделей геля C-S-H, как дженита и тоберморита, имеющих слоистую структуру и являющиеся материалом. Эти фазы образовались из компо-

ментов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и активного кремнезема при соотношении $\text{Ca}/\text{Si} = 1,1-1,2$.

Наличие Al и Fe на поздних этапах гидратации приводит к образованию вторичных фаз гидроалюминатов и гидроферритов кальция. Повышение прочности на 36% объяснено оптимальным использованием свободного гидроксида кальция и аморфного диоксида кремния, что является признаком прогрессирующей пуццолановой реакции в цементной матрице и в течение одного года гидратации.

Ключевые слова: Рентгеновская дифрактометрия, микрокремнезем, метакраолин, электронно-растровая микроскопия, цементная матрица, гидросиликаты кальция.

SUMMARY

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 research results of high-strength composites modified its by additives based on silica and aluminosilicate compounds. Comparative microanalysis and elemental analysis of different regions of fractures in concrete composites with different structural strength and density were carried out using X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy. New approaches of the controlled modification of a cement matrix by siliceous and aluminosilicate additives are developed for the purpose of development the concrete composites with high structural durability, density as well as with the predetermined physical and mechanical parameters (compressive strength of which exceeds 120 MPa).

The main qualitative and quantitative composition of hydration products of the cement system modified with a complex of fine additives based on microsilica and metakaolin have been determined. The addition of 10% fine microsilica in combination with 5% me-takaolin and 5% polycarboxylate ether by weight of cement binder creates the conditions for the transformation of unstable and soluble calcium hydroxide into strong crystalline hydrates of calcium silicate. The structure of concrete condensed in this form gives an in-crease in strength of more than 80%. Modification of the cement matrix with a complex of fine siliceous and aluminosilicate compounds at a certain ratio leads mainly to the for-mation of low-basic hydrosilicates of calcium and such structural models of CSH gel as genite ($d/n \approx 1.049; 0.262; 0.278$ нм) and tobermorite: $d/n \approx 0.310; 0.301; 0.308; 0.297; 0.351$ нм), which have a layered structure and are essentially nanomaterials. These phases were formed from components of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and active silica at a Ca / Si ratio of 1.1-1.2.

The addition of metakaolin promotes the formation of stable hydroaluminates of calcium silicate with the X-ray peaks corresponding to $d/n \approx 0,305; 0.275; 0.268; 0.263; 0.262$ нм and hydroaluminates with $d/n \approx 0.276; 0.309$ нм. It is established that on the X-ray diffraction scan the main maxima of the intensity for hydration products are in the same angular positions as the maxima for clinker minerals, in particular, for alite (C_3S) and belite (C_2S). It indicates their crucial role in shaping the structure of the cement matrix. During the year of hydration with the addition of silica and aluminosilicate modifiers there is a significant decrease in the intensity of X-ray peaks $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n \approx 0.491; 0.262; 0.192$ нм) and highly basic calcium hydrosilicates CSH-II ($d/n \approx 0,278; 0,335; 0,181$ нм). At the same time there was an increase in the intensity of the peaks of genit ($d/n \approx 0,262; 0,278$ нм) and to-bermorite ($d/n \approx 0,308; 0,297; 0,351$), which were probably transformed CSH, which causes the increase strength.

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