

О.В. Сумарюк¹,

канд. фіз.-мат. наук,

ORCID: 0000-0003-3238-8647

Ю.Т. Собко¹,

канд. техн. наук,

ORCID: 0000-0001-6380-9227

К.В. Черненко²,

канд. техн. наук, доцент

ORCID: 0000-0002-1616-5999

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, м. Чернівці

²Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ

РОЗВИТОК МІКРОСТРУКТУРИ ТА ПРОЦЕСІВ ГІДРАТАЦІЇ БЕТОННИХ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ КОНСТРУКЦІЙ З ПІДВИЩЕНИМИ ПОКАЗНИКАМИ ДОВГОВІЧНОСТІ

Проаналізовано головні процеси, необхідні для розвитку мікроструктури та гідратації бетонних та їх композитів для використання у конструкціях із підвищеними показниками довговічності, морозостійкості, водонепроникності. Визначено потенційний розвиток, який забезпечить міцність бетонних та їх композитів, що були модифіковані комплексом дрібнодисперсних додатків у часовому діапазоні до 365 днів. Для випробувань використано експериментальну рецептуру бетонної суміші, яка була модифікована комплексом дрібнодисперсних модифікаторів на основі мікрокремнезему (МК) та метакаоліну (МТК). Також було вдосконалено технологію замішування бетону. Формування структури ультрависокопінного бетону відбувається під час фізико-хімічних реакцій, що супроводжуються зв'язуванням вільної води з клінкерними мінералами, утворенням насиченого розчину кристалогідратів та їх подальшою кристалізацією. Визначальними сполуками цементної структури є продукти гідратації як: гідрат силікату кальцію з різними модифікаціями, портланд, кальцит. Для більш повного уявлення про формування фаз гідратації в бетонних композитах високої міцності та впливу ультрадисперсних модифікаторів досліджено мікроструктуру поверхонь зламів та їх фазовий склад на 28 день витримування бетонних композитів за допомогою скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної Х-хвильової спектроскопії.

Проведено порівняльний мікроаналіз та елементний аналіз різних бетонних композитів високої структурної міцності та щільності з використанням методів Х-променевої дифракції та енергодисперсійної Х-хвильової спектроскопії. Однак наявність Al на пізніх етапах гідратації може призвести до утворення вторинних фаз. Мольное ставлення CaO до SiO₂ в C-S-H є одним із основних параметрів визначення та контролю властивостей системи гідросилікату кальцію, за допомогою якого можна охарактеризувати деякі параметри довговічності бетону. Структура бетону є головним чинником, визначальним його механічні характеристики та його забезпеченість протягом усього терміну експлуатації конструкції. Закономірності формування структури та властивостей є спільними для всіх видів бетонів.

Ключові слова: бетонний композит, довговічність бетонних композитів, ультрадисперсні модифікатори, кремнезем, метакаолін, кварцовий порошок, рентгенівська дифракція, скануюча електронна мікроскопія.

Вступ. Ультрависокоміцні бетони – це високотехнологічний матеріал, який використовується для створення високонесучих, висококорозійних та довговічних конструкцій. Концепція довговічності бетонних структур для відповідальних конструкцій стає все більш актуальною в наш час. Для прогнозування довговічності, необхідно розуміння процесів розвитку цементної матриці, які можуть викликати як погіршення так і покращення властивостей бетонного композиту, включаючи швидкості, з якими протікають ці процеси в тих умовах, в яких буде перебувати бетон. В останньому відношенні необхідно розглядати широкий набір фізико-механічних методів діагностики процесів структуроутворення бетонних композитів.

Формування структури ультрависокоміцного бетону відбувається під час фізико-хімічних реакцій, які супроводжуються зв'язуванням вільної води з клінкерними мінералами, утворенням насиченого розчину кристалогідратів та їх подальшою кристалізацією. Визначальними сполуками цементної структури є такі продукти гідратації як: гідрат силікату кальцію з різними модифікаціями, портландит, кальцит.

Гідрат силікату кальцію (C-S-H) є основним продуктом гідратації портландцементів який суттєво сприяє міцності на стиск та розвитку структури цементної матриці. З метою покращення механічних властивостей бетонних композитів їх доцільно модифікувати цементуючими додатками на основі мікрокремнезему та метакаоліну [1-3]. Фізико-хімічна взаємодія портландцементу з додатками з високим вмістом силіцію та алюмінію змінює склад гідросилікатів кальцію із зниженням співвідношення Ca/Si та збільшенням співвідношення Al/Si оскільки включення алюмінію у структуру C-S-H призводить до утворення так званих фаз гідро алюмінату силікату кальцію (C-A-S-H). Згідно досліджень проведених в [4-5] водопроникність, пористість та сорбційність бетону зменшуються із збільшенням вмісту фаз які включають низькоосновні гідросилікати кальцію та гідроалюмінати кальцію, що зумовлено збільшенням компактності структури цементної матриці. У віці витримки 90 днів та 3 років структура бетону проявляє зниження ступеня пористості на 7% і 9% відповідно. Така компактність зумовлена утворенням вторинного C-S-H та ефектом наповнення ущільнення упаковки зерен, що і спричинило значне підвищення механічних властивостей. Вище зазначені дослідження доводять важливість аналізу зміни фізико-механічного стану структури бетону в часі для орієнтовного прогнозування довговічності бетонних композитів.

У даній роботі методами РЕМ та X-променевої дифракції досліджено зміну мікроструктури зламів бетону в часі та проаналізовано характер зміни фазового складу бетонного композиту на зміну міцності на стиск.

Об'єкти дослідження. Для випробувань використано експериментальну рецептуру бетонної суміші, яка була модифікована комплексом дрібнодисперсних модифікаторів на основі мікрокремнезему (МК) та метакаоліну (МТК). Склад рецептур наведено в табл. 1. Було виготовлено дві серії зразків у вигляді куба розмірами 10×10×10см, які зберігалися в нормальних умовах (за температури 20°C та відносній вологості 95%). Всі бетонні компоненти додавалися та

перемішувалися від більших фракцій до менших та з високою енергією міксувалися з поступовим модифікуванням дрібнодисперсними додатками, що забезпечило більш рівномірний розподіл заповнювачів та наповнювачів в суміші (рис. 1). 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. Водцементне відношення складо при цьому 0,26.

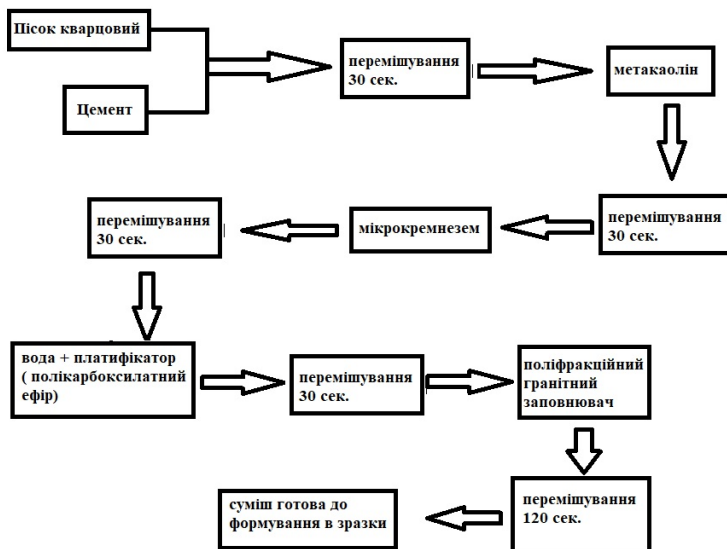


Рис. 1. Технологія міксування суміші

Таблиця 1

Рецептура експериментальної суміші

Складники сумішей	Експериментальна рецептура, кг/м ³
Цемент* ПЦ-І 52,5	600
Пісок кварцовий, фракція 0,4-0,63 мм	654
Щебень гранітний, фракція 2/5 мм	212,86
Щебень гранітний, фракція 5/10 мм	255,71
Щебень гранітний, фракція 10/20 мм	543,81
Мікрокремнезем, фракція 0,1-0,3 мкм	180
Метакаолін, фракція 1-40 мкм	30
Вода, дистильована	160
Пластифікатор	5%

* портландцемент типу І марки 52,5 на основі клінкеру нормованого складу (EN 197-1:2000, IDT) [7]

Методи досліджень.

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.

Для порівняльного аналізу характеристик зразків був проведений спектральний аналіз бетонних зразків, які витримувалися відповідно 28 та 3 роки. Аналіз особливостей мікроструктур сколів бетону проводився за допомогою скануючого електронного мікроскопа фірм Hitachi SU 70 з використанням CCD-детектора. Елементний аналіз об'єктів проводився на основі даних енергетичної рентгеновської спектроскопії (ЕДХ).

Структурні дослідження фазового складу складових і зразків цементної матриці були проведені на дифрактометрі X'Pert PRO MRD в однокристалній схемі (CuK α 1-випромінювання).

Результати досліджень.

За результатами випробування на стиск зразки які витримувалися 28 днів досягли міцності в 120 МПа, зразки які витримувалися понад 1 рік досягли міцності в 164 МПа, що свідчить про суттєву зміни процесів структуроутворення бетонних композитів в часі та ущільнення пористої структури.



Рис. 2. Результати випробування на стиск бетонного композиту після 1 року витримки

Для більш повного уявлення про формування фаз гідратації у бетонних композитах високої міцності та впливу ультрадисперсних модифікаторів досліджено мікроструктуру поверхонь зламів та їх фазовий склад на 28 день витримання бетонних композитів за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 3) та енергодисперсійної X-хвильової спектроскопії (рис. 4).

Структура зразка експериментальної рецептури характеризується наявністю численною кількістю фаз та їх неоднорідністю. В структурі бетону переважають

фази низько – ($\text{CaO/SiO}_2 \approx 1.8$) та високоосновних ($\text{CaO/SiO}_2 \approx 2.6$), а також непрореагованих частинок мікрокремнезему та інертних наповнювачів.

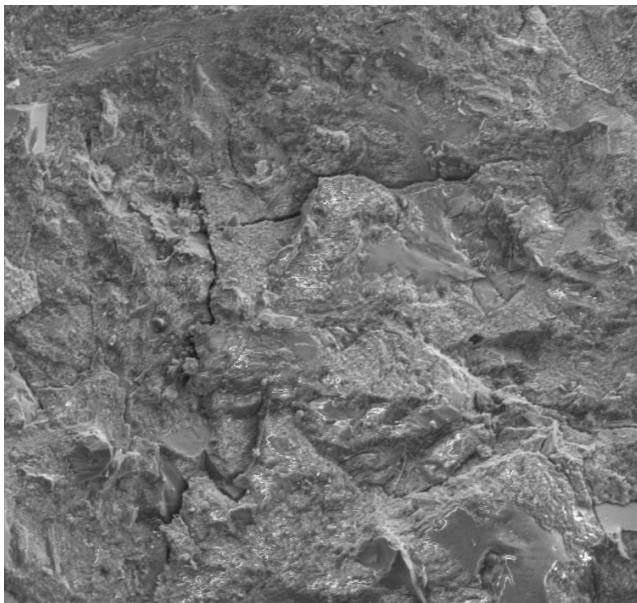


Рис. 3. Електронно-растрові зображення поверхні зламів цементної матриці на 28 день витримки зразків (ширина зображення 50 мкм)

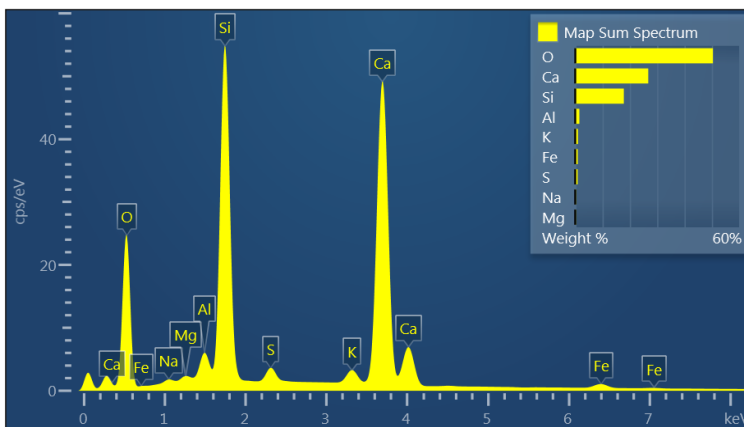


Рис. 4. Елементний склад бетонних зразків за результатами ЕДХ-аналізу та результати енергодисперсійного X-хвильового аналізу відповідно по мапах на 28 день витримки зразків

EDS Layered Image 14

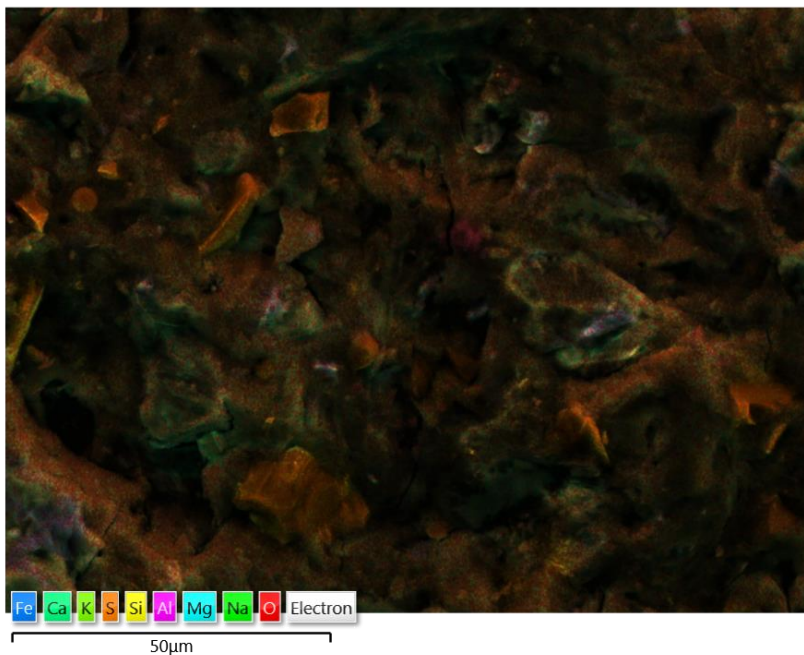


Рис. 5. Електронно-растрові зображення поверхні зламів цементної матриці на 28 день витримки зразків з елементним розподілом (ширина зображення 50 мкм)

Таблиця 2

Орієнтовні кількісні співвідношення між основними складовими фазового складу експериментальної рецептури на 28 день витримування

Element	Apparent Concentration	Wt%	Standard Label
O	393.92	50.40	SiO2
Na	3.87	0.34	Albite
Mg	3.43	0.31	MgO
Al	19.98	1.52	Al2O3
Si	257.48	17.81	SiO2
S	12.53	0.90	FeS2
K	17.78	1.03	KBr
Ca	439.97	26.75	Wollastonite
Fe	12.70	0.94	Fe

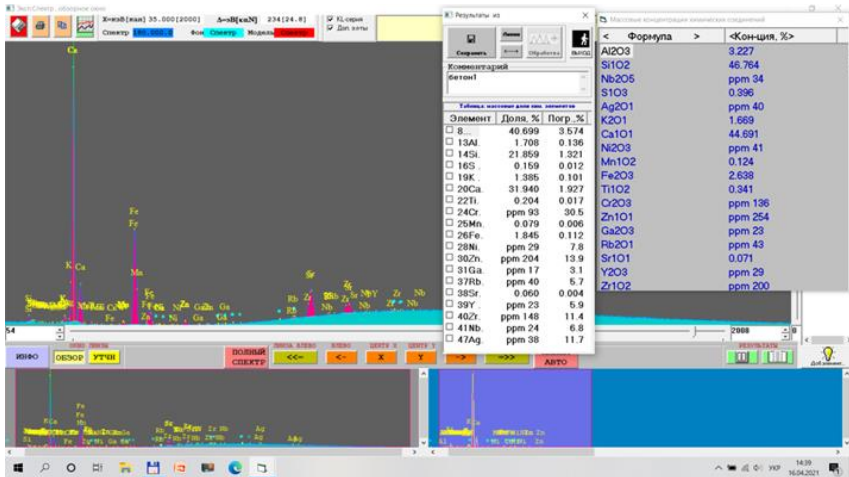


Рис. 6. Результати спектрального аналізу експериментального бетонного композиту який витримувався в нормальних умовах протягом року

Дані результати (рис. 6) 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, що свідчить про постійні обмінні реакції, які протікають в структурі бетонних композитів. і отримані результати тісно відповідають результатам, які були проведені раніше.

Однак наявність Al на пізніх етапах гідратації також може призвести до утворення вторинних фаз. Мікрокристалічний Al₂(O)₃ який був ідентифікований спектральним аналізом через рік витримки бетону спостерігається переважно при низьких співвідношеннях Ca / Si та за відсутності NaOH. Підвищення міцності на більш тривалому періоді затвердіння може пояснюватися оптимальним використанням вільного гідроксиду кальцію та аморфного діоксиду кремнію в пуцолановій реакції [6-7].

Висновки:

Дані випробування доводять що високоміцні композити мають потенціал набору пізньої міцності, так в проміжку часу з 28 дня до 1 року бетонний композит збільшив міцність на 36%. Додавання дрібнодисперсних додатків призводять до значних змін у структурі та властивостях цементної матриці на пізніх термінах гідратації. Мікроструктура поверхневих областей бетону відрізняється від структури в об'ємі матеріалу і важлива з точки зору її впливу на довговічність бетону [8-10]. Молярне відношення CaO до SiO₂ в C-S-H є одним з основних параметрів визначення та контролю властивостей системи гідросилікату кальцію, за допомогою якого можна охарактеризувати деякі параметри довговічності бетону. Структура бетону фактично є основним чинником, що визначає його механічні властивості і їх забезпеченість протягом всього терміну експлуатації конструкції. Закономірності формування структури і властивостей є

загальними для всіх видів бетонів. Визначення властивостей цих в структур є важливою частиною розуміння для прогнозування стабільних показників бетонних композитів.

Список літератури:

1. Сумарюк А.В., Гуцуляк І.І., Романкевич В.Ф., Михайлович В.В., Роман Ю.Т., Фодчук І.М. Влияние микроструктуры изломов бетона на прочность бетонных композитов высокой структурной прочности и плотности. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2019. Т. 17, №4. С. 649–660
2. Сумарюк А.В., Романкевич В.Ф., Фодчук І.М. Перспективи получения ультрапрочных бетонных композитов введением полифункциональных наномодификаторов. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2018. Т.16, № 1. С. 103–115
3. Сумарюк А.В., Романкевич В.Ф., Роман Ю.Т., Фодчук І.М., Ткач В.М. Бетонные композиты высокой структурной прочности и плотности, модифицированные комплексом мелкодисперсных добавок на основе нанокремнезёма и метакаолина. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2018. Т.16, №1. С. 117–128
4. Adil G., Kevern J.T., Mann D. Influence of silica fume on mechanical and durability of pervious concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 247 (2020), p. 118453. [10.1016/j.conbuildmat.2020.118453](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118453)
5. Barzgar S., Tarik M., Ludwig C., Lothenbach B. The effect of equilibration time on Al uptake in C-S-H. *Cement and Concrete Research*, Vol. 144, June 2021, 106438. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106438>
6. Poongodi K., Khan A., Mushraf M., Prathap V., Harish G. Strength properties of hybrid fibre reinforced quaternary blended high performance concrete. *Materials Today: Proceedings*. Vol. 39, Part 1, 2021, P. 627-632. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.007>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320366797>
7. Ozersky A., Khomyakov A., Peterson K. Novel ultra high performance concrete mixing technology with preliminary dry forced packing. *Construction and Building Materials*, Vol. 267 (2021), p. 120934. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120934>
8. Mohamed A.K., Moutzouri P., Berruyer P., Walder B.J., Siramanont J., Siramanont J., Harris M., Negroni M., Galmarini S.C., Parker S.C., Scrivener K.L., Emsley L., Bowen P. The atomic-level structure of cementitious calcium aluminate silicate hydrate. *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 11060–11071. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02988>.
9. Vandenberg A., Wille K. 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. URL: https://www.extension.iastate.edu/registration/events/2019UHPCpapers/UHPC_ID15.pdf

References:

1. Sumariuk, A.V., Hutsuliak, Y.Y., Romankevych, V.F., Mykhailovych, V.V., Roman, Yu.T., Fodchuk, Y.M. (2019). Vliyaniye mikrostruktury izlomov betona na

prochnost' betonnykh kompozitov vysokoy strukturnoy prochnosti i plotnosti. *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohyy*. Vol. 17, No 4, pp. 649 – 660

2. Sumariuk, A.V., Romankevych, V.F., Fodchuk, Y.M. (2018). Perspektivy polucheniya ul'tra prochnykh betonnykh kompozitov vvedeniyyem polifunktional'nykh nanomodifikatorov. *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohyy*. Vol. 16, No 1, pp.103–115

3. Sumariuk, A.V., Romankevych, V.F., Roman, Yu.T., Fodchuk, Y.M., Tkach, V.M. (2018). Betonnyye kompozity vysokoy strukturnoy prochnosti i plotnosti, modifitsirovannyye kompleksom melkodispersnykh dobavok na osnove nanokremnezoma i metakaolina *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohyy*. Vol. 16, No 1, pp.117–128

4. Adil, G., Kevern, J.T., Mann, D. (2020). Influence of silica fume on mechanical and durability of pervious concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 247, p. 118453. 10.1016/j.conbuildmat.2020.118453

5. Barzgar, S., Tarik, M., Ludwig, C., Lothenbach, B. (2021). The effect of equilibration time on Al uptake in C-S-H. *Cement and Concrete Research*, Vol. 144, 106438. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106438>

6. Poongodi, K., Khan, A., Mushraf, M., Prathap, V., & Harish, G. (2021). Strength properties of hybrid fibre reinforced quaternary blended high performance concrete. *Materials Today: Proceedings*. Vol. 39, Part 1, pp. 627-632. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.007>. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320366797>

7. Ozersky, A., Khomyakov, A., & Peterson, K. (2021). Novel ultra high performance concrete mixing technology with preliminary dry forced packing. *Construction and Building Materials*, Vol. 267, pp. 120934. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120934>

8. Mohamed, A.K., Moutzouri, P., Berruyer, P., Walder, B.J., Siramanont, J., Siramanont, J., Harris, M., Negroni, M., Galmarini, S.C., Parker, S.C., Scrivener, K.L., Emsley, L., & Bowen, P. (2020). The atomic-level structure of cementitious calcium aluminate silicate hydrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 11060–11071. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02988>.

9. Vandenberg, A., Wille, K. (2019). 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. Available at: https://www.extension.iastate.edu/registration/events/2019UHPCpapers/UHPC_ID15.pdf

О.В. Сумарюк, Ю.Т. Собко, К.В. Черненко

Развитие микроструктуры и процессов гидратации бетонных композитов для конструкций с повышенными показателями долговечности

Проанализированы главные процессы, необходимые для развития микроструктуры и гидратации бетонных и их композитов для использования в конструкциях с повышенными показателями долговечности, морозостойкости, водонепроницаемости. Определено потенциальное развитие, которое обеспечит прочность бетонных и их композитов, которые были модифицированы комплексом мелкодисперсных приложений во временном диапазоне до 365 дней. Для испытаний использована экспериментальная рецептура бетонной смеси, которая была модифицирована комплексом мелкодисперсных модификаторов на

основе микрокремнезема (МК) и метакаолина (МТК). Также была усовершенствована технология затворения бетона. Формирование структуры ультравысокопрочного бетона происходит во время физико-химических реакций, сопровождающихся связыванием свободной воды с клинкерными минералами, образованием насыщенного раствора кристаллогидратов и их последующей кристаллизацией. Определяющими соединениями цементной структуры являются продукты гидратации как: гидрат силиката кальция с различными модификациями, портланд, кальцит. Для более полного представления о формировании фаз гидратации в бетонных композициях высокой прочности и воздействия ультрадисперсных модификаторов исследована микроструктура поверхностей изломов и их фазовый состав на 28 день выдерживания бетонных композитов с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной X-волновой спектроскопии.

Проведен сравнительный микроанализ и элементный анализ различных бетонных композитов высокой структурной прочности и плотности с использованием методов X-лучевой дифракции и энергодисперсионной X-волновой спектроскопии. Однако наличие Al на поздних этапах гидратации может привести к образованию вторичных фаз. Мольное отношение CaO к SiO₂ в C-S-H является одним из основных параметров определения и контроля свойств системы гидросиликата кальция, с помощью которого можно охарактеризовать некоторые параметры долговечности бетона. Структура бетона практически является главным фактором, определяющим его механические характеристики и их обеспеченность в течение всего срока эксплуатации конструкции. Закономерности формирования структуры и свойств являются общими для всех видов бетонов.

Ключевые слова: бетонный композит, долговечность бетонных композитов, ультрадисперсные модификаторы, кремнезем, метакаолин, кварцевый порошок, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия.

O.V. Sumariuk, Y.T. Sobko, K.V. Chernenko

Development of microstructure and hydration processes of concrete composites for structures with high durability

The main processes necessary for the development of microstructure and hydration of concrete and their composites for use in structures with high durability, frost resistance, water resistance are analyzed. The potential development that will ensure the strength of concrete and their composites, which have been modified by a complex of fine additives in the time range up to 365 days, has been determined. The experimental formulation of the concrete mixture, which was modified by a complex of fine modifiers based on microsilica (MK) and metakaolin (MTK), was used for testing. Concrete mixing technology has also been improved. The structure of ultra-high-strength concrete is formed during physicochemical reactions, which are accompanied by the binding of free water with clinker minerals, the formation of a saturated solution of crystal hydrates and their subsequent crystallization. Determining compounds of cement structure are such hydration products as: calcium silicate hydrate with various modifications, portland, calcite. For a more complete picture of the formation of hydration phases in high-strength concrete composites and the effect of ultrafine

modifiers, the microstructure of fracture surfaces and their phase composition on the 28-day aging of concrete composites were studied by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-wave spectroscopy.

Comparative microanalysis and elemental analysis of various concrete composites of high structural strength and density using the methods of X-ray diffraction and energy-dispersive X-wave spectroscopy. However, the presence of Al in the later stages of hydration can also lead to the formation of secondary phases. The molar ratio of CaO to SiO₂ in C-S-H is one of the main parameters for determining and controlling the properties of the calcium hydrosilicate system, which can be used to characterize some parameters of concrete durability. The structure of concrete is actually the main factor that determines its mechanical properties and their security throughout the life of the structure. Regularities of formation of structure and properties are common to all types of concrete.

Keywords: *concrete composite, durability of concrete composites, ultrafine modifiers, silica, metakaolin, quartz powder, X – ray diffraction, scanning electron microscopy.*

Посилання на статтю

АРА: Sumariuk, O.V., Sobko, Y.T., & Chernenko, K.V. (2022). Development of microstructure and hydration processes of concrete composites for structures with high durability. *Shliakhy pidvyshchennia efektyvnosti budivnytstva v umovakh formuvannia rynkovykh vidnosyn*, 49 (1), 38-48.

ДСТУ: Сумарюк О.В., Собко Ю.Т., Черненко К.В. Розвиток мікроструктури та процесів гідратації бетонних композитів для конструкцій з підвищеними показниками довговічності. *Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин*. 2022. № 49 (1). С. 38-48.