

Міністерство освіти і науки України

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

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «МАГІСТР»

Вплив складу на структуру та механічні
властивості геополімерів/Effect of composition on
structure and mechanical properties of geopolymers

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Матеріалознавство»

Виконав: здобувач вищої освіти
групи Мм-21
Мисковець Анастасія Сергіївна

(підпис)

Керівник:
к.т.н., доцент
Мельничук Микола Дмитрович

(підпис)

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

(підпис)

Луцьк – 2025 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів та технологій
Кафедра матеріалознавства
Ступінь вищої освіти: магістр
Галузь знань: 13 Механічна інженерія
Спеціальність: 132 Матеріалознавство
Освітня програма: Матеріалознавство

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

_____ Імбирович Н.Ю.

“02” вересня 2025 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

- (прізвище, ім'я, по батькові)
- Тема роботи Вплив складу на структуру та механічні властивості конолімерів
 - керівник роботи Мельничук Микола Іванович к.т.н., доц.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом вищого навчального закладу від “05” вересня 2025 року № 21/02
 - Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи «06» звершив 2025 р.
 - Вихідні дані до роботи Метакриліл Ефірний метакриліл метакриліл, акрилатор - фракції ітроксиду мідного, рідина змішану матерію на дробленому вері, мідних - ефірний цесол.
 - Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ; Ввід 1. Аналіз сучасних досліджень конолімерів на вплив їх складу на структуру та механічні властивості; Ввід 2. Матеріали та методи досліджень; Ввід 3. Аналіз літератури на тему конолімерів на основі метакрилілу; Ввід 4. Вплив фракції цесолу на міцність на стиск конолімерів на основі метакрилілу; Висновки; Список використаних джерел
 - Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
1. Мета і задачі дипломної роботи - 1 арк. РМ; 2. Фракції конолімерів на основі МК встановлені з МТМ з 1 арк. РМ; 3. Міцність на стиск конолімерів на основі метакрилілу з МК - 1 арк. РМ; 4. Міцність на стиск конолімерів на основі МК з МТМ - 1 арк. РМ; 5. Вплив фракції цесолу на міцність на стиск конолімерів на основі МК - 1 арк. РМ; 6. Вплив фракції цесолу на міцність на стиск МТМ на основі МК через 1 день з 10, 30, 50, 70, 90 град. фракції крилового дробу - 1 арк. РМ; 7. Вплив МТМ на основі МК через 4 дні з 10, 30, 50, 70, 90 град. фракції крилового дробу - 1 арк. РМ; 8. Вплив МТМ на основі МК з 50 МК/50 МК з 10, 30, 50, 70, 90 град. фракції крилового дробу - 1 арк. РМ; 9. Вплив МТМ на основі МК з 50 МК/50 МК з 10, 30, 50, 70, 90 град. фракції крилового дробу - 1 арк. РМ; 10. Вплив МТМ на основі МК з 50 МК/50 МК з 10, 30, 50, 70, 90 град. фракції крилового дробу - 1 арк. РМ.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Н. контроль	Мисковець С.В., доц.	02.09.25	06.12.25

7. Дата видачі завдання «02» вересня 2025 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1	Вступ.		
	Аналіз сучасних досліджень монолімерів та впливу їх складу на структурні механічні властивості	20.10. 2025	
2	Модифікації та методи дослідження	05.11. 2025	
3	Аналіз міцності на сніск монолімерів на основі метанакрилу.	15.11. 2025	
4	Вплив структури полімеру на міцність на сніск монолімерів на основі метанакрилу		
	висновки	06.12. 2025	

Здобувач вищої освіти _____

(підпис)

Мисковець А.С.

(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи _____

(підпис)

Мельничук М.Д.

(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Мисковець Анастасія Сергіївна. Вплив складу на структуру та механічні властивості геополімерів. Рукопис.

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

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. У розділах роботи висвітлено: використання різних типів метакаоліну для дослідження впливу на структуру та механічні властивості геополімерів, особливості та відомі формули створення геополімерів, методику досліджень, структуру та властивості геополімерів на основі метакаоліну, вплив використання гранул цеоліту при створенні геополімерів на основі МК на їхню структуру та механічні властивості. Текстова частина містить 70 сторінок тексту, 31 рисунок, 9 таблиць, 85 літературних джерел та посилань, 3 додатки. Графічна частина містить 12 листів формату А4 у додатку Г.

Ключові слова: геополімери на основі метакаоліну, гранули цеоліту, механічні властивості, міцність на стиск, фаузажит, морденіт.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>			
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розроб.</i>	<i>Мисковець</i>				<i>Вплив складу на структуру та механічні властивості геополімерів/Effect of composition on structure and mechanical properties of geopolymers</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Перевір.</i>	<i>Мельничук</i>						<i>3</i>	<i>70</i>
<i>Реценз.</i>						<i>ЛНТУ, каф. матеріалознавства, гр. ММ-21</i>		
<i>Н. Контр.</i>	<i>Мисковець</i>							
<i>Затв.</i>	<i>Імбирович</i>							

ANNOTATION

Myskovets Anastasiia Serhiivna. Effect of composition on structure and mechanical properties of geopolymers.

Master's qualification work OP «Materials Science» specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University.

Lutsk, 2025

The master's thesis consists of an introduction, three chapters, conclusions, a list of references, and appendices. The chapters of the thesis cover: the use of different types of metakaolin to study the effect on the structure and mechanical properties of geopolymers, features and known formulas for creating geopolymers, research methods, the structure and properties of geopolymers based on metakaolin, and the effect of using zeolite granules in the creation of geopolymers based on MK on their structure and mechanical properties. The text part contains 70 pages of text, 31 figures, 9 tables, 85 references and links, and 3 applications. The graphic part contains 12 A4 sheets in Application G.

Keywords: metakaolin-based geopolymers, zeolite granules, mechanical properties, compressive strength, faulzite, mordenite.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						4
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ГЕОПОЛІМЕРІВ ТА ВПЛИВУ ЇХ СКЛАДУ НА СТРУКТУРУ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.....	9
1.1. Будова та властивості геополімерів.....	9
1.2. Виготовлення геополімерів.....	11
1.3. Метакаолін як прекурсор для виробництва геополімерів.....	13
1.3. Лужні активатори.....	14
1.4. Фактори, що впливають на міцність на стиск геополімерів.....	15
1.5. Моделі машинного навчання для прогнозування міцності бетону на стиск.	22
1.6. Нуклеація для підвищення міцності на стиск геополімерів на основі метаксаоліну.....	27
1.7. Висновки.....	34
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	35
2.1. Характеристика вихідних матеріалів.....	35
2.2. Склад геополімерів на основі метаксаоліну та процес підготовки зразків.....	38
2.3. Склад геополімерів на основі метаксаоліну з додаванням гранул цеоліту та процес підготовки зразків.....	39
2.4. Методика структурного аналізу.....	41
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ МІЦНОСТІ НА СТИСК ГЕОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МЕТАКАОЛІНУ.....	43
3.1. Міцність на стиск.....	43
3.2. Статистичний аналіз.....	48
3.3. Висновки.....	50
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ГРАНУЛ ЦЕОЛІТУ НА МІЦНІСТЬ НА СТИСК ГЕОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МЕТАКАОЛІНУ.....	51
4.1. Міцність на стиск геополімерів на основі метаксаоліну з додованням гранул цеоліту.....	51

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

4.2. Результати аналізу Flow table	54
4.3. Результати аналізу XRD.....	54
4.4. Результати аналізу SEM.....	56
4.5. Висновки	58
ВИСНОВКИ.....	59
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	61

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ВСТУП

Сучасна світова спільнота стоїть перед гострими економічними, екологічними та соціальними викликами, що вимагають докорінних змін у ключових галузях, зокрема і в будівництві. Тому на ринку спостерігається тенденція до значного збільшення використання альтернативних матеріалів для виробництва бетону. Це пов'язано з такими факторами, як зростаюче споживання енергії при виробництві традиційного портландцементу, значні викиди діоксиду вуглецю в атмосферу та прагнення до екологічно чистих і економічно ефективних будівельних матеріалів.

Портландцемент є домінуючим будівельним матеріалом, проте його виробництво характеризується надзвичайно високим енергоспоживанням та значними екологічними наслідками, відповідаючи за 5-8% глобальних антропогенних викидів вуглекислого газу. Це робить пошук екологічно чистої та економічно ефективної альтернативи критично важливим завданням для світової наукової спільноти.

Геополімери є прикладом інноваційних альтернативних в'язучих речовин, які можуть бути використані для виробництва бетону з низьким негативним впливом на навколишнє середовище. Дослідження показали, що їх геополімерів як альтернативного в'язучого в бетоні може зменшити викиди парникових газів приблизно на 30-80% залежно від сировини та її пропорцій.

Геополімери здебільшого задовольняють потребу в екологічних будівельних матеріалах, оскільки вони демонструють відмінні механічні властивості, високу хімічну стійкість, відмінну вогнестійкість, низьку теплопровідність та довговічність. Серед різних типів геополімерів особливу увагу дослідників привертають матеріали на основі метакаоліну. Завдяки своїм унікальним властивостям геополімери на основі метакаоліну знаходять застосування в різних галузях будівництва. Вони успішно використовуються для

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

виготовлення конструкційних елементів, ремонтних сумішей, вогнестійких покриттів, матеріалів для інфраструктурних робіт та спеціальних застосувань, таких як іммобілізація радіоактивних та токсичних відходів.

Попри вагомій перевазі та зростаючий глобальний ринок (від конструкційних елементів до іммобілізації відходів), для широкого впровадження геополімерів на основі метакаоліну необхідне подальше комплексне наукове дослідження. Залишаються невирішеними питання щодо оптимізації складу, вивчення довговічності в різних умовах експлуатації, дослідження деформаційних характеристик та створення нормативної бази геополімерів на основі метакаоліну.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ГЕОПОЛІМЕРІВ ТА ВПЛИВУ ЇХ СКЛАДУ НА СТРУКТУРУ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

1.1. Будова та властивості геополімерів

Давідовіц описав структуру геополімеру як тривимірну матрицю, що складається з кремнію та алюмінію, з'єднаних атомами кисню в тетраедричній геометрії [1]. В його моделі визначено, що тривимірна матриця має три типи структурних одиниць, а саме: полісіалат (-Si-O-Al-), полісіалат-силокс (-Si-O-Al-Si-) та полісіалат-дисилокс (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-). Термін «сіалат» означає кремній оксо-алюмінат, що описує зв'язок між кремнієм та алюмінієм зв'язаних за допомогою кисню, як показано на рисунку 1.1.

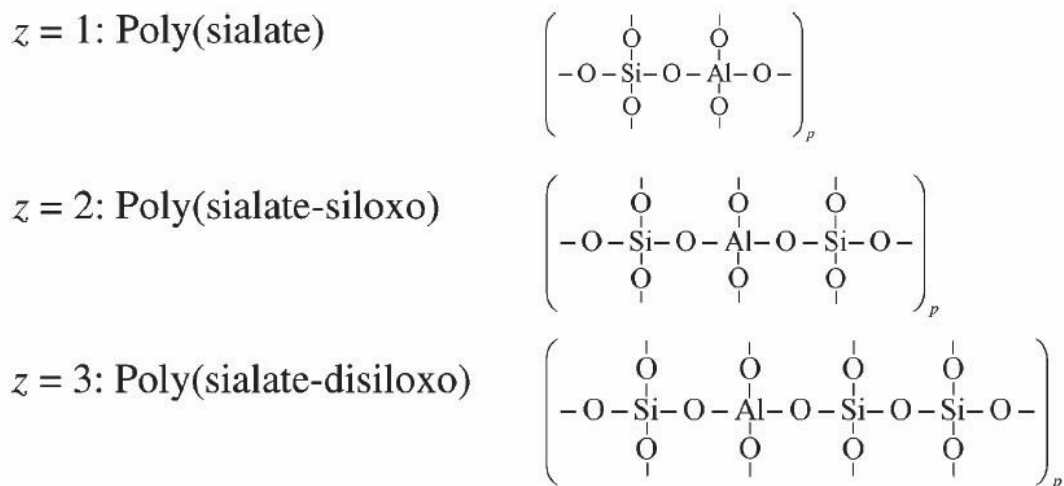


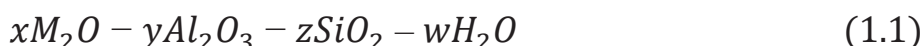
Рисунок 1.1 – Структура будови геополімерів [2]

Геополімери – це неорганічні матеріали, які можна отримати шляхом розчинення твердих алюмосилікатних прекурсорів у висоководних лужних активаторах. Процес виробництва геополімерних зв'язків називається геополімеризацією [3]. Основна відмінність між геополімером та портландцементом полягає в молекулярній структурі. Кальцій є основним утворювачем мережі в структурі кальцій-силікат-гідрат (Ca-Si-H)

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

портландцементу, тоді як кремній і алюміній утворюють 3D мережу геополімеру [4].

Хімічна формула геополімеру наведена в рівнянні 1.1, де x , y , z і w – це кількість молей оксиду лужного металу, оксиду алюмінію, діоксиду кремнію та води відповідно[2]. Дефіси у формулі вказують на те, що вона має змінну стехіометрію, а молярні співвідношення можуть впливати на властивості геополімеру.



де x – кількість молей оксиду лужного металу (наприклад калію чи натрію);

y – кількість молей алюмінію;

z – кількість молей кремнію;

w – кількість молей води.

У цій роботі формула геополімеру скорочена до x - y - z - w . Наприклад, «1-1-3-12» є представленням « $1Na_2O - 1Al_2O_3 - 3SiO_2 - 12H_2O$ ».

Геополімери зазвичай відомі як підгрупа лужноактивованих матеріалів, де зв'язуючою фазою є виключно алюмосилікат, висококоординований у безперервній мережі [5,6]. Вміст кальцію в реакційних компонентах геополімерів зазвичай низький, що дозволяє утворити первинний зв'язуючий гель і створити тривимірну мережеву структуру, а не ланцюжки C-S-H в портландцементі. Попелова зола з низьким вмістом кальцію і кальциновані глини є найпоширенішими прекурсорами, що використовуються в геополімеризації. Активатором зазвичай є гідроксид або силікат лужного металу [7,8].

На рисунку 1.2 показано класифікацію лужноактивованих матеріалів у порівнянні з іншими типами цементів. Геополімери (як підгрупа лужноактивованих матеріалів) мають найнижчий вміст кальцію і найвищий вміст алюмінію. Вони вважаються лужними активованими алюмосилікатами з $Si/Al \leq 3$, як описано в [9].

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 1.2 – Класифікація лужноактивованих матеріалів у порівнянні з іншими типами цементів.

1.2. Виготовлення геополімерів

Геополімери зазвичай виготовляються у двокомпонентній системі, що складається з твердого алюмосилікатного порошку (твердого прекурсора) та лужного розчину (активатор). У цьому випадку твердий прекурсор змішується з активуючим розчином, а полімеризація суспензії відбувається за температур затвердіння, зазвичай від 0 °С до 125 °С. Спосіб приготування двокомпонентного геополімеру показано на рисунку 1.3 [10-12]. Існує також інший метод виробництва геополімерів, а саме однокомпонентна система або система «просто додай воду». У цьому методі гідроксид/силікат лугу додається у твердому вигляді і змішується в сухому вигляді з алюмосилікатним прекурсором. Потім до сухої суміші додається вода, як показано на рисунку 1.4 [13].

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

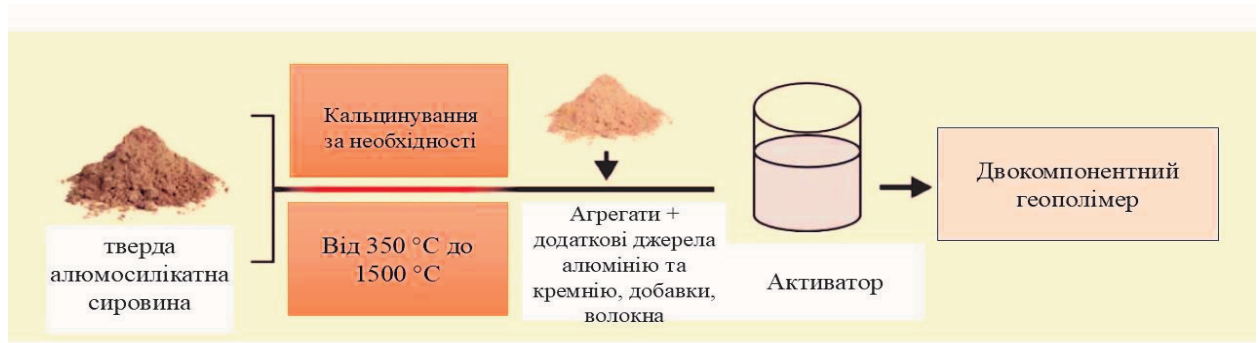


Рисунок 1.3 – Загальна процедура приготування двокомпонентного геополімеру [13]

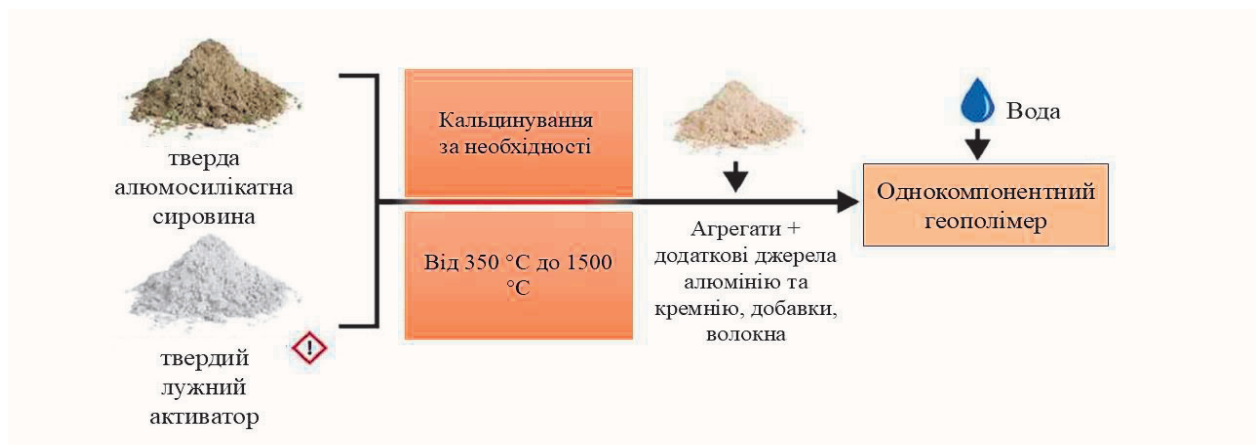


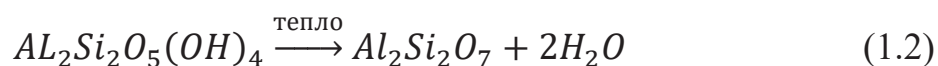
Рисунок 1.4 – Загальна процедура приготування однокомпонентного геополімеру.

Порошки алюмосилікатів, придатні для реакції активації лугом, можна розділити на два класи [10,14]:

- термічно активовані (кальциновані) глини, наприклад метакаолін.
- промислові побічні продукти, які піддаються впливу високої температури і раптово охолоджуються до кімнатної температури; наприклад, подрібнений гранульований доменний шлак – побічний продукт виробництва заліза; зола, що утворюється на вугільних електростанціях.

1.3. Метакаолін як прекурсор для виробництва геополімерів

Метакаолін широко використовується як прекурсор для виробництва геополімерів. Він має велику площу поверхні та пластинчасту морфологію з високою потребою у воді. Метакаолін – це дегідроксильований аморфний реактивний алюмосилікат, який отримують шляхом прожарювання (термічної обробки за температури від 650 до 800 °С) з каолінової глини [15,16]. Реакція прожарювання каолініту (чистого каоліну) показана в рівнянні 1.2.



Каолін можна видобувати безпосередньо з природних родовищ або як компонент відходів гірничодобувної промисловості чи паперової промисловості [9]. Каолінові глини в основному містяться в земній корі, як показано на рисунку 1.5 [17,18]. Різні джерела каоліну мають різну чистоту, розмір частинок і кристалічність, тому їх реакційна здатність за різних умов лужної активації є різною [19-21].

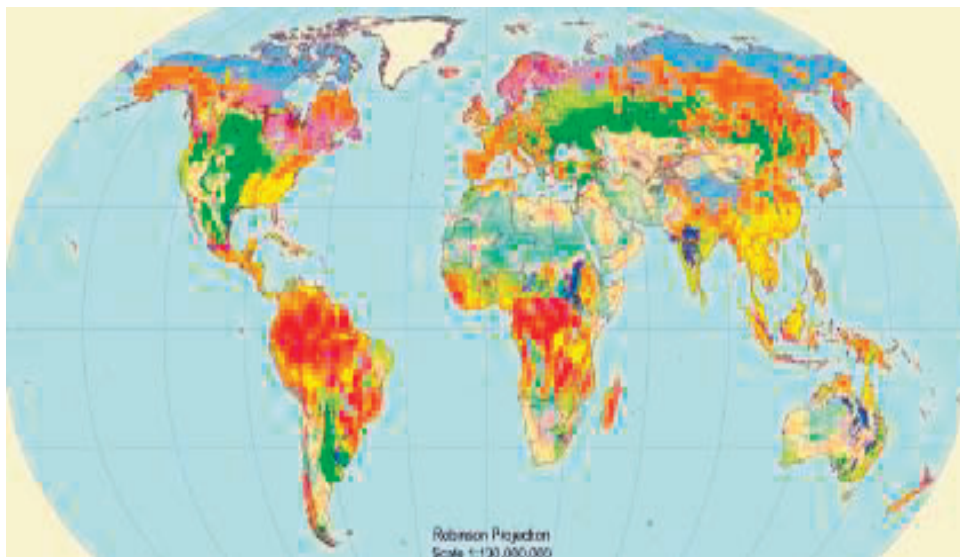


Рисунок 1.5 – Карта доступного каоліну в оксисолях (рожевий), ультисолях (жовтий) та альфісолях (блідо-зелений) у верхньому шарі 5 м (біля поверхні ґрунтів) [29,30].

Метою нагрівання під час прожарювання є видалення зв'язної води зі структури каоліну. За допомогою рентгенівської дифракції було виявлено, що каолінит повністю дегідроксильється за температури вище 650°C [19]. Однак питома поверхня досягає максимуму при 750 °С, а метакаолін зберігається до температури близько 950°C, після чого метакаолін розкладається на інші фази (алюмокремнієвий шпінель, муліт і кремнезем), що призводить до зниження реакційної здатності та міцності на стиск при використанні в геополімерах [22]. Саме тому 750 ± 100 °С вважається найкращою температурою для дегідроксильовання каоліну[20.23]. Загалом, різні температури прожарювання можуть призвести до різних мікроструктур і реакційної здатності.

1.3. Лужні активатори

Гідроксиди лужних металів (натрію/калію) або розчинні силікати (натрію/калію) зазвичай використовуються з водою як лужний активатор для виробництва геополімерів [9,24]. Гідроксид натрію виробляється за допомогою хлор-лужного процесу, паралельно з діоксидом хлору, що призводить до викидів парникових газів внаслідок споживання електроенергії та інших викидів, таких як ртуть, яка може утворюватися в процесі. Гідроксид калію аналогічно виробляється шляхом електролізу розчинів хлориду калію. Як гідроксид натрію, так і гідроксид калію розчинні у воді до приблизно 20 моль на кг оксиду водню при кімнатній температурі і зазвичай використовуються у концентрації вище 5 молярних мас [25]. Окрім корозійних властивостей гідроксидів, розчинення твердого гідроксиду лугу для приготування розчину супроводжується виділенням тепла. Розчинення 10 молів гідроксиду натрію в одному літрі води достатньо для підвищення температури розчину на понад 90 °С [26]. Це підвищення температури в сильно їдкому розчині слід ретельно враховувати. Розчинний силікат– це суміш кремнезему, оксидів лужних металів і води з формулою $zSiO_2 - M_2O - wH_2O$, де z – молярна маса силікату, M – лужний

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

метал (натрій або калій), а w – кількість молекул води [27]. Скляні відходи класифікуються за співвідношенням діоксиду кремнію до M_2O в системі. Лужні силікати зазвичай виробляються з карбонатних солей і кремнезему шляхом прожарювання, а потім розчинення у воді в необхідних пропорціях. Цей процес також споживає енергію і призводить до викидів парникових газів [28]. Орієнтовна кількість CO_2 , що утворюється під час виробництва гідроксидних та силікатних активаторів, становить приблизно одну тону на тону розчинених твердих речовин ($Na_2O + SiO_2$) [29]. Однак викиди парникових газів, пов'язані з виробництвом геополімерів, все ще на 30–80 % нижчі, ніж викиди, спричинені виробництвом портландцементу. Це головним чином пов'язано з низькою кількістю лужного активатора на тону прекурсора в геополімерах [30].

Загально визнано, що силікатні активатори призводять до утворення більш щільної мікроструктури з вищою міцністю на стиск в отриманих геополімерах порівняно з гідроксидними активаторами. Також повідомляється, що використання розчинного силікату знижує кристалічність геополімерів [31–33].

1.4. Фактори, що впливають на міцність на стиск геополімерів

На міцність на стиск геополімерів безпосередньо впливають властивості матеріалу, умови та час затвердіння, а також склад геополімеру. Пеліссер припустив, що концентрація та склад активуючого розчину (що складається з силікату натрію та гідроксиду) є важливим фактором, що впливає на міцність на стиск геополімеру на основі метакаоліну. Температура затвердіння становила +40 °C, розчин гідроксиду натрію змішували з силікатом натрію, а потім до метакаоліну додавали активатор для отримання різних складів, як зазначено в таблиці 1.1. Суспензію змішували протягом приблизно 4 хвилин, і було запропоновано, що за умови використання співвідношення $Na_2O SiO_2 / NaOH$ 1,6 було досягнуто максимальної міцності на стиск 64 МПа через 7 днів, як показано на рисунку 1.6 [34]. Також було виявлено, що найнижче молярне співвідношення

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

$Na_2OSiO_2/NaOH$ в експериментах ($=1,0$) призвело до найнижчої міцності, що вказує на важливість кількості силікату натрію в лужному активаторі для продовження геополімеризації.

Таблиця 1.1 – Хімічний склад різних геополімерів, виготовлених Пеліссер [34]

Хімічний склад	1	2	3
SiO_2/Na_2O	6.94	6.94	6.94
SiO_2/Al_2O_3	3.20	3.20	3.20
Na_2O/Al_2O_3	0.46	0.46	0.46
$Na_2OSiO_2/NaOH$	2.20	1.60	1.00
$H_2O/ MK (g/g)$	0.75	0.75	0.75

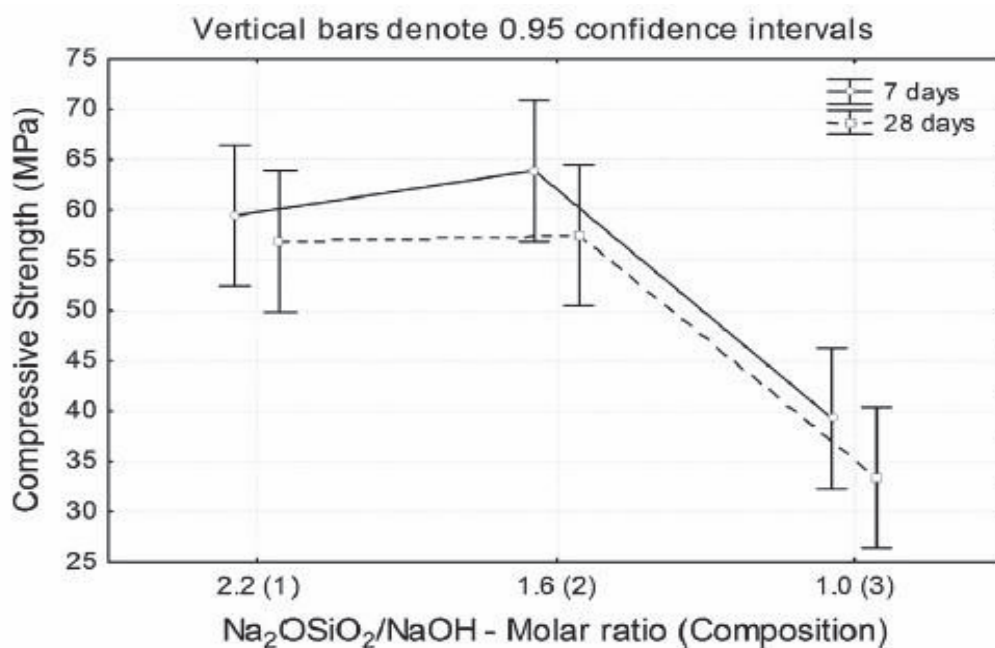


Рисунок 1.6 – Вплив співвідношення $Na_2OSiO_2/NaOH$ на міцність на стиск [45]

Бурсіага-Діас [35] використовував метакаолін з вмістом каолініту 70% (30% кварцу) і досяг міцності на стиск 58,5 МПа через 7 днів і 85 МПа через 28 днів за температури 20 °С, використовуючи $SiO_2/Al_2O_3 = 2,96$, $Na_2O/Al_2O_3 = 0,62$ і

W/MK=0,5. Склад геополімеру на основі метакаоліну наведено в таблиці 1.2. Він виявив, що затвердіння при 80 °С мало позитивний вплив на розвиток міцності лише протягом перших 3 днів. Дослідження показало, що співвідношення SiO_2/Al_2O_3 і Na_2O/Al_2O_3 має значний вплив на розвиток міцності.

Таблиця 1.2 – Склад геополімерів за даними Бурсіага [35]

Фактори	Рівні
A= SiO_2/Al_2O_3	2,64; 2,96; 3,27; 4,04
Б= Na_2O/Al_2O_3	0,62; 0,93; 1.24; 1.54
В= Час затвердіння	1,7,14,28
Г= Температура	20 °С, 80 °С

Ареллано-Агілар [36] продовжив свої експерименти з метакаоліном, що складався на 50% з каолініту (50% кварцу), для виробництва пасти та розчину на основі метакаоліну. Міцність на стиск 85 МПа для пасти через 28 днів (70 МПа через 14 днів) була досягнута при $SiO_2/Al_2O_3 = 3,0-3,3$, $Na_2O/Al_2O_3 = 0,85$ і вода/в'язучий матеріал= 0,85. Зразки витримували при 20 °С і 75 °С протягом 24 годин, і було виявлено, що зразки, витримані при 75 °С, мали пористу структуру. Також було зазначено, що витримка при 20 °С призводила до утворення щільної структури. Результати досліджень міцності на стиск наведені на рисунку 1.7. Також було зроблено висновок, що використання метакаоліну середнього класу з грубим розміром частинок може зменшити потребу у воді.

Ванг [37] синтезував геополімери на основі метакаоліну з силікатом натрію та гідроксидом натрію за температури 20 °С. Параметри, використані в їхніх експериментах, були такими: масові співвідношення гідроксиду натрію/силікату натрію = 4,15, тверда речовина/активатор = 3, вода/зв'язувач = 0,38. Були випробувані різні молярності NaOH (4, 6, 8, 10 і 12) з розчином силікату натрію ($NaO_2 \cdot 3,2 SiO_2$). Активатор додавали до метакаоліну і перемішували протягом п'яти хвилин. Геополімери пресували при 4 МПа у формах протягом трьох хвилин, витримували при кімнатній температурі протягом 1 години для

дозрівання, випікали при 65 °C у печі протягом 10 годин і витримували при нормальній температурі до моменту випробування.

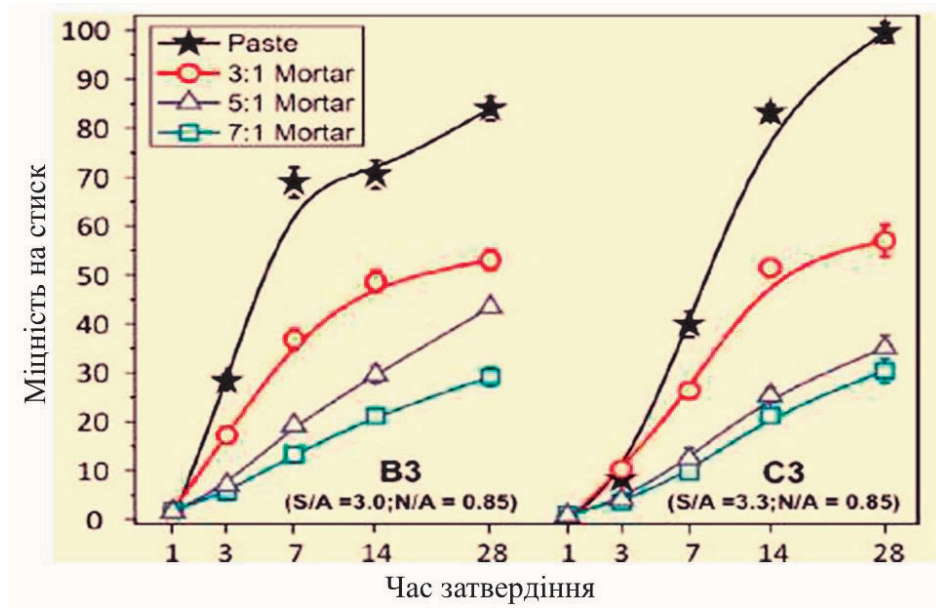


Рисунок 1.7 – Вплив молярних співвідношень Si/Al і Na/Al на міцність на стиск паст геополімеру(чорний колір) і розчинів із співвідношенням заповнювач/в'язучий 3:1 (червоний колір), 5:1 (синій колір) і 7:1 (зелений колір) [36].

Міцність на стиск 65 МПа була досягнута для зразків через 7 днів за умови використання 10-молярного гідроксиду натрію. Було також виявлено, що міцність на стиск геополімерів значною мірою залежить від концентрації розчину NaOH, що також може впливати на розчинення частинок метакаоліну. Міцність на стиск зразків істотно не змінилася після 7 днів. Результати механічних випробувань представлені на рисунку 1.8.

Сільва [2] припустив, що збільшення значення Si/Al призводить до уповільнення часу затвердіння та підвищення міцності на стиск, як показано в таблиці 1.3. Вони також виявили, що співвідношення Si/Al у кінцевому геополімері було схожим до початкового складу, проте вміст натрію зменшився в кінцевому варіанті. Зразки затверджували при 40 °C і відносній вологості 95 % з різним часом затвердіння (0,5, 1, 2, 4, 8, 24 і 72 години), після чого вимірювали

міцність на стиск (рисунок 1.9). Крім того, підвищення температури затвердіння з 40 °С до 60 °С не призвело до істотної зміни міцності зразків на стиск.

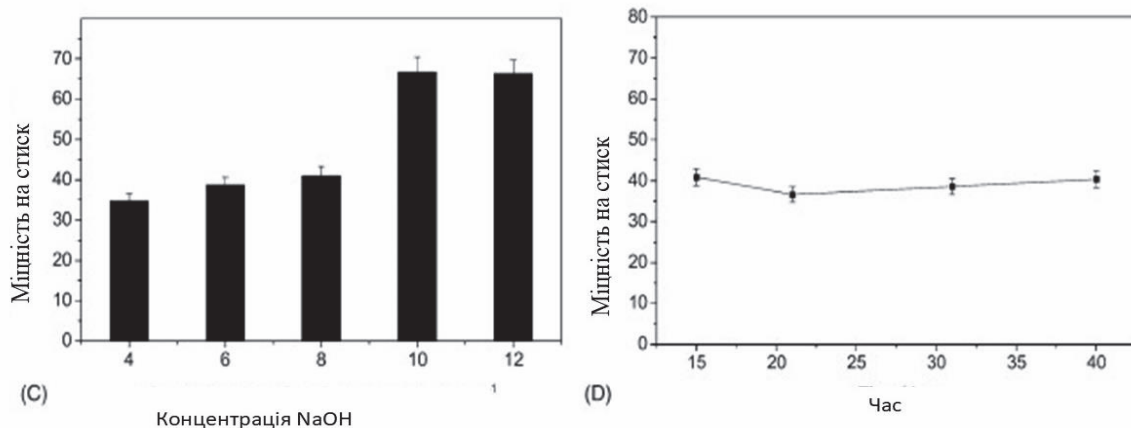


Рисунок 1.8 – Міцність на стиск геополімерів на основі метакаоліну за даними Ванг [37]. (С) – через 7 днів. (D) – виготовлено з 8-молярним розчином гідроксиду натрію.

Таблиця 1.3 – Склад геополімерів на основі метакаоліну за розрахунками Сільви. [2]

Зразок	Склад	SiO_2/Al_2O_3 молярне співвідношення	Al_2O_3/Na_2O молярне співвідношення	SiO_2/Na_2O молярне співвідношення	Na_2O/H_2O молярне співвідношення	Фінальний час затвердіння, (хвилин)
Si38	$Na_2O.1.AL_2O_33.8SiO_213.6H_2O$	3.81	1.0	3.8	13.6	155
Si34	$Na_2O.1.AL_2O_33.4SiO_213.6H_2O$	3.41	1.0	3.4	13.6	70
Si30	$Na_2O.1.AL_2O_33.0SiO_213.6H_2O$	3.00	1.0	3.0	13.6	46
Si25	$Na_2O.1.AL_2O_32.5SiO_213.6H_2O$	2.50	1.0	2.5	13.6	30
Al06	$Na_2O.0.6.AL_2O_33.0SiO_213.6H_2O$	5.01	0.6	3.0	13.6	220
Al07	$Na_2O.0.7.AL_2O_33.0SiO_213.6H_2O$	4.28	0.7	3.0	13.6	180
Al08	$Na_2O.0.8.AL_2O_33.0SiO_213.6H_2O$	3.76	0.8	3.0	13.6	58
Al10	$Na_2O.1.AL_2O_33.0SiO_213.6H_2O$	3.00	1.0	3.0	13.6	46
Al12	$Na_2O.1.2.AL_2O_33.0SiO_213.6H_2O$	2.50	1.2	3.0	13.6	30

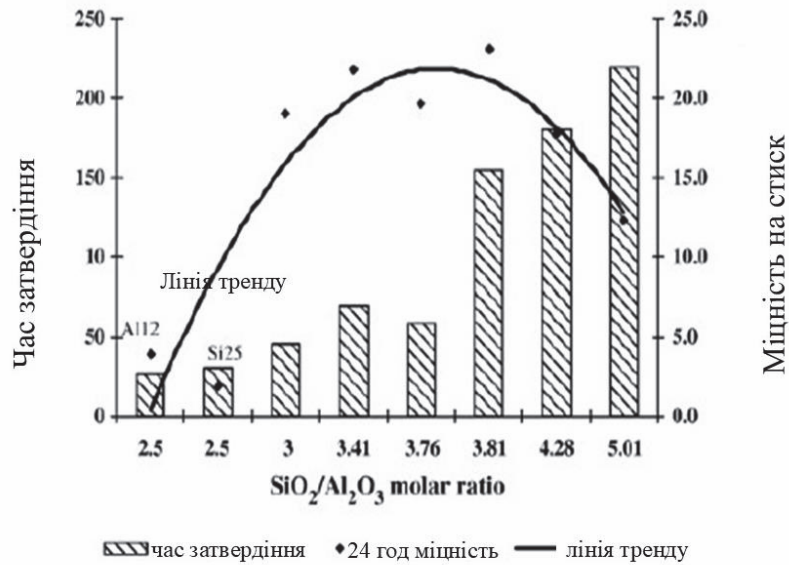


Рисунок 1.9 – Час остаточного затвердіння та зміна міцності на стиск через 24 години за молярних співвідношень SiO₂/Al₂O₃ при H₂O/Na₂O = 13,6 [2]

Дюксон [31] досліджував взаємозв'язок між складом, мікроструктурою та механічними властивостями геополімерів на основі метакаоліну. Було встановлено, що молярне співвідношення Si/Al= 1,9 забезпечує максимальне значення міцності на стиск. Однак міцність на стиск істотно не змінювалася при Si/Al= 1,65, як показано на рисунку 1.10. Було зазначено, що співвідношення Si/Al ≤1,4 призводило до утворення великих взаємопов'язаних пор у мікроструктурі, нерекційних матеріалів та слабкої структури. Геополімер на основі метакаоліну з Si/Al ≥ 1,65 вважався переважно однорідним з нерекційними частинками та невеликою кількістю ізольованих пор розміром у мікрони. Крім того, мікроструктура геополімеру з Si/Al ≥ 1,65 не змінювалася істотно при збільшенні молярного співвідношення. Теоретично, зв'язки Si-O-Si є міцнішими за зв'язки Si-O-Al та Al-O-Al, і збільшення міцності на стиск при додаванні більшої кількості силікату натрію (збільшення Si/Al) може бути виправданим. Однак зниження міцності після Si/Al=1,90 може бути пов'язане з

іншими причинами, що впливають на мікроструктуру геополімеру, такими як додаткові зв'язки, які можуть пошкодити мікроструктуру.

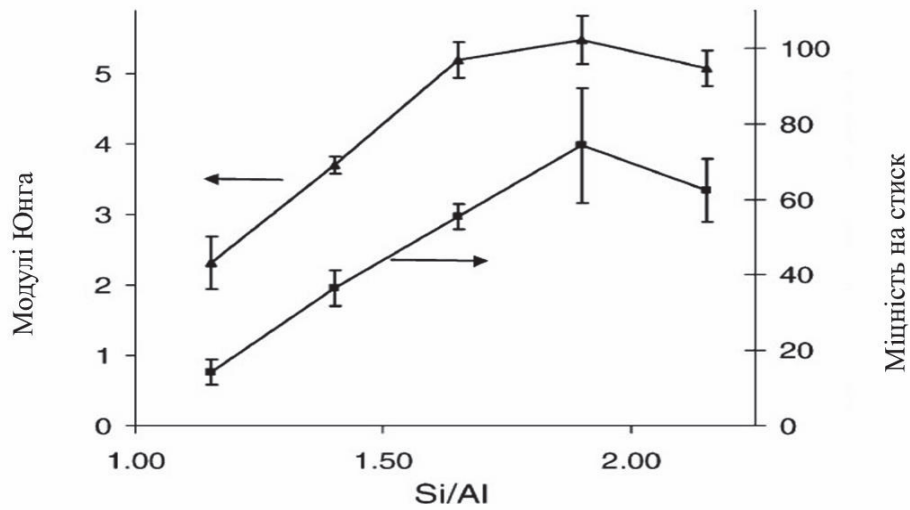


Рисунок 1.10 – Модулі Юнга та межі міцності на стиск геополімерів з різними молярними співвідношеннями Si/Al [31]

Юсефі та Маджиді [38] досліджували роль кварцу в різних системах геополімерів на основі метакаоліну, використовуючи різні типи метакаоліну. Було виявлено, що частинки кварцового кристалу не брали участі в процесі геополімеризації і залишалися дрібними частинками в матриці геополімеру. Вони припустили, що кварц створював бар'єри у вигляді твердих частинок, що перешкоджали утворенню тріщин в системі геополімеру.

На рисунку 1.11 показано наявність кварцу в системі геополімеру, підготовленій за допомогою метакаоліну з 32% вмістом кварцу. Також було повідомлено, що процес прожарювання може також впливати на механічні властивості геополімерів.

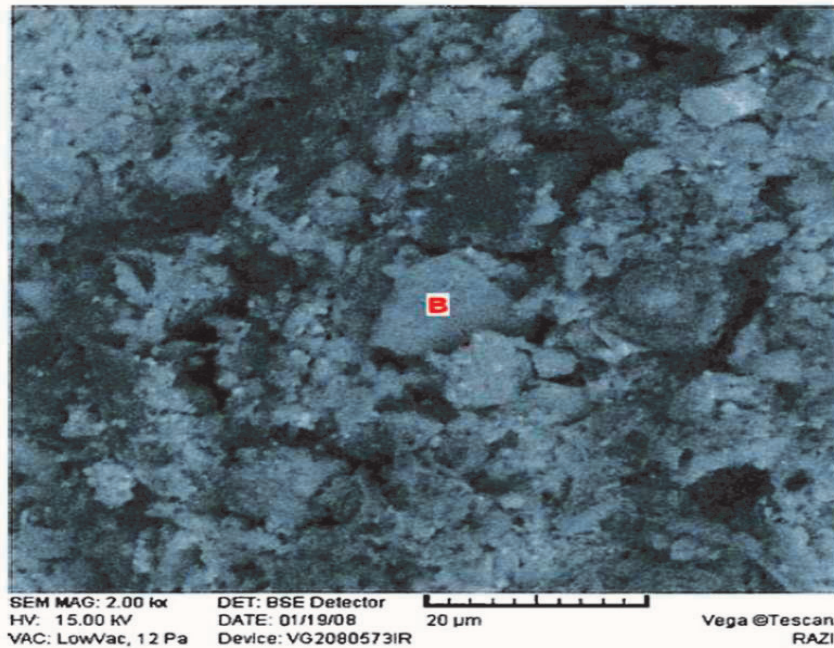


Рисунок 1.11 – SEM зображення геополімеру на основі метакаоліну на якому видно кварц (В) як бар'єр проти розростання тріщин [38].

1.5. Моделі машинного навчання для прогнозування міцності бетону на стиск

Прогнозування міцності бетону на стиск є важливим, оскільки воно надає необхідну інформацію про час зняття опалубки, планування проекту та контроль якості [39]. Міцність бетону на стиск є нелінійною складною регресійною проблемою через залежність від різних аспектів, таких як пропорції суміші, процес змішування, умови затвердіння та вік бетону. Алгоритми машинного навчання особливо корисні для цього типу задач, оскільки вони дозволяють дослідникам навчати моделі для вивчення різних аспектів виробництва бетону. Машинне навчання – це вивчення комп'ютерних алгоритмів як галузі штучного інтелекту (AI), яка вдосконалюється автоматично завдяки досвіду, адаптуючись до нових даних без втручання людини [40]. Алгоритми машинного навчання можуть виступати альтернативою фізичним або хімічним моделям для

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						22
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

досягнення надійних моделей на основі знань, які можуть зменшити вплив вуглекислого газу та відходів матеріалів, одночасно мінімізуючи зусилля для задоволення очікувань дизайнерів шляхом пошуку оптимального складу. Протягом останніх двох десятиліть алгоритми машинного навчання використовувалися для декількох інженерних цілей, особливо для задач прогнозування [41,42].

Янг [43] застосував статистичні та машинного навчання-підходи для прогнозування 28-денної міцності на стиск бетону на основі його складу. Набір даних включав близько 10 000 даних, отриманих з різних будівельних майданчиків по всій території США, та близько 1000 даних, опублікованих Єх [44]. На основі лабораторних експериментів. Обидва набори даних містили інформацію про міцність на стиск та пропорції суміші і були розділені на 80 % даних, використаних для навчання, та 20 % для валідації (тестування). Для моделювання міцності бетону на стиск було розглянуто вісім входних змінних: водоцементне відношення (w/c), портландцемент (PC), попелу золи (FA), водоредукуюча добавка (WRA), повітрязатримуюча добавка (AEA), грубий і дрібний заповнювач та вміст повітря. Для прогнозування міцності на стиск було реалізовано чотири підходи до моделювання: штучна нейронна мережа, дерево з градієнтним підсиленням, випадковий ліс (RF) та машина опорних векторів (SVM). Моделі були виконані з п'ятикратною перехресною валідацією для оптимізації продуктивності. Модель RF мала найнижчу середньоквадратичну похибку (RMSE (МПа) = 5,7; 4,4 для наборів даних будівельних майданчиків) і найвищий R2 (0,86, 0,60 для наборів даних будівельних майданчиків). Усі моделі машинного навчання змогли передбачити 28-денну міцність на стиск з похибкою в межах 20% для 80% тестових точок. Показники похибки показали кращі результати для даних, отриманих у лабораторії, порівняно з даними будівельних майданчиків, що свідчить про меншу точність статистичних/машинного навчання-методів для передбачення результатів на будівельних майданчиках. Причиною цього є непередбачуваний характер робочих процесів на

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

будівельному майданчику, що призводить до відмінностей у джерелах постачання матеріалів, типах змішування, умовах затвердіння. Тому для більш точного прогнозування даних про будівельний майданчик може знадобитися більше вхідних даних.

Оуян [42] досліджував використання алгоритмів машинного навчання для прогнозування міцності бетону та порівняв здатність моделей МН надійно прогнозувати міцність на стиск як функцію розміру набору даних. У моделях МН було використано понад 10 000 наборів даних, включаючи міцність на стиск 28-денного бетону зразків із пропорціями суміші з будівельних майданчиків у США. Набори даних були розділені на 70% точок даних, використаних для навчання, і 30% для валідації (тестування). Шість характеристик були розглянуті як вхідні дані: водоцементне відношення (w/c), портландцемент, попелу золи, водоредукуюча добавка, повітрязатримуюча добавка, дрібний заповнювач. Для прогнозування міцності були використані рандомний ліс, поліноміальна регресія та штучна нейронна мережа. Рандомний ліс мав найвищий R^2 (0,62) зі стандартним відхиленням 8,88 МПа для 95% довірчого інтервалу. Було повідомлено, що Рандомний ліс як менш обмежена і більш гнучка модель вимагала більшого навчального набору (4070 зразків) і в кінцевому підсумку досягла вищої точності прогнозування. Однак поліноміальна регресія як проста і більш обмежена модель може досягти своєї точності з невеликим навчальним набором (2680 зразків).

Єх [44] досліджував прогнозування високоміцного бетону за допомогою штучної нейронної мережі. Для прогнозування міцності на стиск зразків високоміцного бетону було використано базу даних, що містила понад 700 записів, кожен з яких мав вісім вхідних векторів, отриманих з експериментів та 20 літературних джерел. Ці вхідні дані включали портландцемент, попіл золи, шлак, воду, суперпластифікатор, грубий та дрібний заповнювач, вік випробування. Набори даних були розділені на чотири групи, з яких одна група була взята як тестовий набір для валідації, що становив від 15% до 25% від

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

загального обсягу даних. Модель штучної нейронної мережі дала $R^2 \sim 0,8$ до $0,9$ для різних тестових наборів. Була проведена модель на основі регресійного аналізу для порівняння результатів моделювання міцності з штучною нейронною мережею з використанням співвідношення вода/в'язучий матеріал та віку бетону. Регресійна модель дала $R^2 \sim 0,7$ до $0,8$ для різних тестових наборів, що свідчить про більшу точність моделі міцності на основі штучної нейронної мережі. Однак слід враховувати вплив меншої кількості вхідних змінних для моделювання міцності на стиск за допомогою регресійної моделі, що може призвести до зниження точності.

Нгуєн- Си [45] передбачив міцність на стиск високомірного бетону за його складом і віком, використовуючи алгоритм екстремального градієнтного підсилення і порівняв результати з алгоритмами штучної неройнної мережі і

SVM. Моделі використовували дані з дослідження Єх і розділили дані на 70% для навчання і 30% для тестування. XGB отримав $R^2 \sim 0,93$ для прогнозування тестових наборів даних, що було дещо вище, ніж $R^2 \sim 0,92$ при використанні штучної нейронної мережі і $R^2 \sim 0,91$ при використанні SVM. Більше того, було висловлено припущення, що вміст цементу і вік бетону були найважливішими параметрами. Добавка суперпластифікатора також мала важливий вплив. Однак вміст дрібного і грубого заповнювача не мав значного впливу на міцність на стиск.

Камаллу [46] передбачив міцність на стиск геополімеру на основі метакаоліну за допомогою штучної нейронної мережі. Він використав 54 дані, що склалися з чотирьох вхідних параметрів: SiO_2/Al_2O_3 , R_2O/Al_2O_3 (R: Na або K), Na_2O/K_2O , H_2O/R_2O . З 54 зразків 45 даних було використано для навчання ($\sim 0,83$), а решта дев'ять – для тестування ($\sim 0,17$). Штучна нейронна мережа виявилася практичним методом з $R \sim 0,94$ для результатів тестування.

Лаготі [47] досліджував взаємозв'язок між складом геополімеру та міцністю на стиск геополімеру на основі метакаоліну. Мета полягала в оцінці важливості чотирьох вхідних параметрів (Si/Al, w/solids, Al/Na, H_2O/Na_2O) для

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						25
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

класифікації міцності на стиск через 7 днів у трьох діапазонах: «низька», «середня» та «висока» міцність зразків. Набір даних складався з 35 геополімерів на основі метакаоліну з різним складом, виготовлених в лабораторії та затверділих при кімнатній температурі (25-30 °C) з вимірюванням міцності на стиск у віці 7 днів, та 36 геополімери на основі метакаоліну з літератури, випробуваних у віці 7 та 28 днів (загалом 71 показник даних). Для прогнозування було використано три методи машинного навчання, а саме рандомний ліс, Naive Bayes (NB) та k-найближчий сусід (kNN). Оцінка важливості змінних показала, що Si/Al був найважливішою змінною, що впливала на міцність на стиск геополімеру на основі метакаоліну, за ним слідував Al/Na. Крім того, було виявлено, що на відміну від систем OPC, w/solids не був значущим параметром, що впливав на міцність на стиск. Моделі машинного навчання показали, що рандомний ліс і kNN мали вищу точність, ніж NB (до 83%).

Незважаючи на кілька діючих досліджень щодо застосування моделей машинного навчання для прогнозування міцності на стиск портландцементу, існує нагальна потреба в адаптації моделей машинного навчання, зокрема для геополімерів. Моделі машинного навчання, розроблені для прогнозування міцності на стиск портландцементу, не можуть бути безпосередньо використані для прогнозування міцності геополімерів, оскільки сировина, склад і механізм набуття міцності геополімерів відрізняються від портландцементу. Саме тому важливо використовувати алгоритми, сумісні з параметрами геополімерів, а не з вхідними параметрами бетонів. Відсутність великих наборів даних у літературі також є перешкодою для отримання моделей з найвищою продуктивністю. При огляді доступної літератури було виявлено, що всі раніше опубліковані моделі машинного навчання використовували невеликі набори даних (розмір < 100 зразків) для геополімерів, на відміну від алгоритмів, що використовуються для зразків бетону (розмір ~ 1000).

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1.6. Нуклеація для підвищення міцності на стиск геополімерів на основі метаксаоліну

Засівання (засівання нуклеації) – це метод, який використовується в процесі кристалізації для контролю розміру та/або форми кристалів. Кристали-засівачі – це невеликі шматочки монокристалів або полікристалічних матеріалів, які діють як ядра, з яких вирощуються великі кристали, як правило, того самого матеріалу[48]. Концепція засіву нещодавно була застосована в науці про лужноактивовані матеріали та геополімери для покращення механічних властивостей та мікроструктури продукту реакції. Наночастинки (такі як нанокремнезем, наноалюміній та наноцирконій) та різні типи цеолітів були випробувані як засів у геополімерах.

Ріс [49] використовував наноалюміній з великою поверхнею в гідроксиді натрію, активованому попелом золи. Він вияв, що додавання невеликої кількості наноалюмінію до системи, активованої лугом (0,1 г в 80 г пасти), може прискорити хімічні реакції. Було виявлено, що гель утворився на 42 години раніше, ніж у зразках без насіння. Фаір [50] вивчав вплив додавання наноцирконію до активованої лугом попелу золи. Вони дійшли висновку, що додавання 3% наноцирконію може збільшити міцність на стиск отриманої системи на 30% через 7 днів. Однак додавання 5% або більше наноцирконію мало шкідливий фізичний ефект додаткового наповнювача на 3D-мережу отриманої системи.

Цеоліт визначається як кристалічний алюмосилікат з великою поверхнею, що обумовлено молекулярними порами (0,25–1 нм) в системі [51], [52]. Вони мають атомне співвідношення два для металу до кисню і можуть бути знайдені в природі або виготовлені синтетично (в основному в гідротермальних умовах) [24]. Наразі з понад 230 загальних структур цеолітів існує більше 60 природних цеолітів, як повідомляє Міжнародна асоціація цеолітів.[53]. Лінде тип А (LTA, цеоліт типу А, Si/Al~1), Лінде тип X (фаужазит-X, Si/Al~1,18-1,5), Лінде тип

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Y(фаужазит-Y, Si/Al~1,5-3) та морденіт (Si/Al≥5) є одними з найпоширеніших цеолітів [54–60]. Дані цеоліти мають різний склад, що призводить до утворення різних мережових структур. На рисунку 1.12 представлено послідовне формування цеолітових структур. Тетраедри (Si, Al)O₄ конденсуються в кільця, утворюючи октаедр, який називається «содаліт» або «β-клітка» і є вторинною будівельною одиницею, що знаходиться в різних структурах цеолітів, таких як содаліт (SOD), LTA та фаужазит (FAU) [61].

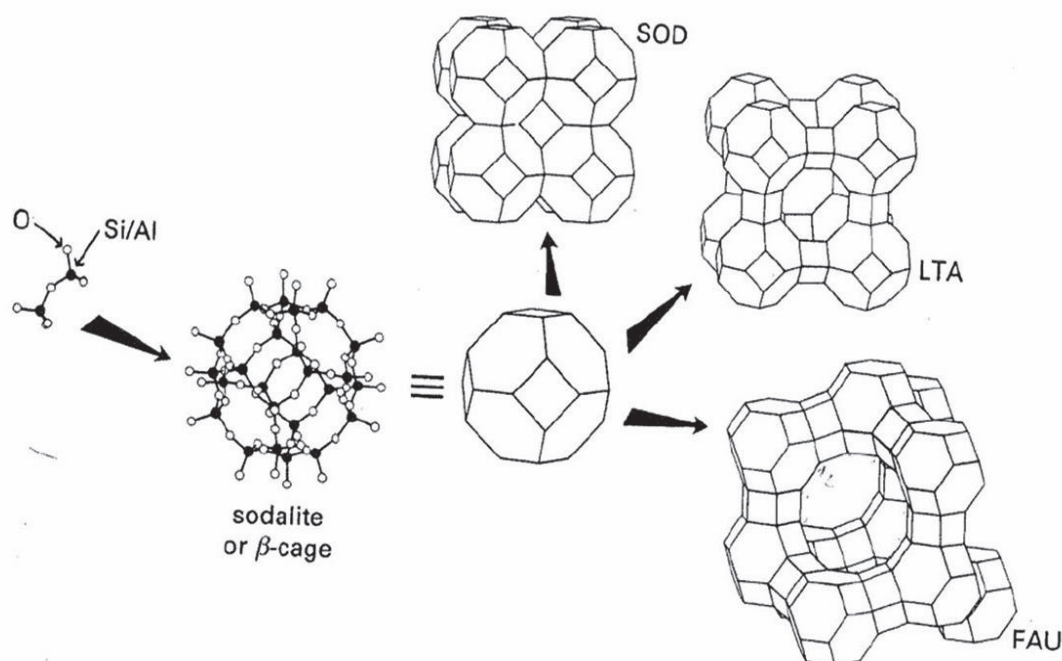


Рисунок 1.12 – Структури цеолітів за Ньюсемом [61]. Содаліт-клітка зустрічається в різних цеолітах, таких як SOD, LTA і FAU.

Цеоліти синтезуються шляхом гідротермальної кристалізації гелю з рідкою та твердою фазою. Аморфні реагенти, що містять кремнезем та оксид алюмінію, змішуються з джерелом катіонів у високо лужному середовищі за температури вище 60 °C і нижче 200 °C з автогенним тиском (низький тиск, < 20 бар). Протягом перших кількох годин після підвищення температури до температури синтезу реагенти залишаються аморфними. Після цього етапу (індукційного періоду) утворюються кристалічні цеоліти, і, нарешті, вся аморфна структура перетворюється на кристалічний цеоліт, який потім відокремлюють

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

фільтруванням, промиванням і сушінням. Цей синтез може тривати від кількох годин до кількох днів [52,62,63]. На рисунку 1.13 схематично зображено гідротермальний синтез цеолітів [62].

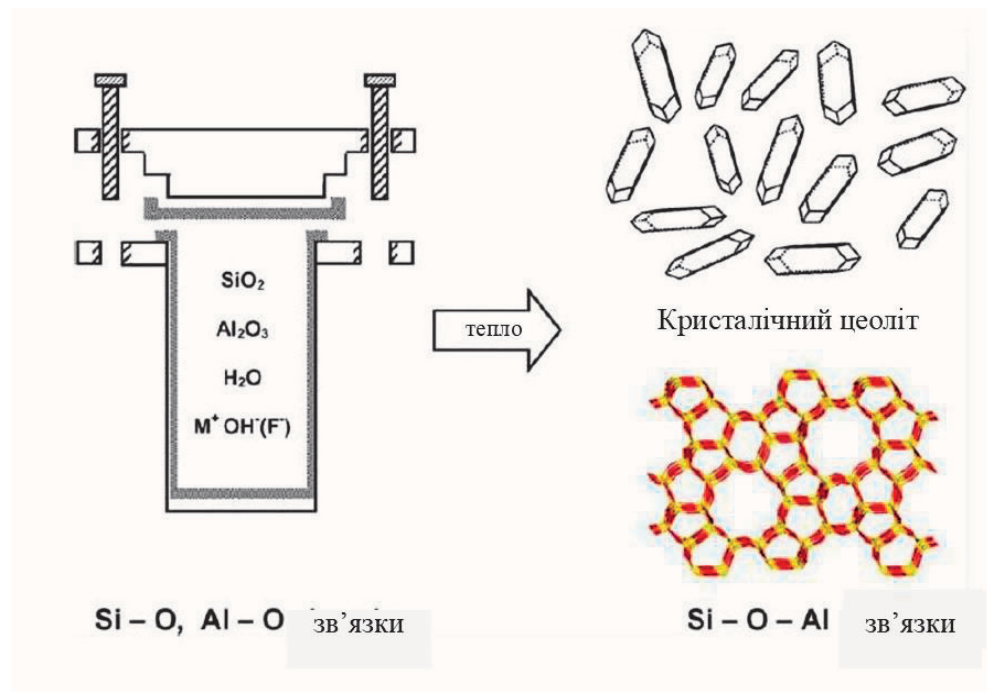


Рисунок 1.13 – Гідротермальний синтез цеоліту. Зв'язки Si-O та Al-O перетворюються на кристалічні зв'язки Si-O-Al за допомогою водного мінералізуючого середовища (OH^- та/або F^-) [62].

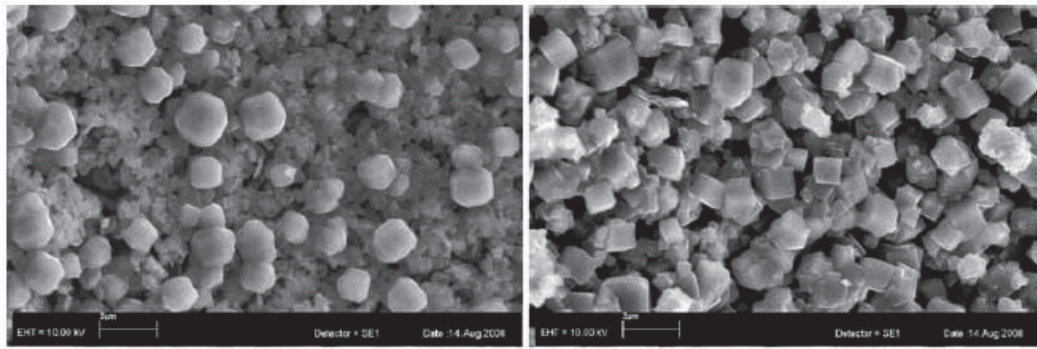
Геополімери можна розглядати як «аморфні нанокристалічні цеоліти». Основні відмінності між геополімерами та цеолітами полягають у вихідних матеріалах та процесі їх виробництва [64,65]. Геополімери зазвичай використовують молярні співвідношення $H_2O/SiO_2=2-10$ та $OH^-/SiO_2=0,1-0,5$ за температури 20–110 °С та атмосферному тиску. З іншого боку, цеоліти зазвичай готують з молярними співвідношеннями $H_2O/SiO_2=10-100$ та $OH^-/SiO_2=2-20$ при відносно вищій температурі (60–200 °С) під автогенним тиском [60,66,67].

Через схожість між цеолітами та геополімерами, вивчення цеолітів допомагає зрозуміти структуру геополімерів. Цеоліти були виявлені як

кристалічні продукти реакції геополімерів. Жанг[68] вивчав утворення кристалічної фази в геополімерах на основі метакаоліну, активованих гідроксидом натрію та силікатом натрію як лужним активатором. Вони припустили, що використання силікату натрію та гідроксиду натрію разом пригнічувало ріст кристалів цеоліту в геополімеризації завдяки шаблонному ефекту силікату натрію. Таким чином, утворення кристалічної фази спостерігалось тільки в геополімерах, активованих гідроксидом натрію як лужним активатором. Вони використовували метакаолін високої чистоти як попередник, а зразки витримували при 40 °С протягом 10 днів. Молярне співвідношення Si/Al було однаковим у всіх зразках, а молярність гідроксиду натрію варіювалася від шести до дев'яти (показано як зразки S2 до S4 на рисунку 1.14, відповідно). Мікрографії вторинних електронів, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM), показали наявність кубічних кристалів цеоліту типу А. Більш високий ступінь кристалічності спостерігався у зразку S3 (який мав вищу молярність NaOH) порівняно з S2. Крім того, збільшення молярності лужного активатора призвело до зменшення розміру цеолітів (~21 нм) у S4 порівняно з S2, як показано на рисунку 1.14.

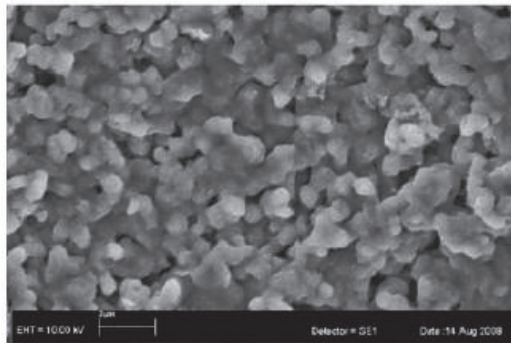
Озер і Соєр-Узун [69] досліджували мікроструктуру ГП на основі МК і виявили, що зразки з гідроксидом натрію як лужним активатором мали кубічну кристалічну структуру типу цеоліту А та/або содаліту (рисунку 1.15). Це також було підтверджено аналізом кристалічної структури методом XRD. Було висловлено припущення, що ці зразки були крихкими і слабкими через їх високу кристалічну природу.

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



(a) S2

(b) S3



(c) S4

Рисунок 1.14 – Знімки SEM внутрішніх поверхонь пор при різному вмісті NaOH [68]. Si/Al =1, молярне співвідношення Si/Na становило 4/3, 4/4, 4/6 у (S2), (S3) та (S4) відповідно.

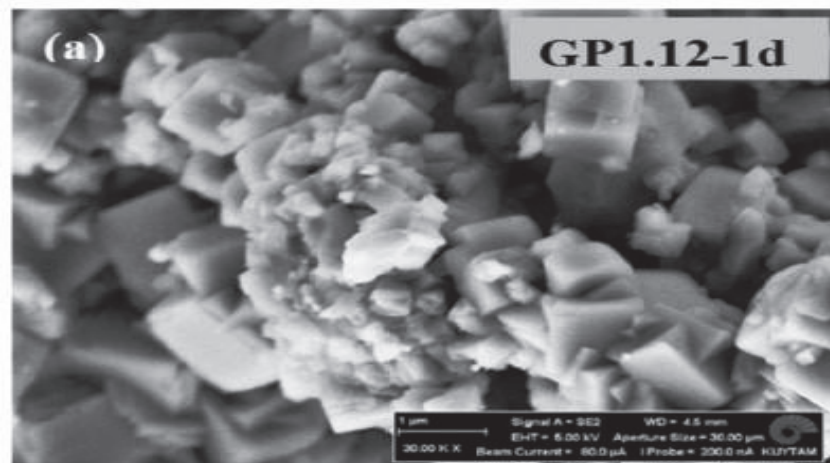


Рисунок 1.15 – Si/Al=1,12, витримано протягом 1 доби при 60 °C і протягом 3 тижнів при 25 °C [69].

Цеоліти потенційно можуть використовуватися як зародкові(кристалічні) агенти для геополімерів, і вважається, що використання цеолітових зародків може поліпшити механічні та мікроструктурні властивості геополімерів на

основі метакаоліну [24,70]. Збільшення міцності на стиск геополімерів на основі метакаоліну при одночасному поліпшенні мікроструктури може дозволити дослідникам максимально використати властивості геополімерів [71]. На основі поточних досліджень, докази щодо етапу зародження в геополімерах є недостатніми. В літературі існує обмежена кількість відкриттів щодо використання цеолітів як зовнішніх зароджувальних агентів в геополімерах. Концентрація цеолітів, що використовуються як зародки, методи додавання цеолітів до системи геополімерів та виробництво зароджених геополімерів при кімнатній температурі є прикладами недосліджених областей.

Сарбапаллі [70] досліджував кристалізовані геополімери на основі метакаоліну, активовані гідроксидом натрію. Було вивчено вплив нанокремнезему та синтетичного цеоліту типу X (5% від маси метакаоліну). Зразки були вилучені з форми через 1 день і зберігалися за температури 22°C. Потім було проведено вимірювання міцності на стиск і порівняно з не кристалічним (контрольним) зразком. Використання нанокремнезему збільшило міцність на стиск у чотири рази через 1 день, а цеоліт типу X подвоїв міцність за цей час. Через 7 днів зразки з нанокремнеземом продемонстрували ~33% збільшення міцності на стиск, проте зразки з цеолітом типу X продемонстрували лише незначне збільшення (~5%) міцності на стиск порівняно з контрольним зразком. Обидва зразки з кристалами мали значно вищу міцність на стиск (~66%), досягаючи ~10 МПа у віці 28 днів, однак міцність зразків з кристалами цеоліту типу X була дещо вищою. Через 56 днів зразки, оброблені нанокремнеземом, продемонстрували підвищення міцності приблизно на 50 % порівняно з контрольним зразком, проте зразки, оброблені цеолітом типу X, мали таку саму міцність, як і контрольний зразок, і продемонстрували зниження міцності з 28 до 56 днів. Аналіз XRD зразків на 28, 56 і 70 день показав, що кристалічний ріст обох зразків з додаванням відбувався на 56 і 70 день, тоді як контрольні зразки демонстрували утворення кристалів цеоліту, починаючи з 28 дня. Таким чином, сповільнюючий ефект для кристалічного росту був

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						32
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

спостережений на обох зразках з додаванням. Додавання нанокремнезему призвело до збільшення частки цеоліту типу X порівняно з цеолітом типу А, що було помітно на 56-й та 70-й день. Це могло бути причиною вищої міцності на стиск зразків з нанокремнеземом, а зниження міцності зразків з цеолітом типу X, як припускається, було пов'язане з вищою часткою цеоліту типу А порівняно з цеолітом типу X.

Пернечеле [24] досліджував вплив кристалізування на геополімери на основі метакаоліну. Кристали додавали безпосередньо до порошку метакаоліну, перемішували вручну протягом 30 секунд, а геополімери затверджували за температури 45 °С і відносній вологості 100 %. Додавання 2% за масою наноалюмінію до геополімерів на основі метакаоліну підтвердило ріст кристалів фаужазиту-Х (цеоліт типу X) і LTA (цеоліт типу А) з 3-го до 7-го дня, як показано на рисунку 1.16.

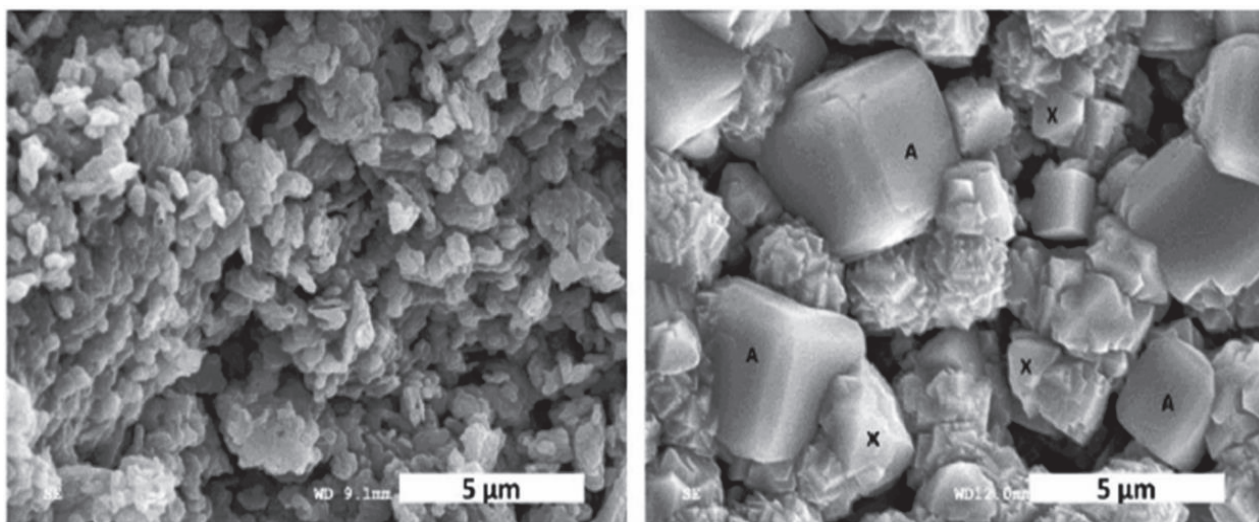


Рисунок 1.16 – Зображення SEM поверхні геополімеру на основі метакаоліну (Si/Al=1) з додаванням 2% оксиду алюмінію, затверділого при 45°C: «ліворуч» 3 дні та «праворуч» 7 днів. А: цеоліт типу А; Х: цеоліт типу X [24].

Зразки, засіяні наноалюмінієм, не мали збільшення міцності на стиск у порівнянні із зразками, не засіяними насінням, на 3-й і 7-й день. Однак вплив трьох комерційних цеолітів (морденіту, натрієвого фауджазиту та водневого фауджазиту) на геополімери на основі метакаоліну показав, що 2% водневого

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						33
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

фауджазиту та натрієвого фауджазиту, доданих до зразків, могли збільшити міцність через 7 днів на 72% (досягаючи 10 МПа), тоді як для 2% морденіту це збільшення становило 55% (досягаючи 9 МПа).

1.7. Висновки

Розробка екологічно чистих бетонних матеріалів з характеристиками, рівними або кращими, ніж у типового портландцементу, є необхідною для сталого розвитку будівельної галузі. Використання екологічних альтернативних в'язучих, таких як геополімери, здається перспективним підходом для досягнення цієї мети. Міцність на стиск є важливим показником характеристик бетону, тому геополімери повинні мати хороші показники в цій області. На основі представленої літератури можна передбачити, що геополімери на основі метакаоліну мають потенціал. Однак слід враховувати, що не всі склади геополімерів демонструють хороші характеристики в різних сферах застосування. Тому важливо адаптувати склад, використовуючи різні типи метакаоліну, щоб отримати геополімери з хорошими характеристиками, надати моделі прогнозування для оцінки міцності розроблених геополімерів перед їх виробництвом і випробуванням, а також поліпшити міцність геополімерів.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						34
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Матеріали, використані в експериментах цього дослідження, та їх постачальники наведені в таблиці 2.1. Для виробництва геополімерів на основі метакаоліну було використано два різних сорти метакаоліну. Whitemud (WM), як МК середньої якості та Metamax (MMax) було, як МК високої якості МК. Кальцинування обох метакаолінів було виконано постачальниками. Хімічний склад метакаоліну, визначений за допомогою рентгенівської флуоресценції (XRF), вказаний у таблиці 2.2. Аналіз XRF був проведений в Краківському технічному університеті. Для виробництва лужних активаторів були використані гранули гідроксиду натрію, розчин силікату натрію та дистильована вода. Для виробництва лужних активаторів використовували гранули гідроксиду натрію, розчин силікату натрію та дистильовану воду.

Таблиця 2.1 – Перелік матеріалів та їх постачальників

Матеріали	Постачальник
Whitemud (WM)	Whitemud Resources, Канада
Metamax (MMax)	BASF Kaolin, США
Гранули гідроксиду натрію	Fisher Scientific, Канада
Розчин силікату натрію ($Na_2O = 10.6\%$, $SiO_2 = 26.5\%$, $H_2O = 62.9\%$)	Sigma-Aldrich, Канада

Таблиця 2.2 – Хімічний склад метакаоліну, визначений методом рентгенофлуоресцентного аналізу.

Композиція	WM	MMax
1	2	3
SiO_2	63,80	51,72
Al_2O_3	30,25	44,29
Fe_2O_3	1,15	0,38

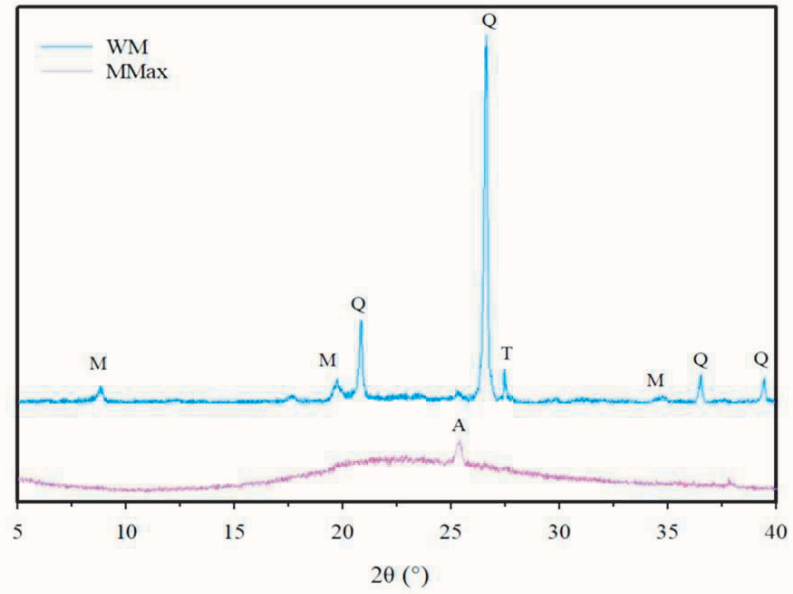
Продовження таблиці 2.2

1	2	3
<i>CaO</i>	0,34	0,03
<i>MgO</i>	0,51	0,17
<i>SO₃</i>	<0,3	<0,3
<i>Na₂O</i>	0,15	0,19
<i>K₂O</i>	1,8	0,1
<i>TiO₂</i>	0,66	1,7
Втрата при спалюванні	2,14	1,56

На рисунку 2.1 показано мінералогічний аналіз WM і MMax, визначений за допомогою XRD.

Зразки порошку WM і MMax були проаналізовані в режимі Брегга-Брентано ($\theta-2\theta$) за допомогою Multiflex з джерелом $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$). Випробування проводилося в діапазоні сканування від 5 до $70^\circ 2\theta$ при 40 кВ і 40 мА , з кроком $0,02^\circ$ і швидкістю сканування $2^\circ/\text{хв}$. Результати показали, що кристалічними фазами в WM були кварц, мусковіт і титаніт. MMax містив лише сліди анатазу (TiO_2), як показано на рисунку 2.1. Пік каолініту не був виявлений в XRD-діаграмах WM і MMax. Це свідчить про те, що процес прожарювання каолінових глинистих мінералів був завершений.

Для визначення складу геополімеру на основі метакаоліну чистота МК була оцінена на основі вмісту Al_2O_3 , визначеного за допомогою XRF [58,72]. WM також показав сліди Al_2O_3 , що містять домішки (мусковіту) у структурі XRD. Таким чином, було оцінено, що його чистота становить близько 60% . Однак MMax не містив таких домішок. Тому було припущено, що весь Al_2O_3 містився у фракції метакаоліну, і його чистота була оцінена на рівні 96% . WM мав сіруватий колір через велику кількість домішок кварцу. Однак MMax був набагато яскравішим і майже чисто білим. Це вплинуло на колір виготовлених полімерів, як показано на рисунку 2.2.



A: анатаз, M: мусковіт, Q: кварц, T: титаніт.

Рисунок 2.1 – Дифрактограми WM (синій) і MMax (фіолетовий).

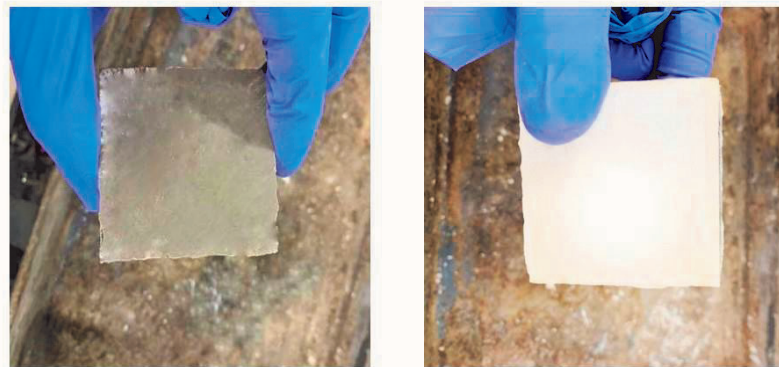


Рисунок 2.2 – Зразки геополімерів на основі МК, виготовлені з (ліворуч) WM і (праворуч) MMax.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP 0825.00.000 ПЗ

Арк.

37

2.2. Склад геополімерів на основі метакаоліну та процес підготовки зразків

Спочатку було розроблено попередній план на основі літературних джерел. Було обрано три молярні співвідношення Si/Al: 1,0; 1,35 та 1,50 для дослідження міцності на стиск геополімера на основі метакаоліну з використанням WM як прекурсора. Зразки з Si/Al=1,0 мали тільки NaOH як лужний активатор, а силікат натрію використовувався для досягнення більш високих співвідношень Si/Al (1,35 і 1,50). До гранул гідроксиду натрію додавали додаткову воду для досягнення $H_2O/Na_2O=12$, що забезпечувало належну працездатність геополімеру. Таким чином, склад для попереднього випробування геополімеру на основі метакаоліну з використанням WM як прекурсора був $Na_2O - Al_2O_3 - (2,0, 2,7, 3,0) SiO_2 - 12H_2O$, скорочено 1-1-(2,0, 2,7, 3,0)-12.

Після аналізу результатів випробувань на міцність на стиск цих попередніх зразків було обрано дев'ять різних складів, наведених у таблиці 2.3, для приготування остаточних геополімерів. Для приготування цих геополімерів було використано як WM, так і MMax. Таким чином, було виготовлено загалом 18 геополімерів.

Таблиця 2.3 – Остаточний склад геополімерів

№	Склад геополімерів
1	(0.9) Na_2O . (1.0) Al_2O_3 . (2.6) SiO_2 . (12.0) H_2O
2	(1.0) Na_2O . (1.0) Al_2O_3 . (2.6) SiO_2 . (12.0) H_2O
3	(1.1) Na_2O . (1.0) Al_2O_3 . (2.6) SiO_2 . (12.0) H_2O
4	(0.9) Na_2O . (1.0) Al_2O_3 . (2.8) SiO_2 . (12.0) H_2O
5	(1.0) Na_2O . (1.0) Al_2O_3 . (2.8) SiO_2 . (12.0) H_2O
6	(1.1) Na_2O . (1.0) Al_2O_3 . (2.8) SiO_2 . (12.0) H_2O
7	(0.9) Na_2O . (1.0) Al_2O_3 . (3.0) SiO_2 . (12.0) H_2O
8	(1.0) Na_2O . (1.0) Al_2O_3 . (3.0) SiO_2 . (12.0) H_2O
9	(1.1) Na_2O . (1.0) Al_2O_3 . (3.0) SiO_2 . (12.0) H_2O

Розчин гідроксиду натрію спочатку готували шляхом змішування гранул гідроксиду натрію в дистильованій воді за допомогою змішувача Cole-Parmer при швидкості 1500 об/хв протягом двох годин, що вважалося достатнім для охолодження розчину гідроксиду до кімнатної температури. Якщо розчин силікату натрію був необхідний на основі складу геополімеру, його додавали окремо під час змішування. Активуючі розчини (гідроксид натрію та силікат натрію) додавали окремо до необхідної кількості метакаоліну одночасно і змішували протягом 3 хвилин на високій швидкості (≈ 220 об/хв, що наближається до 285 об/хв, як рекомендовано ASTM C305 для цементної пасти [73]). Потім свіжі геополімери заливали у стандартні бронзові форми розміром 50 мм \times 50 мм \times 50 мм у два етапи. Потім геополімери утрамбовували 32 рази на кожному етапі, як це передбачено стандартом ASTM C109 для цементних розчинів [74]. Для забезпечення належного ущільнення та видалення повітряних бульбашок форми потім вібрували за допомогою вібраційного столу, розташованого в лабораторії, протягом однієї хвилини. Додаткова вібрація не рекомендувалася, оскільки це могло призвести до витікання (відділення води від пасти). Через п'ять хвилин після початкового змішування форми накрили гумовим листом, щоб уникнути випаровування води, і залишили при кімнатній температурі. Через 24 години зразки були вилучені з форм і поміщені в герметичні поліетиленові пакети при кімнатній температурі до досягнення очікуваного віку для випробування на міцність на стиск. Попередні зразки геополімерів були випробувані через 1, 7 та 28 днів, а остаточні склади геополімерів були випробувані через 1 та 7 днів.

2.3. Склад геополімерів на основі метакаоліну з додаванням гранул цеоліту та процес підготовки зразків

ММах використовувався для виробництва геополімерів на основі метакаоліну. Хімічний склад ММах, визначений за допомогою XRF, наведено в

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						39
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

таблиці 2.2. ММах як чисте джерело метакаоліну було обрано для дослідження впливу засіву без домішок у попередньому зразку. Для засіву використовували три різні типи синтетичного цеоліту від Alfa Aesar. До них входили водневий фаужазит (H-FAU) типу Y (Si/Al=2,5, Na/Al=0,21), натрієвий фаужазит (Na-FAU) типу Y (Si/Al=2,5, Na/Al=0,96) та морденіт (MOR. Si/Al=6,5, Na/Al=0,92). Розмір частинок, визначений за допомогою лазерної дифракції (Beckman Coulter LS 13 320), показав середній розмір (d50) 1,51 мкм для H-FAU, 1,35 мкм для Na-FAU і 1,16 мкм для MOR. Середній розмір частинок для ММах становив 1,30 мкм, як визначено постачальником. Для приготування лужного активатора використовували гранули гідроксиду натрію та дистильовану воду. Склад геополімерів на основі метакаоліну був таким: $Na_2O - Al_2O_3 - 2 SiO_2 - 12H_2O$. Гранули цеоліту (H-FAU, Na-FAU, MOR) додавали в кількості 1 % і 3 % (від ваги ММах). Цеоліти використовували в сухому вигляді, змішували з прекурсором метакаоліну і обробляли ультразвуком в лужному активаторі.

Геополімери на основі метакаоліну готували таким самим чином, як зазначено в розділі 2.2. Гідроксид натрію був єдиним активатором, який використовували в цьому розділі, оскільки попередні дослідження показали, що використання силікату натрію пригнічує ріст кристалів у геополімерах на основі метакаоліну[47]. Гранули цеоліту використовували для виробництва геополімерів двома різними способами. Його сухим способом змішували з порошком метакаоліну або додавали до лужного розчину. Для сухого змішування гранули додавали до порошку МК і змішували протягом однієї хвилини за допомогою міксеру на низькій швидкості (60 об/хв) перед приготуванням геополімерів. Гранули, які додавали до лужного розчину, обробляли ультразвуком протягом 10 хвилин за допомогою ультразвукового пристрою Fisher СРХН для кращого диспергування.

Всі зразки випробовувалися на міцність на стиск у віці 1 день і 7 днів. Геополімери з вищою міцністю на стиск також були відібрані і випробувані у віці 28 днів і 56 днів. Щоб визначити текучість геополімерів на основі

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

метакаоліну, було проведено випробування на текучість свіжої суміші геополімерів відповідно до ASTM C1437 [75].

Геополімери на основі метакаоліну з більш високою міцністю на стиск були відібрані для аналізу XRD і SEM на 7-й і 56-й день, щоб вивчити мікроструктуру цих зразків у порівнянні з геополімерами на основі метакаоліну без додавання гранул цеоліту. Фрагменти зразків після випробування на міцність на стиск поміщали в ізопропанол (~100 мл на куб 1 см³) на п'ять-сім днів, щоб зупинити реакцію геополімеризації, а потім поміщені у вакуумний ексікатор для видалення ізопропанолу перед мікроструктурним аналізом. Цей метод (обмін розчинником) був запропонований для видалення води з пор, не змінюючи структуру та не завдаючи шкоди [76-78]. XRD проводили на зразках геополімерів таким самим чином, як зазначено в розділі. SEM проводили за допомогою мікроскопа FEI Quanta FEG 150. Зображення SEM отримували в умовах високого вакууму (тиск нижче 10e-2 Па) при прискорювальному потенціалі 5 кВ і 7,5кВ.

2.4. Методика структурного аналізу

Основним методом мікроструктурного аналізу зразків геополімеру на основі метакаоліну був SEM та XRD. Дослідження проводилися з метою визначення морфології гелю геополімеру, наявності частинок метакаоліну з якими не відбулася реакція, пористості, елементного складу та ідентифікації кристалічних фаз залежно від рецептури і фази затвердіння.

Під час аналізу SEM використовує сфокусований пучок електронів, який сканує поверхню підготовленого зразка. Взаємодія цього пучка з атомами матеріалу зразка викликає емісію двох типів сигналів:

- Вторинні електрони (SE): Дають інформацію про рельєф поверхні з високою роздільною здатністю, формуючи мікрофотографії.

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						41
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- Зворотно розсіяні електрони (BSE): Це електрони, які «відбилися» від зразка. Области, що містять важчі елементи (наприклад, Ca, K, Na), виглядають світлішими, а області з легшими елементами (наприклад, Al, Si, O) – темнішими. Це дозволяє розрізняти різні фази (наприклад, незреагований МК від геополімерного гелю).

Даний метод аналізу дозволяє визначити наскільки однорідними є геополімери, адже успішний зразок має виглядати як відносно щільний, монолітний матеріал. Візуалізація частинок метакаоліну, які не розчинилися та не вступили в реакцію дозволяє оцінити ефективність активаційного розчину, а можливість визначити наявність пор, мікротріщин, пустот та виміряти їхній розмір надає можливість спрогнозувати міцність на стиск геополімерів.

Метод рентгенівської дифракції (XRD) є незамінним для проведення фазового аналізу зразків, що дозволяє розрізнити кристалічні та аморфні компоненти у структурі геополімеру. XRD надає чіткі дифракційні піки від усіх кристалічних мінералів, що присутні у зразку. Це дозволяє визначити прекурсор який не вступив в реакцію, а також ідентифікувати піки, що належать вихідним мінералам метакаоліну. Зменшення інтенсивності цих піків порівняно з вихідним МК служить непрямим індикатором ступеня реакції. Даний метод аналізу дозволяє виявити побічні продукти лужної активації такі, як цеоліти чи інші кристалічні силікати, що можуть утворюватися залежно від умов затвердіння та співвідношень компонентів.

Використовуючи кількісний фазовий аналіз можна оцінити масовий відсотковий вміст кожної кристалічної фази, а також визначити параметри елементарної комірки та розмір кристалітів, що є важливим для розуміння термодинамічної стабільності.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						42
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ МІЦНОСТІ НА СТИСК ГЕОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МЕТАКАОЛІНУ

3.1. Міцність на стиск

Випробування на міцність на стиск проводилося за допомогою випробувальної машини Ріле на основі стандарту ASTM C109 на зразках геополімерів на основі метаклаоліну. Для кожного складу суміші було виготовлено три зразки, і для відображення значення було зафіксовано середнє значення.

Результати вимірювання міцності на стиск геополімерів на основі метаклаоліну, виготовлених з WM для попереднього випробування зі складом «1,0 – 1,0 – (2,0, 2,7, 3,0) – 12,0» через 1, 7 і 28 днів, представлені на рисунку 3.1. Стандартне відхилення зразків показано у вигляді смуг похибки на рисунку. Як і очікувалося, додавання розчину силікату натрію мало значний вплив на підвищення міцності на стиск геополімерів завдяки утворенню більшої кількості зв'язків Si-O-Si. Геополімери з найвищим співвідношенням Si/Al мали найвищі значення міцності на стиск у віці 1 день та 7 днів. Однак, геополімери з Si/Al= 1,35 ($SiO_2 / Al_2O_3=2,7$) і 1,50 ($SiO_2 / Al_2O_3=3,0$) досягли подібної міцності на стиск ~56 МПа у віці 28 днів. Ці два геополімери, що містили як гідроксид натрію, так і силікат натрію, мали вищий рівень нарощування міцності, як показано на рисунку 3.1. Це відповідає раніше опублікованим даним, які свідчать, що геополімери, виготовлені з розчинами гідроксиду натрію та силікату натрію, досягають приблизно 70% своєї кінцевої міцності у віці 7 днів [9].

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						43
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

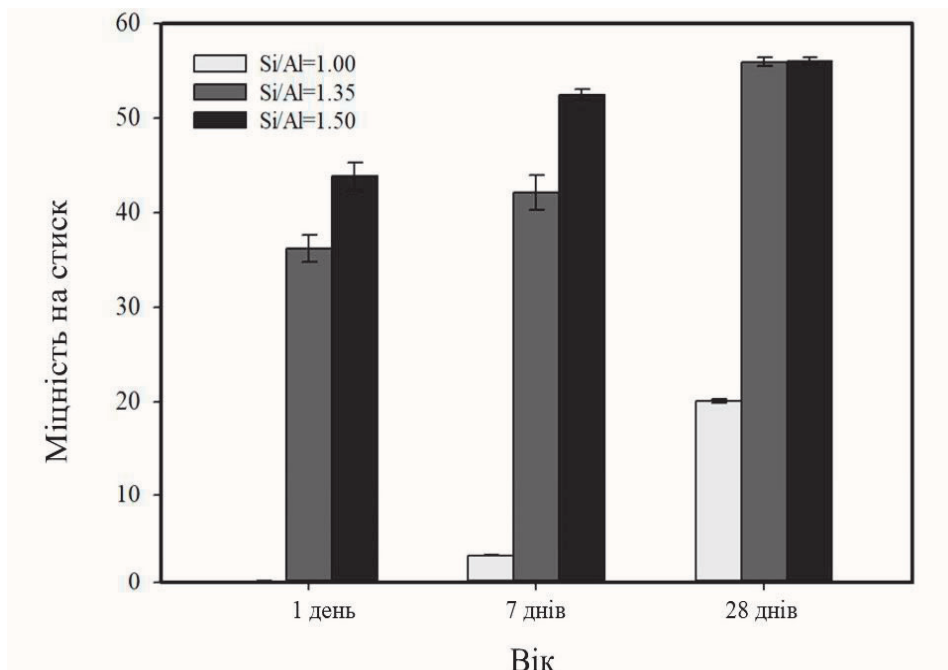


Рисунок 3.1 – Попередні результати випробувань на міцність на стиск для геополімерів на основі WM. $H_2O / Na_2O = 12$, $Na_2O / Al_2O_3 = 1$

Результати випробувань на міцність на стиск кінцевих зразків геополімерів на основі метакаоліну, виготовлених з WM і MMAx (табл.2.3), представлені на рисунках 3.2 і 3.3 відповідно.

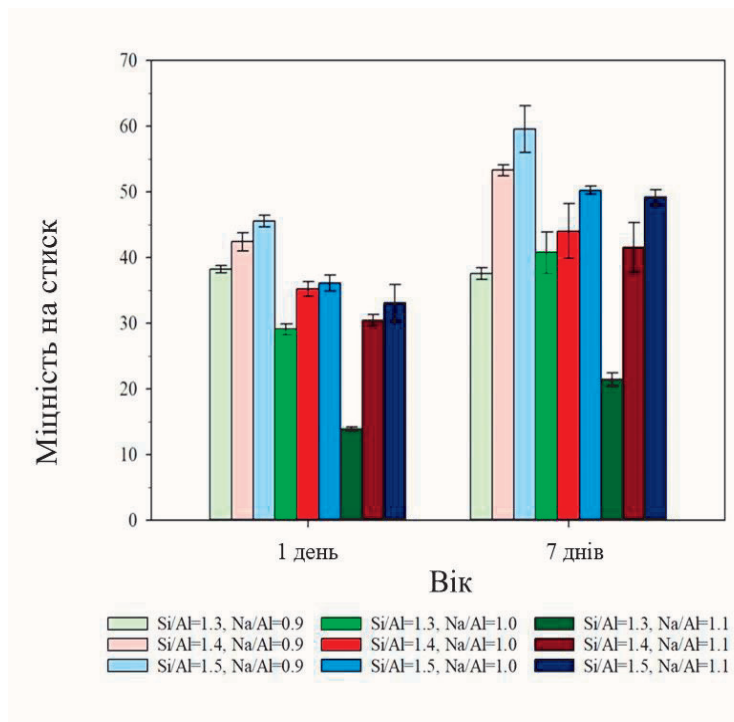


Рисунок 3.2 – Міцність на стиск геополімерів на основі метакаоліну з WM. $H_2O / Na_2O = 12$

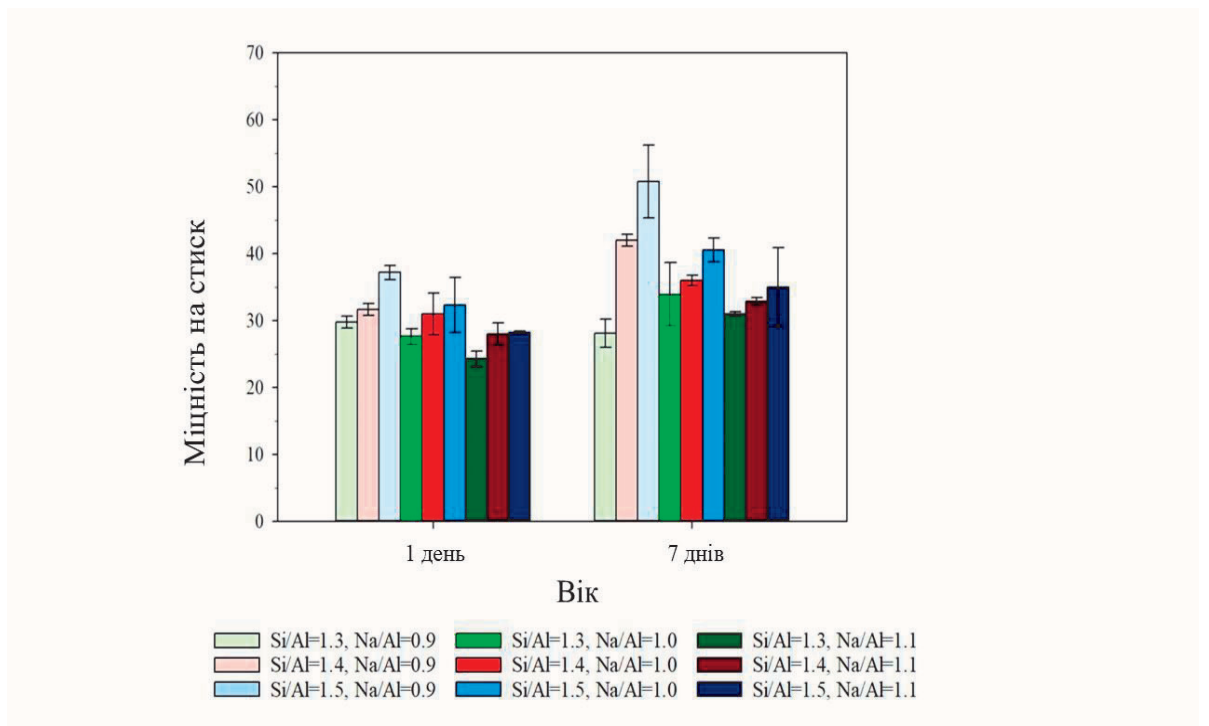


Рисунок 3.3 – Міцність на стиск геополімерів на основі метакаоліну з MMAx. $H_2O / Na_2O = 12$

Обидві серії геополімерів на основі метакаоліну (виготовлені з WM і MMAx) демонстрували подібну тенденцію до збільшення міцності з часом. Збільшення молярного співвідношення Si/Al з 1,3 до 1,5 мало прямий вплив на збільшення міцності зразків на стиск, що відповідає висновкам, наведеним у літературі [8,10,31,37]. Незначне зниження міцності на стиск зразків геополімерів зі складом «0,9 – 1,0 – 2,6 – 12,0» спостерігалось на 7-й день порівняно з 1-м днем. Даний ефект спостерігався у геополімерах виготовлених як з WM, так і з MMAx, що могло бути спричинено вицвітанням у цих зразках. Вицвітання відбувається через вимивання вільних лугів у пористій структурі геополімерів при контакті з водою. Потім луги вступають у реакцію з CO_2 у повітрі і утворюють кристали лужних солей на поверхні геополімерів [79]. Склад геополімерів та умови затвердіння/впливу навколишнього середовища впливають на ефлоресценцію. Збільшення розчинного силікату, що пов'язано з вищими співвідношеннями Si/Al в системі геополімерів (Si/Al~1,5), призводить

до зменшення проникності та пористості, тим самим забезпечуючи щільну матрицю для геополімерів, що зменшує утворення ефлоресценції [79–81]. Затвердіння геополімерів при високих температурах також рекомендується для зменшення утворення висолів [80,82]. На рисунку 3.4 показано вицвітання на зразках геополімерів зі складом «0,9 – 1,0 – 2,6 – 12,0» у віці 7 днів. Зразки геополімерів з вищими співвідношеннями Si/Al не зазнали вицвітання, як показано на рисунку 3.5.



Рисунок 3.4 – Геополімери на основі метакаоліну зі складом «0,9-1,0-2,6-12», виготовлені за допомогою(вгорі) MMax і (внизу) WM, через 7 днів.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

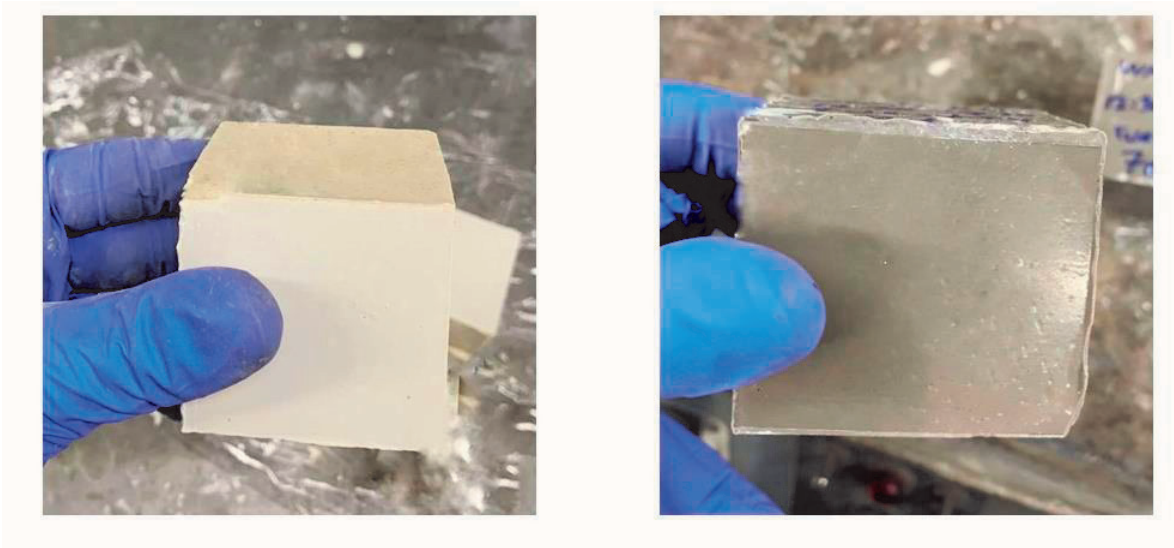


Рисунок 3.5 – Геополімери на основі метакаоліну зі складом (ліворуч) «1,0-1,0-3,0-12», виготовлені за допомогою ММах, та (праворуч) «1,0-1,0-2,8-12», виготовлені за допомогою WM, через 7 днів.

Результати випробувань на міцність на стиск, наведені на рисунку 3.2 та рисунку 3.3, також показали, що збільшення Na/Al (при постійному співвідношенні $H_2O / Na_2O = 12$) загалом знижує міцність на стиск геополімерів. Це може бути пов'язано з вищим співвідношенням води до реакційно здатної твердої речовини (W/RS) у геополімерах з вищим співвідношенням Na/Al. Реакційноздатну тверду речовину розраховували на основі загальної кількості твердих речовин у лужному активаторі та фактичної фракції метакаоліну як прекурсора.

На основі результатів випробувань на міцність на стиск, наведених на рисунку 3.2 та рисунку 3.3, можна зробити висновок, що геополімери, виготовлені з WM, загалом мали вищу міцність на стиск порівняно з геополімерами, виготовленими з ММах. Можливою причиною цього спостереження може бути наповнювальний ефект кварцу в геополімерах, виготовлених з WM, оскільки кварц відіграє роль бар'єру, що зупиняє ріст тріщин у системі геополімерів [38]. Крім того, слід зазначити, що оскільки WM не був чистим джерелом метакаоліну і не був однорідним, будь-які відхилення в фактичному вмісті МК у WM могли змінити склад геополімерів, а отже, їх

міцність на стиск. Інші параметри, такі як різні розміри частинок або процеси кальцинування WM і MMax, також могли впливати на орієнтацію/положення атомів у мікроструктурі метакаоліну і здатність атомів кремнію та алюмінію реагувати в системі геополімерів [19-21,79,83,84].

3.2. Статистичний аналіз

Для перевірки статистичної значущості даних про міцність на стиск було проведено двофакторний аналіз дисперсії (ANOVA) з повторенням для міцності на стиск геополімерів на основі метакаоліну (дані на рис. 3.2 та рис. 3.3). Метою було дослідити залежність від віку зразка та типу метакаоліну або складу геополімеру (Si/Al, Na/Al). Тому було проведено три набори ANOVA, як підсумовано нижче.

ANOVA №1 Тип метакаоліну і його вік:

У першому ANOVA було розглянуто три набори гіпотез, перелічених нижче:

- Г01: Значення всіх груп з WM і MMax є рівними.
- Г11: Значення груп з WM і MMax є різними.
- Г02: Значення всіх груп у віці 1 день та 7 днів є рівними.
- Г12: Значення груп у віці 1 день та 7 днів різні.
- Г03: Немає взаємодії між типом МК і віком зразків щодо міцності на

стиск

- Г13: Існує взаємодія між типом МК і віком зразків щодо міцності на стиск
- ANOVA no.2 – Si/Al та вік:

У другому ANOVA було розглянуто три набори гіпотез, перелічених нижче:

- Г01: Значення всіх груп з Si/Al є рівними.
- Г11: Значення груп з Si/Al є різними.
- Г02: Значення всіх груп у віці 1 день та 7 днів є рівними.

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						48
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- Г12: Значення груп у віці 1 день та 7 днів різні.
 - Г03: Немає взаємодії між Si/Al і віком зразків щодо міцності на стиск
 - Г13: Існує взаємодія між Si/Al і віком зразків щодо міцності на стиск
- ANOVA no.3 – Na/Al та вік:

У третьому ANOVA було розглянуто три набори гіпотез, перелічених нижче:

- Г01: Значення всіх груп з Na/Al є рівними.
- Г11: Значення груп з Na/Al є різними.
- Г02: Значення всіх груп у віці 1 день та 7 днів є рівними.
- Г12: Значення груп у віці 1 день та 7 днів різні.
- Г03: Немає взаємодії між Na/Al і віком зразків щодо міцності на стиск
- Г13: Існує взаємодія між Na/Al і віком зразків щодо міцності на стиск

Приклад даних про міцність ANOVA № 1 наведено в таблиці 3.1. Щоб отримати 95% довірчий інтервал, якщо значення $P < 0,05$ (або $F > F_{critical}$), нульова гіпотеза (тобто Г01, Г02 або Г03) буде відхилена. Це свідчить про те, що середні значення груп є різними або між ними існує взаємодія. Результати ANOVA підсумовані в таблиці 3.2. Детальний аналіз наведено в додатку А, Б, В. Таблиця 2.4 – Двофакторний ANOVA аналіз № 1 міцності на стиск зразків пасти метаксаоліну

Джерело варіації	Сума квадратів	Ступінь свободи	Середній квадрат	F	P-value	F critical
Вік	655,96	1	655,96	9,96	0,003	4,14
Тип МК	284,54	1	284,54	4,32	0,045	4,14
Взаємодія	31,04	1	31,04	0,47	0,497	4,14
В межах	2107,46	32	65,85	-	-	-
Загальна сума	3079,0	35	-	-	-	-

Таблиця 3.5 – Підсумок аналізу даних про міцність на стиск для геополімерів на основі метаксаоліну.

P-value<0,05	ANOVA №1 тип метаксаоліну	ANOVA no.2 – Si/Al	ANOVA no.3 – Na/Al
1 день	Так	Так	Так
7 днів	Так	Так	Так
Взаємодія	Ні	Ні	Ні

Аналіз показав, що вік зразка, тип метакаоліну та склад геополімерів (Si/Al та Na/Al) впливали на міцність на стиск геополімерів на основі метакаоліну з рівнем достовірності 95%. Результати взаємодії дозволили зробити висновок, що вплив цих груп у кожному тесті ANOVA на міцність на стиск не обов'язково залежав один від одного. Однак слід зазначити, що для кожної групи в ANOVA № 1 було проаналізовано дев'ять зразків, а в ANOVA № 2 і № 3 – шість зразків. Збільшення кількості зразків може підвищити точність аналізу.

3.3. Висновки

У цьому розділі WM і MMax були використані як два джерела метакаоліну для приготування геополімерів з різним складом (різним Si/Al і Na/Al). Геополімери були протестовані на міцність на стиск у різному віці, і був створений набір даних з 54 зразків. Результати показали, що збільшення співвідношення Si/Al з 1,3 до 1,5 підвищувало міцність геополімерів на основі метакаоліну, тоді як збільшення співвідношення a/Al з 0,9 до 1,1 загалом знижувало міцність зразків, виготовлених з $H_2O / Na_2O = 12$. Геополімери на основі метакаоліну, виготовлені з WM, загалом мали вищу міцність на стиск порівняно з геополімерами, виготовленими з MMax. Це може бути пов'язано з фактичним вмістом метакаоліну і ефектом кварцового (домішкового) наповнювача в WM, або з різним розміром частинок і процесами кальцинування для обох метакаолінів. Результати ANOVA показали, що Si/Al, Na/Al, тип МК і вік зразка впливали на міцність геополімерів на основі метакаоліну.

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						50
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ГРАНУЛ ЦЕОЛІТУ НА МІЦНІСТЬ НА СТИСК ГЕОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МЕТАКАОЛІНУ

4.1. Міцність на стиск геополімерів на основі метакаоліну з додованням гранул цеоліту

Результати випробувань на міцність на стиск геополімерів на основі метакаоліну з додованням та без додовання цеолітових гранул у віці 1 день та 7 днів представлені відповідно на рисунках 4.1 та 4.2. Усі типи цеолітів підвищували міцність на стиск геополімерів в обох вікових групах. Покращувальний ефект цеолітів спостерігався як при вмісті цеоліту 1%, так і 3%.

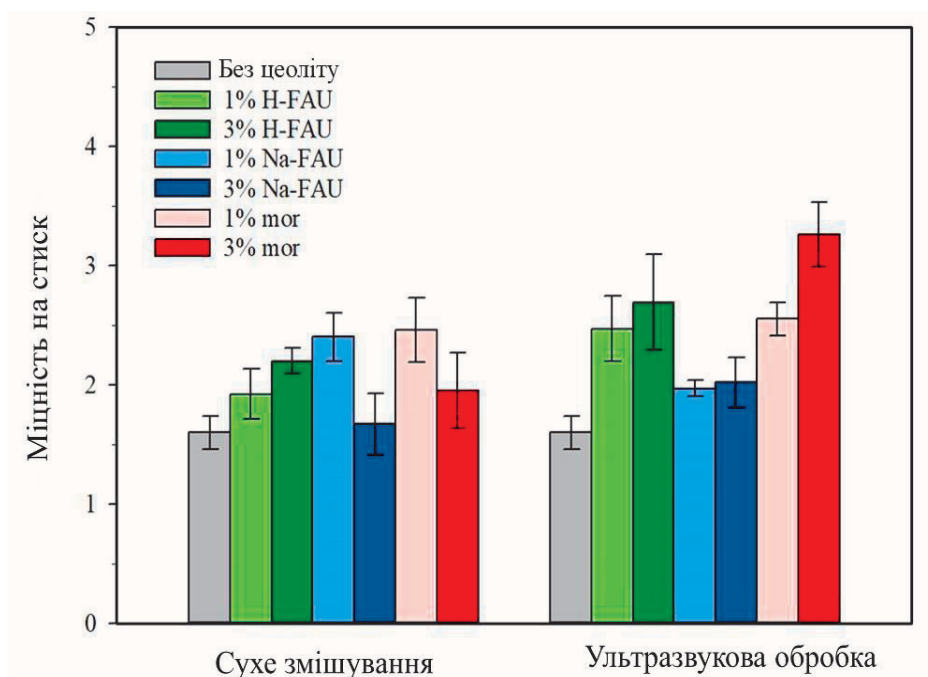


Рисунок 4.1 – Результати випробувань на міцність на стиск геополімерів на основі метакаоліну через 1 день з 1% і 3% цеолітових насінин при двох способах змішування.

Загалом, метод ультразвукової обробки виявився ефективнішим за сухе змішування, особливо при більшій кількості цеоліту (3%). Наприклад, зразки з додованням MOR та H-FAU не досягли найвищої міцності при сухому

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

змішуванні, що свідчить про те, що частинки цеоліту в сухо змішаних зразках, ймовірно, не були розподілені так однорідно, як у зразках, оброблених ультразвуком. Зразки з 3% MOR і HFAU, які були підготовлені методом ультразвукової обробки, мали найвищі значення міцності на стиск. Тому вони були обрані для подальших досліджень у пізніші терміни (28 і 56 днів).

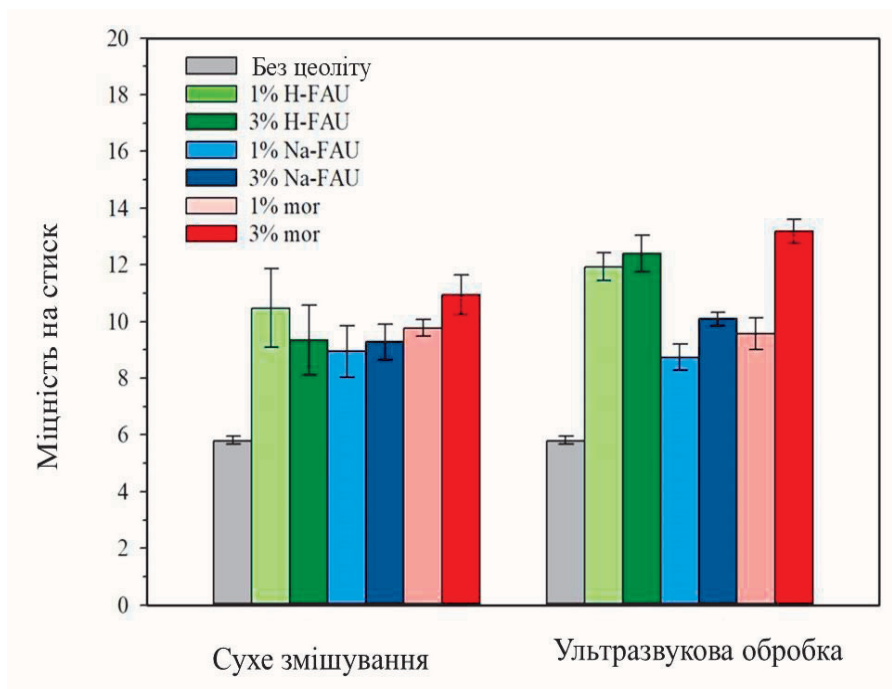


Рисунок 4.2 – Результати випробувань на міцність на стиск геополімерів на основі метакаоліну через 7 днів з 1% і 3% з добавкою цеоліту двома способами змішування.

На рисунку 4.3 показано міцність на стиск зразків, виготовлених з 3% MOR, 3% H-FAU і без цеоліту, у різному віці до 56 днів. Використання 3% MOR збільшило міцність на стиск на 104%, 127%, 23% та 46% у віці 1 день, 7 днів, 28 днів та 56 днів відповідно. Використання 3% H-FAU також збільшило міцність на стиск у віці 1, 7 та 28 днів. Ефект поліпшення у цьому віці був порівнянний з ефектом MOR. Однак після 28 днів спостерігалось зниження міцності на стиск для зразків, що містили 3% H-FAU. Подібне спостереження було також повідомлено іншими дослідниками, де міцність на стиск геополімерів на основі метакаоліну, що містять 5% цеоліту типу X, зменшилася з 28 до 56 днів. Було

висловлено припущення, що кристалізація цеоліту типу А є причиною втрати міцності на стиск у цих геополімерах [70,85].

Слід зазначити, що хоча додавання цеолітових гранул значно підвищило міцність на стиск геополімерів на основі метаксаоліну, міцність на стиск цих зразків все ще була нижчою, ніж у зразків, виготовлених із силікатом натрію. Однак кількість цеолітових частинок була значно меншою, ніж силікату натрію, що могло призвести до меншого впливу на навколишнє середовище. Цеолітові гранули не додавали до зразків, що містили розчин силікату натрію, оскільки силікатний розчин пригнічував ріст кристалів. Вплив наночастинок, які можуть бути більш ефективними в присутності силікату натрію, може бути досліджений у майбутніх дослідженнях.

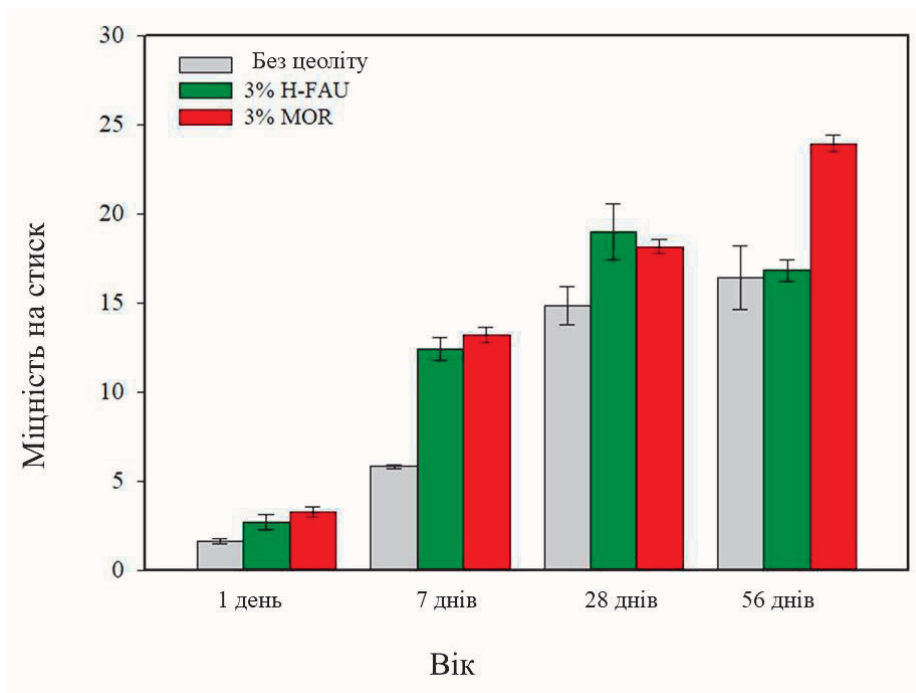


Рисунок 4.3 – Результати випробувань на міцність на стиск геополімерів на основі метаксаоліну, виготовлених з 3% MOR, 3% H-FAU і без цеоліту через 1 день, 7 днів, 28 днів і 56 днів.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

4.2. Результати аналізу Flow table

Для експериментів на flow table використовували геополімери на основі метакаоліну з 3% трьома цеолітовими насінниками, а результати представлені в таблиці 4.1. Результати показали, що властивості зразків з цеолітом і без нього в цілому були в межах одного діапазону.

Таблиця 4.1 – Результати таблиці потоків для геополімерів на основі метакаоліну

Формула геополімерів	W/S	Цеоліт %	День 1	День 2	День 3	День 4	flow (%)
1.0 - 1.0 - 2.0 - 12.0	0.74	без цеоліту	20	21	19	22	82
1.0 - 1.0 - 2.0 - 12.0	0.74	3% Na-FAU	22	21	22	21	86
1.0 - 1.0 - 2.0 - 12.0	0.74	3% H-FAU	21	21	21	21	84
1.0 - 1.0 - 2.0 - 12.0	0.74	3% MOR	21	20,5	20,5	21,5	84

4.3. Результати аналізу XRD

На рисунках 4.4 і 4.5 представлені дифрактограми XRD геополімерів на основі метакаоліну, виготовлених з 3% H-FAU (ультразвукова обробка) і 3% MOR (ультразвукова обробка) без цеоліту. У віці 7 днів були зібрані XRD-діаграми для зразків з 3% H-FAU і без цеоліту, і в цих зразках не було виявлено кристалічної фази (рис. 4.4). Подібне спостереження було зроблено Сарабапаллі під час дослідження геополімерів на основі метакаоліну, засіяних 5% цеоліту типу X та нанокремнезему. Він спостерігав, що кристалічні фази цеоліту були видимими у віці 56 днів у всіх ГП, тоді як у зразках без засіву вони були видимими лише у віці 28 днів [70]. Кристалічні фази цеоліту спостерігалися у всіх ГП у віці 56 днів (рис. 4.5). Додавання 3% MOR сприяло утворенню цеоліту типу X замість цеоліту типу А. Ймовірно, це є механізмом, що лежить в основі

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						54
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

вищої міцності на стиск зразка з 3% MOR через 56 днів (рис. 3.3). Утворення цеоліту типу А також може бути причиною зниження міцності на стиск з 28 до 56 днів у зразках з 3% H-FAU.

Результати випробувань на міцність на стиск зразків без насіння також були розкидані (мали високий SD) на 56-й день і не відрізнялися істотно від результатів, отриманих на 28-й день, ймовірно, з тієї ж причини. Сарабапаллі [70] також висловив подібне спостереження щодо зниження міцності на стиск у геополімерах на основі метакаоліну з 5% додаванням гранул цеоліту типу X на 56-й день і запропонував подібний механізм. Однак для отримання більш переконливих доказів необхідні подальші дослідження.

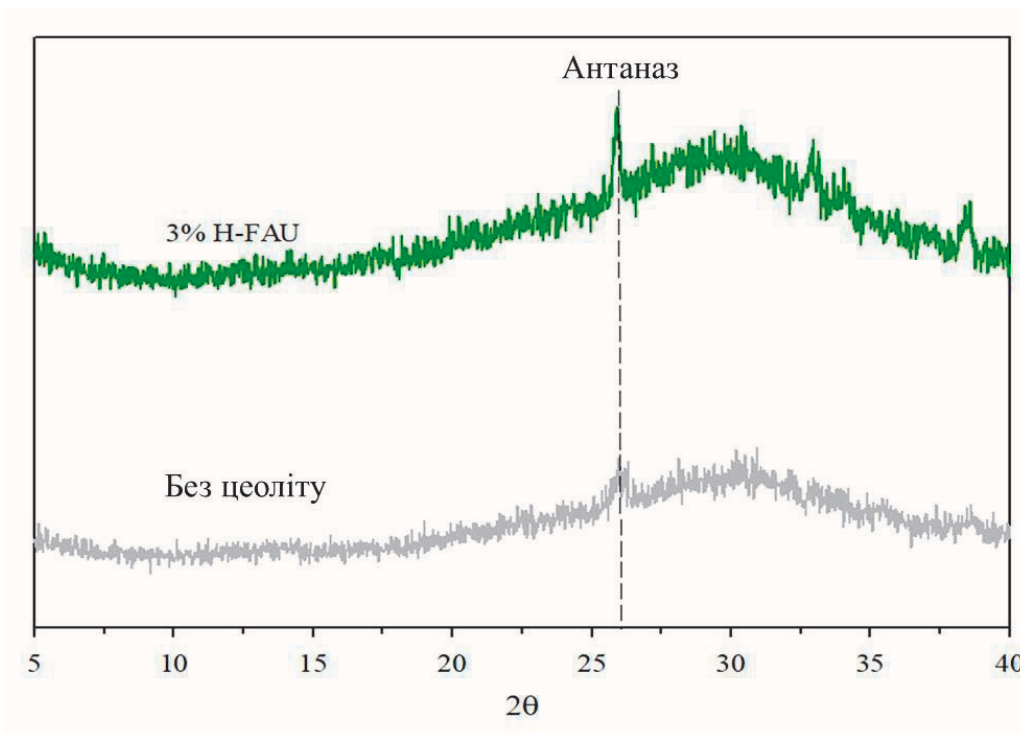


Рисунок 4.4 – Дифрактограма геополімерів на основі метакаоліну (зелений) 3% H-FAU і (сірий) без цеоліту через 7 днів.

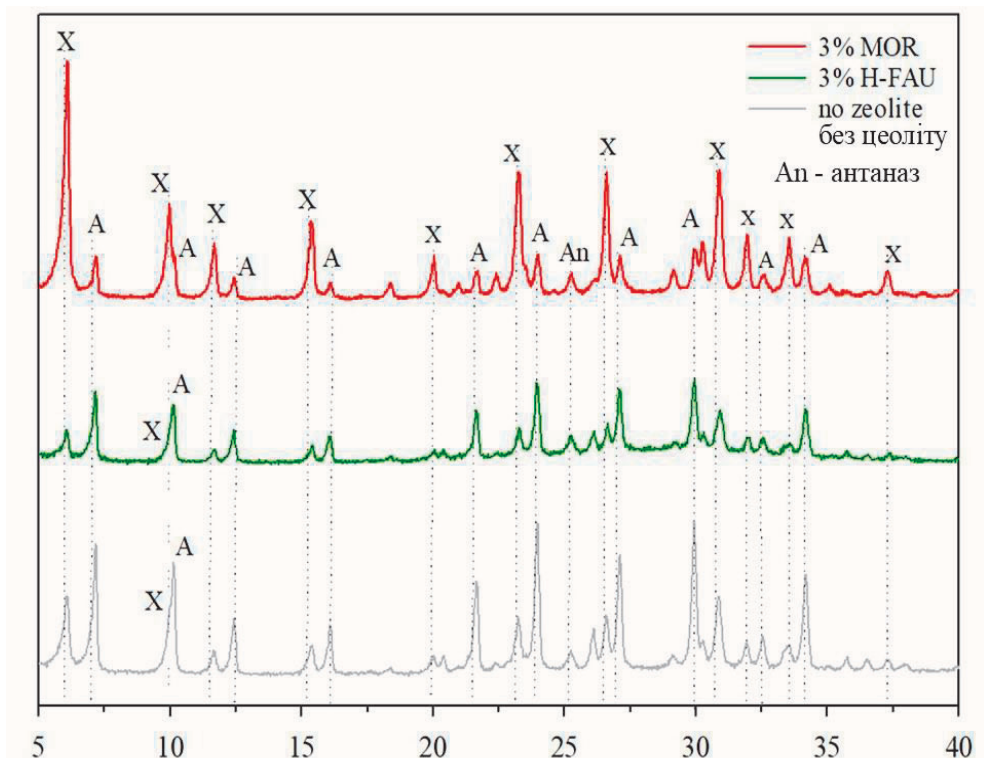


Рисунок 4.5 – Дифрактограма геополімерів на основі метакаоліну через 56 днів з (червоний) 3% MOR, (зелений) 3% H-FAU та (сірий) без цеоліту.

4.4. Результати аналізу SEM

На рисунку 4.6 представлені SEM-зображення зразків без цеоліту на 7-й день (ліворуч) і 56-й день (праворуч). На 7-й день кристали цеоліту не були повністю сформовані, що могло бути пов'язано з затвердінням зразків при кімнатній температурі, а також з їхнім невеликим віком [24,70]. Однак на 56-й день кристалічна структура була сформована.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

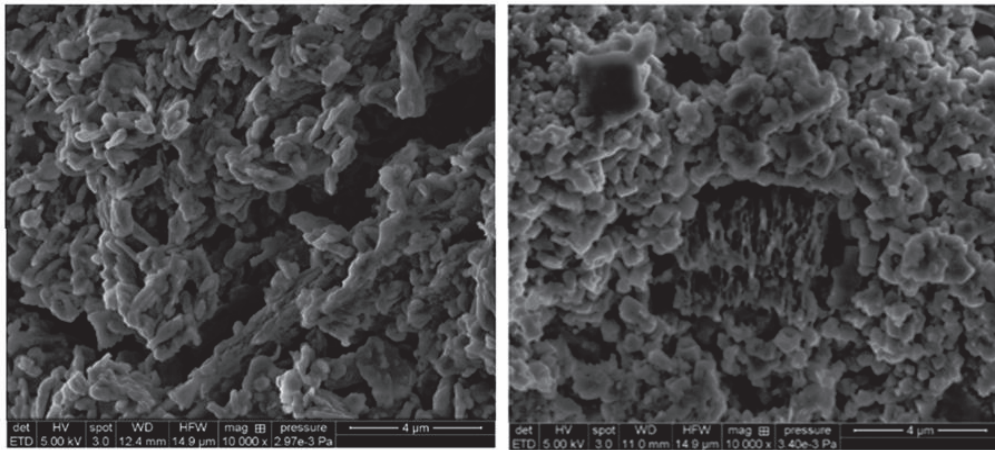


Рисунок 4.6 – Зображення SEM геополімеру на основі метакаоліну без цеоліту через 7 днів (ліворуч) і 56 днів (праворуч).

. На рисунку 4.8 також показано більш щільну мікроструктуру зразка з 3% MOR на 56-й день порівняно з 7-м днем.

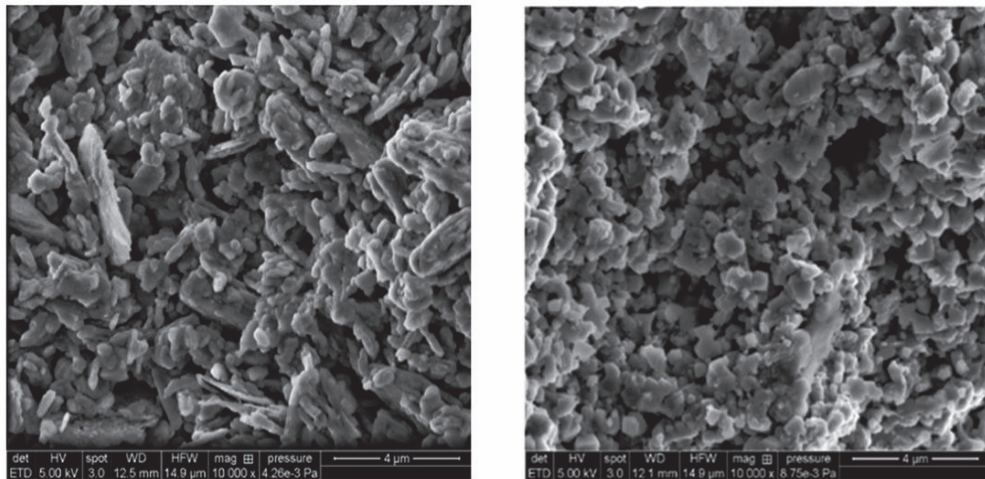


Рисунок 4.7 – Зображення SEM геополімеру на основі метакаоліну з 3% MOR через 7 днів (ліворуч) і 56 днів (праворуч).

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP 0825.00.000 ПЗ

Арк.

57

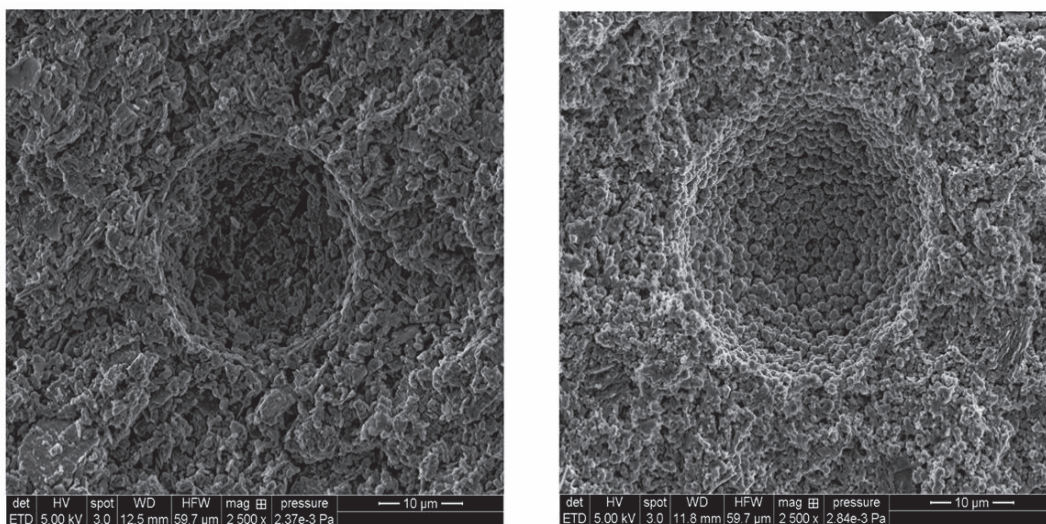


Рисунок 4.8 – Зображення SEM геополімеру на основі метакаоліну з 3% MOR на 7-й день (ліворуч) і 56-й день (праворуч).

4.5. Висновки

У цьому розділі три комерційні цеоліти були додані гранулами до геополімерів на основі метакаоліну, виготовлених з високочистого МК та гідроксиду натрію. Гранули цеоліту були додані до суміші двома різними способами: сухим змішуванням з порошком метакаоліну та ультразвуковою обробкою в лужному активаторі. Ультразвукова обробка цеолітів в активаторі призвела до більшої однорідності та вищої міцності на стиск геополімерів. Геополімери з гранулами могли досягти міцності на стиск ~ 19 МПа у віці 28 днів та ~ 24 МПа у віці 56 днів, що показує, що їх можна використовувати як альтернативний варіант для застосувань з низькою міцністю. Аналіз XRD показав утворення цеолітів типу А і Х в геополімерах з вищим співвідношенням інтенсивності піку цеоліту типу Х до А в зразку з 3% MOR. Аналіз SEM також показав більш щільну мікроструктуру для зразка з 3% MOR порівняно з зразком без гранул цеоліту.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP 0825.00.000 ПЗ

Арк.

58

ВИСНОВКИ

В даному дослідженні для виробництва геополімерів на основі метакаоліну було використано два різних сорти метакаоліну. Whitemud та Metamax (ММах). Було обрано три молярні співвідношення Si/Al: 1,0; 1,35 та 1,50 для дослідження міцності на стиск геополімера на основі метакаоліну з використанням WM як прекурсора. Після аналізу результатів випробувань на міцність на стиск цих попередніх зразків було обрано дев'ять різних складів, в яких було використано як WM, так і ММах. Таким чином, було виготовлено загалом 18 геополімерів. Для другої частини досліджень з засівом використовували три різні типи синтетичного цеоліту: водневий фаужазит, натрієвий фаужазит та морденіт.

Геополімери на основі метакаоліну з більш високою міцністю на стиск були відібрані для аналізу XRD і SEM, щоб вивчити мікроструктуру цих зразків у порівнянні з геополімерами на основі метакаоліну без додавання гранул цеоліту та зібрано систему безперервної фільтрації лабораторного масштабу.

Встановлено, що збільшення вмісту Si/Al у геополімерах на основі МК з використанням WM та ММах з розчинами гідроксиду натрію та силікату натрію збільшило міцність на стиск, тоді як збільшення Na/Al загалом зменшило її. Геополімери, виготовлені з використанням WM, досягли міцності на стиск, порівнянної з тією, що була отримана при використанні ММах, у всіх вікових групах, що тестувалися. Тому можна припустити, що МК середнього класу, які є більш доступними та дешевшими, все ще можуть використовуватися для виробництва геополімерів без шкоди для міцності на стиск.

У роботі проведено дослідження використання цеолітних гранул (H-FAU, Na-FAU, MOR) у двох різних концентраціях – 1% і 3% , що підвищило міцність на стиск геополімерів на основі МК. Як сухе змішування, так і ультразвукова обробка виявилися ефективними, хоча метод ультразвукової обробки працював краще особливо при більшій кількості доданих цеолітних гранул.

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						59
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Найкращою комбінацією було використання 3% MOR, що подвоїло міцність на стиск геополімерів через 1 день і 7 днів. Використання 3% H-FAU також підвищило міцність на стиск геополімерів у віці 1 день, 7 днів і 28 днів. Його поліпшуючий ефект був порівнянний з ефектом MOR. Єдиним винятком було незначне зниження міцності на стиск з 28 днів до 56 днів. Зображення SEM показали більш щільну мікроструктуру геополімерів, виготовлених з 3% MOR, порівняно з геополімерами без гранул цеоліту. Ця більш щільна мікроструктура, була основою механізму вищої міцності на стиск зразків з гранулами цеоліту.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						60
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J. Davidovits, Mineral Polymers and Methods of Making Them, 4349386, 1982. <https://patents.justia.com/patent/4349386>.
2. P.D. Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂, Cement and Concrete Research. 37 (2007) 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.003>.
3. P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, J Mater Sci. 42 (2007) 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
4. J. Skibsted, C. Hall, Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale, Cement and Concrete Research. 38 (2008) 205–225. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.010>.
5. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels, Langmuir. 21 (2005) 3028–3036. <https://doi.org/10.1021/la047336x>.
6. H. Rahier, W. Simons, B.V. Mele, M. Biesemans, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, (n.d.) 11.
7. J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results, Chem. Mater. 17 (2005) 3075–3085. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>.
8. J.L. Provis, Activating solution chemistry for geopolymers, in: Geopolymers, Elsevier, 2009: pp. 50–71. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.50>
9. J. Provis, J.S. Van Deventer, Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM, Springer, New York, 2013.
10. P. Duxson, J.L. Provis, Designing Precursors for Geopolymer Cements, Journal of the American Ceramic Society. 91 (2008) 3864–3869. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>.

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						61
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

11. Q. Wan, Immobilization forms of ZnO in the solidification/stabilization (S/S) of a zincmine tailing through geopolymerization, (n.d.) 8.
12. P. Duan, L. Song, C. Yan, D. Ren, Z. Li, Novel thermal insulating and lightweight composites from metakaolin geopolymer and polystyrene particles, *Ceramics International*. 43 (2017) 5115–5120. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.025>.
13. T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, M. Illikainen, One-part alkaliactivated materials: A review, *Cement and Concrete Research*. 103 (2018) 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>.
14. C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, J. Skibsted, A. Palomo, Clay reactivity: Production of alkali activated cements, *Applied Clay Science*. 73 (2013) 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.012>
15. S. Sperinck, P. Raiteri, N. Marks, K. Wright, Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study, *J. Mater. Chem*. 21 (2011) 2118–2125. <https://doi.org/10.1039/C0JM01748E>.
16. C.E. White, J.L. Provis, T. Proffen, D.P. Riley, J.S.J. van Deventer, Density Functional Modeling of the Local Structure of Kaolinite Subjected to Thermal Dehydroxylation, *J.Phys. Chem. A*. 114 (2010) 4988–4996. <https://doi.org/10.1021/jp911108d>
17. K.L. Scrivener, Options for the future of cement, (2014) 11.
18. F.H. Avet, Investigation of the grade of calcined clays used as clinker substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC3), PhD thesis, EPFL, n.d. <https://infoscience.epfl.ch/record/232412>.
19. B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin, *Applied Clay Science*. (2013) 9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.019>.
20. Z. Zhang, X. Yao, H. Zhu, S. Hua, Y. Chen, Activating process of geopolymer source material: Kaolinite, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit*. 24 (2009) 132–136. <https://doi.org/10.1007/s11595-009-1132-6>.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						62
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

21. M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, Influence of the starting kaolin on alkaliactivated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry, (n.d.) 7.

22. D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, J Mater Sci. 42 (2007) 729–746. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>.

23. P. Ptáček, F. Frajkorová, F. Šoukal, T. Opravil, Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite, Powder Technology. 264 (2014) 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.047>

24. M. Pernechele, Process engineering of functional metakaolin based geopolymers, PhD thesis, University of British Columbia (UBC), 2018. <https://open.library.ubc.ca/cIRcle/collections/ubctheses/24/items/1.0366001>.

25. S.U. Pickering, LXI.–The hydrates of sodium, potassium, and lithium hydroxides, Journal of the Chemical Society, Transactions. 63 (1893) 890–909.

26. J.M. Simonson, R.E. Mesmer, The enthalpy of dilution and apparent molar heat capacity of NaOH(aq) to 523 K and 40 MPaa, I. (n.d.) 24.

27. J.G. VAIL, Soluble Silicates, Soil Science. 74 (1952).https://journals.lww.com/soilsci/Fulltext/1952/11000/Soluble_Silicates.22.aspx.

28. E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements\$, Cement and Concrete Research. (2004) 10.

29. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete,’ Cement and Concrete Research. (2007) 8.

30. B. Tempest, O. Sanusi, J. Gergely, V. Ogunro, D. Weggel, Compressive Strength and Embodied Energy Optimization of Fly Ash Based Geopolymer Concrete, (n.d.) 17.

31. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition,

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						63
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 269 (2005) 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.

32. M. Rowles, B. O'Connor, Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1161–1165. <https://doi.org/10.1039/b212629j>.

33. M. Munthali, M. Elsheikh, E. Johan, N. Matsue, Proton Adsorption Selectivity of Zeolites in Aqueous Media: Effect of Si/Al Ratio of Zeolites, *Molecules*. 19 (2014) 20468–20481. <https://doi.org/10.3390/molecules191220468>.

34. F. Pelisser, E.L. Guerrino, M. Menger, M.D. Michel, J.A. Labrincha, Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers, *Construction and Building Materials*. 49 (2013) 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.081>.

35. O. Burciaga-Diaz, J.I. Escalante-Garcia, A. Gorokhovsky, Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature, *Cement and Concrete Composites*. 34 (2012) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.001>.

36. R. Arellano-Aguilar, O. Burciaga-Díaz, A. Gorokhovsky, J.I. Escalante-García, Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin: Effects of the chemical composition, temperature and aggregate:binder ratio, *Construction and Building Materials*. 50 (2014) 642–648. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.023>.

37. H. Wang, H. Li, F. Yan, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 268 (2005) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.016>.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						64
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

38. E. Yousefi, B. Majidi, Effects of free quartz on mechanical behaviour of kaolinite based geopolymers, *Materials Technology*. 26 (2011) 96–99. <https://doi.org/10.1179/175355510X12881754762737>

39. C. Deepa, K. Sathiyakumari, V.P. Sudha, Prediction of the Compressive Strength of High Performance Concrete Mix using Tree Based Modeling, *IJCA*. 6 (2010) 18–24. <https://doi.org/10.5120/1076-1406>.

40. T.M. Mitchell, *Machine Learning*, 1997.

41. M. Alizamir, O. Kisi, A.N. Ahmed, C. Mert, C.M. Fai, S. Kim, N.W. Kim, A. El-Shafie, Advanced machine learning model for better prediction accuracy of soil temperature at different depths, *PLOS ONE*. 15 (2020) e0231055. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231055>.

42. B. Ouyang, Y. Li, Y. Song, F. Wu, H. Yu, M. Bauchy, G. Sant, Learning from Sparse Datasets: Predicting Concrete’s Strength by Machine Learning, (n.d.) 9.

43. B.A. Young, A. Hall, L. Pilon, P. Gupta, G. Sant, Can the compressive strength of concrete be estimated from knowledge of the mixture proportions?: New insights from statistical analysis and machine learning methods, *Cement and Concrete Research*. 115 (2019) 379– 388. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.006>.

44. I.-C. Yeh, Modeling of strength of high-performance concrete using artificial neural networks, *Cement and Concrete Research*. 28 (1998) 1797–1808. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00165-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00165-3).

45. T. Nguyen-Sy, Predicting the compressive strength of concrete from its compositions and age using the extreme gradient boosting method, *Construction and Building Materials*. (2020) 12.

46. A. Kamaloo, Y. Ganjkanlou, S.H. Aboutalebi, H. Nouranian, MODELING OF COMPRESSIVE STRENGTH OF METAKAOLIN BASED GEOPOLYMERS BY THE USE OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORK, (n.d.) 8.47. M. Lahoti, P. Narang, K.H. Tan, E.-H. Yang, Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer, *Ceramics International*. 43 (2017) 11433–11441. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.006>.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						65
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

47. M. Lahoti, P. Narang, K.H. Tan, E.-H. Yang, Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer, *Ceramics International*. 43 (2017) 11433–11441. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.006>.

48. Diandian Zhao, Microstructure and Hydration of Cement-based Materials Incorporating Calcined Clay and Calcium-silicate-hydrate (C-S-H) Seed, MSc thesis, University of Calgary, 2020. <https://52.60.43.217/handle/1880/112327>.

49. C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 318 (2008) 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.019>.

50. J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, J.D. Smith, Mechanism of Polysialation in the Incorporation of Zirconia into Fly Ash-Based Geopolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2925–2934. <https://doi.org/10.1021/ie990929w>.

51. J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Groen, Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2530. <https://doi.org/10.1039/b809030k>.

52. S. Mintova, A. Ristić, M. Rangus, N. Novak Tušar, Verified syntheses of zeolitic materials, Synthesis Commission of the International Zeolite Association, S. 1., 2016. http://www.izaonline.org/synthesis/Vs_3rdEd.pdf (accessed January 24, 2020).

53. International Zeolite Association (IZA). <http://www.izaonline.org/natural/default.htm>(accessed January 16, 2020).

54. J.D. Sherman, Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 96 (1999) 3471–3478. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3471>.

55. A. Julbe, M. Drobek, Zeolite A Type, in: E. Drioli, L. Giorno (Eds.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016: pp. 2055–2056.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						66
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_604.

56. A. Julbe, M. Drobek, Zeolite X: Type, in: E. Drioli, L. Giorno (Eds.), Encyclopedia of Membranes, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015: pp. 1–2. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_607-1.

57. A. Julbe, M. Drobek, Zeolite Y Type, in: E. Drioli, L. Giorno (Eds.), Encyclopedia of Membranes, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016: pp. 2060–2061. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_608.

58. M.A. Klunk, S.B. Schröpfer, S. Dasgupta, M. Das, N.R. Caetano, A.N. Impiombato, P.R. Wander, C.A.M. Moraes, Synthesis and characterization of mordenite zeolite from metakaolin and rice husk ash as a source of aluminium and silicon, Chem. Pap. 74 (2020) 2481–2489. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01095-4>.

59. K.J. Balkus, K.T. Ly, The preparation and characterization of an X-type zeolite: An experiment in solid-state chemistry, J. Chem. Educ. 68 (1991) 875. <https://doi.org/10.1021/ed068p875>.

60. U.J. Thomas, A Re-examination of Si, Al Ordering in Zeolites NaX and NaY, (n.d.) 26.

61. J. Newsam, Solid State Compounds, Clarendon Press, Oxford. (1992) 234.

62. C.S. Cundy, P.A. Cox, The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time, Chem. Rev. 103 (2003) 663–702. <https://doi.org/10.1021/cr020060i>.

63. C.S. Cundy, P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, Microporous and Mesoporous Materials. 82 (2005) 1–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>.

64. F. Pacheco-Torgal, J. Castro_Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review, Construction and Building Materials. (2008) 10. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015>.

65. J. Davidovits, Geopolymer Chemistry and Applications, Geopolymer Institute, 2008. https://books.google.ca/books?id=dliw_KTYq4oC.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						67
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

66. Sindhunata, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, H. Xu, Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3559–3568. <https://doi.org/10.1021/ie051251p>.

67. I. Lancellotti, M. Catauro, C. Ponzoni, F. Bollino, C. Leonelli, Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure, Journal of Solid State Chemistry. 200 (2013) 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.02.003>

68. B. Zhang, K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate, J Mater Sci. 44 (2009) 4668–4676. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3715-1>.

69. I. Ozer, S. Soyer-Uzun, Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios, Ceramics International. 41 (2015) 10192–10198. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.125>.

70. D. Sarbapalli, Nucleation seeding in metakaolin geopolymers, MSc thesis, University of Illinois, 2018. <http://hdl.handle.net/2142/101739>.

71. S. Andrejkovičová, A. Sudagar, J. Rocha, C. Patinha, W. Hajjaji, E.F. da Silva, A. Velosa, F. Rocha, The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers, Applied Clay Science. 126 (2016) 141–152. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.009>.

72. Z. Zhang, H. Wang, J.L. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y. Zhu, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide, Thermochemica Acta. 539 (2012) 23 – 33. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>.

73. C01 Committee, Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency, ASTM International, n.d. <https://doi.org/10.1520/C0305-14>.

					MP 0825.00.000 ПЗ	Арк.
						68
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

74. C01 Committee, Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens), ASTM International, n.d. https://doi.org/10.1520/C0109_C0109M-16A.

75. C01 Committee, Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar, ASTM International, n.d. <https://doi.org/10.1520/C1437-07>.

76. I. Ismail, S.A. Bernal, J.L. Provis, S. Hamdan, J.S.J. van Deventer, Drying-induced changes in the structure of alkali-activated pastes, J Mater Sci. 48 (2013) 3566 – 3577. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7152-9>.

77. J. Zhang, G.W. Scherer, Comparison of methods for arresting hydration of cement, Cement and Concrete Research. 41 (2011) 1024 – 1036. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.003>.

78. K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, eds., A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, 0 ed., CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.1201/b19074>.

79. M.A. Longhi, E.D. Rodríguez, B. Walkley, Z. Zhang, A.P. Kirchheim, Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation, Composites Part B: Engineering. 182 (2020) 107671. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107671>.

80. Z. Zhang, J.L. Provis, A. Reid, H. Wang, Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence, Cement and Concrete Research. 64 (2014) 30 – 41. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004>.

81. Y. Wang, Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer, Journal of Cleaner Production. (2020) 12.

82. E. Najafi Kani, A. Allahverdi, J.L. Provis, Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan, Cement and Concrete Composites. 34 (2012) 25 – 33. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007>.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						69
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

83. Z. Zhang, J.L. Provis, H. Wang, F. Bullen, A. Reid, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin, *Thermochimica Acta*. 565 (2013) 163 – 171. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.040>.

84. M.A. Longhi, E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, A.P. Kirchheim, Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers, *Journal of Cleaner Production*. 115 (2016) 265 – 272. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.011>.

85. M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, S. Martínez-Ramírez, Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties, *J Mater Sci*. 42 (2007) 2934 – 2943. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0565-y>.

					<i>MP 0825.00.000 ПЗ</i>	Арк.
						70
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		