

4. Косминський І.В. Врахування впливу дотичних напружень в системі «віброплощадка – бетонна суміш – привантажувач»./ Гарнець В.М., Косминський І.В. // Науково-технічний журнал «Техніка будівництва», Київ, КНУБА, №19, 2007, 74 – 75 с.
5. Косминський І.В. Динаміка поведінки та стабілізація режиму коливань привантажувача./ Науково-технічний журнал «Техніка будівництва», Київ, КНУБА, №27, С.20-26, 2011.
6. Косминський І.В. Визначення характеру впливу привантажувача на динаміку системи./ Науково-технічний журнал «Техніка будівництва», Київ, КНУБА, №29, С.18-22, 2012.

УДК 666.9

Голубничий А.В.<sup>1</sup>

## ГІДРАТАЦІЯ В'ЯЖУЧИХ З РІДКИМ СКЛОМ, ШЛАКАМИ МЕТАЛІЧНОГО МАРГАНЦЮ І РЕЧОВИНАМИ З ДВОВАЛЕНТНИМ ЗАЛІЗОМ

*АННОТАЦІЯ.* Приведены результаты исследований по установлению фаз, которые синтезируются при гидратации вяжущих с жидким стеклом, шлаком металлического марганца и железосодержащими веществами. Определено, что в стандартных условиях гидратации этих вяжущих стеклообразные и кристаллические фазы, которые содержат двухвалентное железо, стабильны и не принимают участия в этом процессе. Ключевые слова: вяжущее, жидкое стекло, шлак, железосодержащие вещества, гидратация.

*АННОТАЦІЯ.* Наведені результати досліджень по визначенню фаз, які синтезуються при гідратації в'яжучих з рідким склом, шлаком металічного марганцю та залізовмісними речовинами. Визначено, що у стандартних умовах гідратації цих в'яжучих склоподібні і кристалічні фази, які вміщують дво валентне залізо, стабільні і не приймають участь у цьому процесі.

*Ключеві слова:* в'яжуче, рідке скло, шлак, залізовмісні речовини, гідратація.

*SUMMARY.* Results over of researches are brought on determination of phases, that is synthesized during hydration astringent with liquid glass, slag of metallic manganese and iron agents. It is certain that in the standard terms of hydration these astringent, that contain bivalent iron, stable and does not take part in this process.

*Keywords:* astringent, liquid glass, slag, iron agents, hydration.

**Вступ.** За останній час на території України, інших держав СНД а також далекого зарубіжжя знайшли розповсюдження в'яжучі з рідким склом і шлаками різних промислових виробництв. Технології їх отримання і властивостям присвячено значна кількість наукових робіт [1...4]. В той же час гідратація в'яжучих з рідким склом, шлаками металічного марганцю і речовинами з дво валентним залізом не досліджувалась.

**Мета роботи.** Дослідити гідратацію в'яжучих з рідким склом, шлаками металічного марганцю і речовинами з дво валентним залізом.

### Виклад основного матеріалу.

При проведенні досліджень застосовано: рідке скло з силікатним модулем 2.8 і густиною 1300 кг/м<sup>3</sup>; шлак металічного марганцю, що вміщував, мас. %: SiO<sub>2</sub> — 31.95, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1.95, CaO — 46.85, MgO — 3.15; речовини з дво валентним залізом, вміст у яких головних оксидів коливався у межах, мас. %: SiO<sub>2</sub> — 28...55, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6...11, FeO — 5...45, CaO — 13...30, MgO — 6...8.

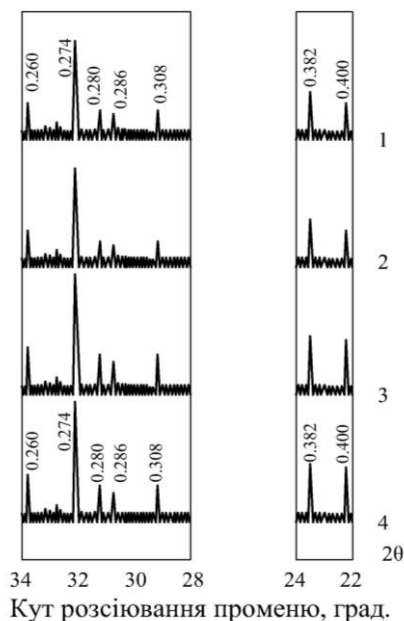
При гідратації в'яжучих з рідким склом, металічного марганцю шлаками і залізовмісними речовинами, модельні склади яких розташовуються у елемен-

тарному трикутнику „S – CS – CF'S<sub>2</sub>” у стандартних умовах синтезуються: CSH (I) (d= 0.352, 0.332, 0.307, 0.297, 0.280, 0.251, 0.240, 0.216, 0.18 нм), NaCaSiO<sub>3</sub>OH (d=0.286, 0.251, 0.240, 0.216, 0.183 нм). Поміж кристалічних фаз виявлені вихідні: γ – C<sub>2</sub>S (d=0.388, 0.301, 0.274, 0.191, 0.176, 0.164 нм), тефроїт (Mn<sub>2</sub>S) (d=0.400, 0.367, 0.300, 0.288, 0.268, 0.246, 0.226 нм).

Вміст у гідратованих в'яжучих CSH (I) і NaCaSiO<sub>3</sub>OH збільшується при зворотній зміні у залізовмісних речовинах концентрації оксидів заліза, зростанні такої CaO або SiO<sub>2</sub> (рис. 1). Поміж продуктів гідратації не виявлено сполук з тривалентним залізом.

Вміст гідратних новоутворень збільшується відносно суттєвіше при підвищенні питомої поверхні

Голубничий А.В., к.т.н., доц. КНУБА  
шлаків від 250 до 300 м<sup>2</sup>/кг, ніж при її зміні від 300 до 350 м<sup>2</sup>/кг і у свою чергу від 300 до 350 ніж від 350 до 400 м<sup>2</sup>/кг. Подібне характерне і при зміні співвідношення мас шлаку металічного марганцю і будь якої із застосованих залізовмісних речовин від 1:1 до 3:1, ніж від 3:1 до 9:1.



*Рис. 1. Рентгенограми гідратованих в'язучих з залізовмісними і металічного марганцю шлаками, рідким склом.*

Примітка. Склад вихідних в'язучих: співвідношення мас шлаку металічного марганцю і кольорового = 1:1 (1, 2), 3:1 (3, 4); концентрація оксидів заліза у кольорових шлаках, мас. %: 15.85 (1, 3), FeO – 25.60 і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.90 (2, 4); питома поверхня шлаків = 300 м<sup>2</sup>/кг; рідке скло з m=2.8, ρ=1300кг/м<sup>3</sup>; р/ш=0.31. В'язучі гідратовані на протязі 3-ох діб при T=293±5 К і відносній вологості 60...65% з наступним 2-ох добовим висушуванням при T= 378±5 К.

При гідратації цих в'язучих з залізовмісними речовинами, модельні склади яких розташовуються у елементарному трикутнику „F'S – CF'S<sub>2</sub> – S” також синтезуються CSH(I), NaCaSiO<sub>3</sub>OH. Їх вміст, при визначеній концентрації у залізовмісних речовинах SiO<sub>2</sub>, підвищується при зворотній зміні такої оксидів заліза за рахунок подібних CaO.

Такий вплив концентрації FeO і інших оксидів заліза у залізовмісних речовинах на зміни вмісту у в'язучих гідросилікатів кальцію і натрію значно посилюється при її зростанні у цих речовинах вище за 30 мас. % при перерахунку складу останніх на систему „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>”.

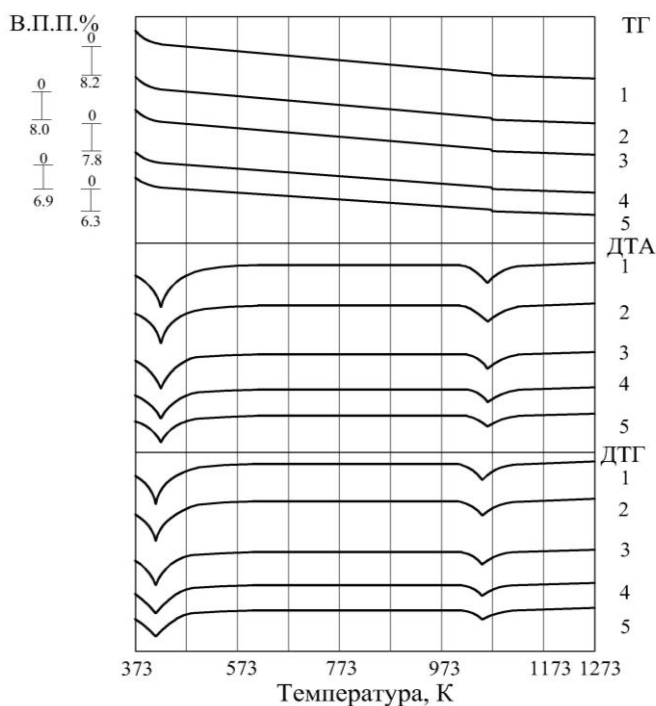
При гідратації в'язучих з залізовмісними речовинами, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „CS – CF'S<sub>2</sub> – C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub>”, „F'S – CF'S<sub>2</sub> – F<sub>2</sub>S”, „F<sub>2</sub>S – CF'S<sub>2</sub> – C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub>”, „F<sub>2</sub>S – C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub> – CF'S” також виявлені CSH (I) і NaCaSiO<sub>3</sub>OH. Причому їх вміст у гідратованих в'язучих також збільшується при аналогічних змінах у залізовмісних речовинах концентрації SiO<sub>2</sub>, особливо вище за 40 мас. % або поменшанні такої FeO, особливо нижче за 30 мас. %, при перерахунку складу таких речовин на систему „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>”.

При гідратації в'язучих з рідким склом, шлаками металічного марганцю і застосованими залізовмісними речовинами спочатку при T=293±5 К і відносній вологості 60...65 % на протязі 3-х діб і наступного 2-х

добового висушування при T=378±5 К FeO у стеклах, склади яких наближається до таких у геденбергіту, F'S, фаяліту, залістистих монтічеліту і анкерманіту, а також вказаних кристалічних фазах стійкий. При комплексному впливі на ці стекла вище наведених зовнішніх хімічних і енергетичних факторів не спостерігається їх кристалізація.

Стекла і кристалічні фази з FeO не приймають участь у реакціях хімічної взаємодії з складовими металічного марганцю шлаків і рідкого скла з синтезом гідратних сполук. Що притаманне стеклам, модельні склади яких наближуються до кварцу і CS і розташовуються у елементарних трикутниках „S – CS – CF'S<sub>2</sub>”, „CS – C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub> – C<sub>2</sub>F'S”.

Результати комплексних диференціально-термічних аналізів свідчать про те, що при нагріві таких гідратованих в'язучих у межах температур 383...453 К спостерігається перший ендотермічний ефект, який пов'язаний з вилученням адсорбційно і капілярно зв'язаної води (рис. 2).



*Рис. 2. Дериватограми гідратованих в'язучих з кольоровими і металічного марганцю шлаками, рідким склом.*

Примітка. Співвідношення мас шлаку металічного марганцю і кольорового дорівнювало 3:1 (1, 2, 3), 1:1 (4, 5); концентрація оксидів заліза у кольорових шлаках, мас. %: FeO – 11.60 (1, 4), FeO – 25.60 і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.90 (2), FeO – 33.85 і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2.75 (3, 5). Питома поверхня шлаків – 300 м<sup>2</sup>/кг; р/ш=0.31. В'язучі гідратовані на протязі 3-ох діб при T=293±5 К і відносній вологості 60...65% з наступним 2-ох добовим висушуванням при T= 378±5 К.

Другий ендоефект меншої інтенсивності, у порівнянні з такою у першого, в інтервалі температур 1003...1123 К, обумовлений завершенням дегідратації новоутворень. В інтервалі температур 473...1123 К має місце поступове вилучення води спочатку із не-

стабільних рентгеноаморфних гідросилікатів кальцію і натрію, а потім і із CSH (I) і NaCaSiO<sub>3</sub>OH. Інтенсивність ендоефектів посилюється відносно суттєвіше при зміні співвідношення мас шлаку металічного марганцю і будь якої із застосованих залізовмісних речовин від 1:1 до 3:1, ніж від 3:1 до 9:1. Подібне спостерігається і при підвищенні питомої поверхні шлаків від 250 до 300 м<sup>2</sup>/кг, ніж при її зміні від 300 до 350 м<sup>2</sup>/кг і у свою чергу від 300 до 350 ніж від 350 до 400 м<sup>2</sup>/кг. Інтенсивність ендоефектів також посилюється при аналогічних змінах у залізовмісних речовинах концентрації SiO<sub>2</sub>, особливо вище за 40 мас.% або поменшанні такої FeO, особливо нижче за 30 мас.%, при перерахунку складу таких речовин на систему „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>”.

При підвищенні температури нагріву цих гідратованих в'язучих у межах 383...453 К на ТГ спостерігаються ділянки пов'язані з вилученням адсорбційної і капілярної води, 453...1123 К – хімічно зв'язаної води. Мінімуми на ДТГ обумовлені чинниками аналогічними у ТГ і ДТА (рис. 2).

На ІЧ-спектрах гідратованого у стандартних умовах в'язучого з співвідношенням мас шлаку металічного марганцю і залізовмісної речовини 1:1, концентрація FeO у якій дорівнює 15.60 мас.%, а модельний склад розташовується у елементарному трикутнику „S – CS – CF'S<sub>2</sub>” спостерігаються смуги поглинання у наступних діапазонах: 3200...3800 см<sup>-1</sup> (екстремум при V=3420 см<sup>-1</sup>) і 1600...1700 см<sup>-1</sup> (екстремум при V=1650 см<sup>-1</sup>), які обумовлені наявністю адсорбційно і капілярно зв'язаної води; 1400...1500 см<sup>-1</sup> (екстремум при V=1440 см<sup>-1</sup>) – хімічно зв'язаної води і гідросилікатів натрію і кальцію; 800...1200 см<sup>-1</sup> (екстремум при V=990 см<sup>-1</sup>) – груп SiO – O – Si, OH і CO<sub>3</sub> (екстремум при 870 см<sup>-1</sup>); 630...800 см<sup>-1</sup> (екстремум при V=750 см<sup>-1</sup>) – груп SiO – O – Si і SiO – O – Al; 400...500 см<sup>-1</sup> (екстремум при V=460 см<sup>-1</sup>) – склофаз, близький порядок структур яких наближується до таких у піроксенів, у тому числі геденбергіту (Рис. 3).

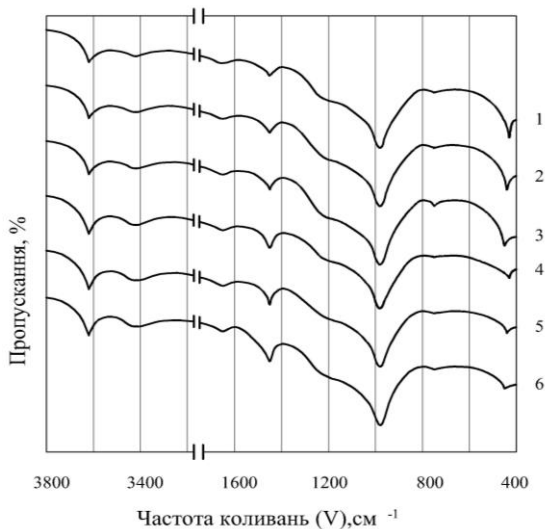


Рис.3. ІЧ-спектри гідратованих в'язучих з кольоровими і металічного марганцю шлаками, рідким склом.

Співвідношення мас шлаку металічного марганцю і кольорового дорівнювало 1:1 (1, 2, 3), 3:1 (4, 5, 6). Концентрація оксидів заліза у кольорових, мас. %: FeO – 31.80 і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.65 (1, 4), FeO – 25.60 і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.90 (2, 5), FeO – 15.85 (3, 6). Питома поверхня шлаків – 300 м<sup>2</sup>/кг, рідке скло з m=2.8 і ρ=1300кг/м<sup>3</sup>, р/ш=0.31.

В'язучі гідратовані на протязі 3 діб при T=293±5 К при відносній вологості 60...65 % і наступного 2-х добового висушування при T=378 ±5 К.

Примітка. Склад в'язучих: співвідношення мас шлаку металічного марганцю і кольорового = 1:1; р/ш=0.31, S<sub>пит.</sub>=300м<sup>2</sup>/кг, рідке скло з ρ=1300кг/м<sup>3</sup> і m=2.8. В'язучі гідратовані на протязі 3 діб при T=293±5 К, відносна вологість 60...65 % і наступного 2-х добового висушування при T=378 ±5 К.

Смуги поглинання у діапазоні 400...500 см<sup>-1</sup> також обумовлені присутністю тефроїту і скло фаз, близький порядок структур яких наближується до такої у нього (рис. 3).

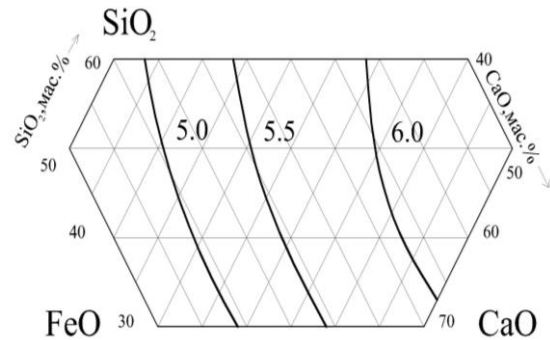


Рис.4. Залежність вмісту у гідратованих в'язучих з кольоровими і металічного марганцю шлаками, рідким склом CSH(I) від хімічного складу кольорових шлаків.

На ІЧ-спектрах гідратованих в'язучих з іншими залізовмісними речовинами, модельні склади яких також розташовуються у елементарному трикутнику „S – CS – CF'S<sub>2</sub>” спостерігаються смуги поглинання подібні раніше наведеним. При визначених вмісту у в'язучих цих речовин і концентрації у останніх SiO<sub>2</sub> ширини смуг поглинання у діапазонах частот коливань 3200...3800, 1400...1500, 800...900 см<sup>-1</sup> продовжуються, інтенсивність їх екстремумів посилюється при зростанні у залізовмісних речовинах концентрації CaO за рахунок зменшення такої FeO. Подібне характерне і при визначеній концентрації у них CaO при зростанні такої SiO<sub>2</sub> за рахунок зниження FeO. Ці закономірності змін на ІЧ-спектрах непрямо свідчать про подібне відносно вмісту у гідратованих в'язучих CSH (I) і NaCaSiO<sub>3</sub>OH.

На ІЧ-спектрах гідратованих в'язучих з залізовмісними речовинами, модельні склади яких розташовуються у елементарному трикутнику „F'S - CF'S<sub>2</sub> - S, ,” спостерігаються смуги поглинання подібні таким у гідратованих в'язучих з цими речовинами, модельні склади яких розташовуються у елементарному трикутнику „S – CS – CF'S<sub>2</sub>”. Вони також розташовані у діапазонах частот коливання: 3200...3800, 1600...1700, 1400...1500, 800...1200, 630...800,

400...500 см<sup>-1</sup>. В той же час зміни складів цих речовин суттєво впливають на ширини смуг поглинання, положення розташування і інтенсивність їх екстремумів.

Так, при зростанні у застосованих залізовмісних речовинах концентрації оксидів заліза, за рахунок зниження такої CaO і визначеній SiO<sub>2</sub>, ширини смуг поглинання у діапазонах частот коливань 3200...3800, 1400...1500, 800...900 см<sup>-1</sup> скорочуються, інтенсивність їх екстремумів послаблюється. Це особливо виразно спостерігається при збільшенні концентрації FeO, при перерахунку складу залізовмісних речовин на систему „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>”, вище за 30 мас.%. Що непрямо свідчить про зменшення у цих гідратованих в'язучих вмісту CSH (I) і NaCaSiO<sub>3</sub>OH.

Подібні зміни на ІЧ-спектрах спостерігаються і при зростанні у залізовмісних речовинах концентрації оксидів заліза за рахунок зниження такої SiO<sub>2</sub> і визначеній CaO. Це найбільш характерне при використанні у в'язучих залізовмісних речовин, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „F<sub>2</sub>S - CF'S<sub>2</sub> - F'S”, „F<sub>2</sub>S - C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub> - CF'S<sub>2</sub>”, „F<sub>2</sub>S - CF'S - C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub>” у випадках, коли концентрація SiO<sub>2</sub> у них зменшується нижче за 40 мас.% при перерахунку їх складу на систему „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>”.

На ІЧ-спектрах гідратованих в'язучих з залізовмісними речовинами, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „S - C F'S - CS” і „CS - C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub> - CF'S<sub>2</sub>” ширини смуг поглинання у діапазоні частот коливання 400...500 см<sup>-1</sup> коротші, а інтенсивність їх екстремумів слабша, ніж у гідратованих в'язучих з цими речовинами, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „F'S - CF'S<sub>2</sub> - S”, „F<sub>2</sub>S - CF'S<sub>2</sub> - F'S”, „F<sub>2</sub>S - C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub> - CF'S<sub>2</sub>”, „F<sub>2</sub>S - CF'S - C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub>”. Причому екстремуми у перших спостерігаються при більш високих частотах коливання. За впливом на подовження ширини смуг поглинання у діапазонах частот коливань 400...500 см<sup>-1</sup> і посилення інтенсивності їх екстремумів оксиди

системи „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>” розташовуються у ряду: FeO > SiO<sub>2</sub> > CaO (Рис.3, 4).

Подібне має місце і при наближенні модельних складів залізовмісних речовин до кристалічних фаз у ряду: F'<sub>2</sub>S > F'S > CF'S > CF'S<sub>2</sub> > C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub> (Рис.3, 4).

При збільшенні у в'язучих вмісту шлаку металічного марганцю екстремуми у діапазоні 400...500 см<sup>-1</sup> переміщуються у бік більших частот коливань (Рис. 3).

Ширини смуг поглинання в інтервалі частот коливань 3200...3800, 1600...1700, 800...900 см<sup>-1</sup> на ІЧ-спектрах цих гідратованих в'язучих подовжуються, інтенсивність їх екстремумів посилюється при наближенні складів залізовмісних речовин до кристалічних фаз у ряду CF'S<sub>2</sub> > CF'S > F'S > F'<sub>2</sub>S.

За впливом на такі зміни на ІЧ-спектрах оксиди системи „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>” розташовуються у наступному ряду: CaO > SiO<sub>2</sub> > FeO. Ширини смуг поглинання і інтенсивність їх екстремумів на ІЧ-спектрах гідратованих в'язучих з залізовмісними речовинами, модельні склади яких розташовуються у трикутниках „S - CF'S<sub>2</sub> - CS” і „CS - C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub> - CF'S<sub>2</sub>” відповідно довші і сильніші, ніж на ІЧ-спектрах гідратованих в'язучих з залізовмісними речовинами, модельні склади яких розташовуються у трикутниках „F'S - CF'S<sub>2</sub> - S”, „F<sub>2</sub>S - CF'S<sub>2</sub> - F'S”, „F<sub>2</sub>S - C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub> - CF'S<sub>2</sub>”, „F<sub>2</sub>S - CF'S - C<sub>2</sub>F'S<sub>2</sub>”.

Отримані результати досліджень свідчать про те, що внаслідок гідролітичної деструкції твердих компонентів в'язучих, при наявності лужного середовища і груп SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> і їх наступної взаємодії синтезуються CSH (I), NaCaSiO<sub>3</sub>OH (Рис.1, 2, 3).

FeO у залізовмісних стеклах і кристалічних сполуках застосованих техногенних і штучних залізовмісних речовин є стійким по відношенню до сумісної дії розчинів рідкого скла, складових металічного марганцю шлаку, температури у межах 273...378К.

## Висновки

1. При гідратації в'язучих з рідким склом, застосованими шлаками металічного марганцю і кольоровими, штучними залізовмісними стеклами у стандартних умовах синтезуються CSH (I) і NaCaSiO<sub>3</sub>OH. Вміст останніх у них суттєво підвищується при подібних змінах у залізовмісних речовинах концентрації SiO<sub>2</sub> вище за 40 мас.% і зворотних – такої оксидів заліза нижче за 30 мас.% при перерахунку їх складу на систему „FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>”. Це також спостерігається при наближенні складів залізовмісних речовин до кристалічних фаз у ряду: CS > S > CF'S<sub>2</sub> > CF'S > F'S > F'<sub>2</sub>S.

2. FeO у залізовмісних стеклах і кристалічних сполуках застосованих техногенних і штучних залізовмісних речовин є стійким по відношенню до сумісної дії розчинів рідкого скла, складових металічного марганцю шлаку, температури у межах 273...378К.

## Література

- Щелочные и щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны. (Под ред. В.Д. Глуховского). - К.: Вища шк., 1979. - 231 с.
- Ефромов А.Н., Кобзенко С.Е., Савченко С.С. Алюмосиликатные безобжиговые огнеупоры. //Вісн. Донбаської Держ. акад. буд-ва і архіт. - 2000, №2. - С. 167-169.
- Спеціальні шлаколуужні цементы / П.В. Кривенко.- К.:Будівельник, 1992.-192 с.  
Довговічність шлаколуужного бетону/ П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова. - К: Будівельник, 1993.-224 с.