

С.Г. Гузій, Б.Я. Константиновський\*, М.В. Суханевич\*

Державний науково-дослідний інститут

в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського,

\*Київський національний університет будівництва і архітектури,  
кафедра будівельних матеріалів

## ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ШТУЧНОГО КАМЕНЮ В СИСТЕМІ “ $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ”

© Гузій С.Г., Константиновський Б.Я., Суханевич М.В., 2007

Визначено вплив умов тверднення в'язучої системи  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 20H_2O$  на процеси структуроутворення та спучування штучного каменю і показано, що витримка гранул із в'язучого в нормальних умовах ( $T=20^\circ C$  и  $W=60\%$ ) призводить до утворення гідрослюд (мусковиту, іліту та глауконіту), а за температури  $75^\circ C$  – композиції змінюють фазовий склад продуктів гідратації в напрямку утворення К-Н і К-Г;  $400-600^\circ C$  – отримання штучного каменю з коефіцієнтом спучення 2,55 та вище. Отриманими даними доцільно користуватися під час розробки як теплоізоляційно-конструктивних матеріалів, так і вогнестійких покриттів.

Influence of conditions hardening binders system  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 20H_2O$  on processes of structurization and bloating an artificial stone is determined and shown, that the endurance of granules from binders in normal conditions ( $T=20^\circ C$  and  $W=60\%$ ), assists formation of hydromicas (muscovite, illite and glauconite), and at temperatures:  $75^\circ C$  – changes phase structure of products of hydration in a direction of formation K-H and K-G;  $400-600^\circ C$  – to receive an artificial stone with coefficient bloating 2,55 and is higher. The received data can be used effectively by development both heat-insulated constructive materials, and fire-resistant coverings.

**Постановка проблеми.** З точки зору фізико-хімічних уявлень про процеси цеолітоутворення, то вони переважно належать до гідротермальних. Відомо багато досліджень в цьому напрямку, які свідчать про поля кристалізації деяких фаз, які утворюються із водних гелів складу  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$  в інтервалі температур  $150-350^\circ C$ , які за  $n=2-4$  і  $n=4-6$  подані цеолітом типу філіпсіту та калієвим польовим шпатом. З нашої точки зору, доволі цікавим є дослідження процесу структуроутворення штучного каменю в зазначеній системі в інтервалі температур  $20-800^\circ C$ , що може привести до отримання різноманітної гама матеріалів як будівельного, так і спеціального призначення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В [1–7] за синтезом штучних алюмосилікатів, які є аналогами природних калієво-полевошпатних порід, встановлено, що основними продуктами гідратації в'язучих композицій на основі метакаоліну, гідратованого калієвим рідким склом або в присутності КОН є каліюфіліт, калієвий натроліт, мусковіт та анальцим. Продуктами дегідратації калієвих гідроалюмосилікатів є лейцит, ортоклаз тощо. Але зовсім відсутня інформація щодо можливості вивчених новоутворень щодо спучення, тобто до утворення штучного каменю пониженої густини з розвинутою поровою структурою.

**Мета роботи** – вивчити вплив новоутворень під час термообробки в'язучої системи “ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ” (за співвідношення оксидів  $SiO_2/Al_2O_3=6$  і  $H_2O/Al_2O_3=20$ ) на процеси структуроутворення та спучування штучного каменю; провести дослідження з залученням фізико-хімічних методів аналізу.

**Методи досліджень і матеріали.** У роботі для отримання штучних пористих матеріалів як в'язучого використовували лужні алюмосилікатні зв'язуючі (надалі – гецементи) за ТУ У В.2.7-16403272-001-97 “Зв'язуюче лужне алюмосилікатне” з мольним співвідношенням оксидів  $K_2O/Al_2O_3=1,0$ ;  $SiO_2/Al_2O_3=6$ ;  $H_2O/Al_2O_3=20$ .

Як алюмосилікатні компоненти під час виготовлення гецементів використовували метакаолін MetaStar™500 (MS™500) англійської фірми ECC із підвищеним вмістом оксиду тривалентного заліза з питомою поверхнею  $14600 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Як лужний компонент гецементу використовували скло калієве рідке з силікатним модулем  $M_c=3,3$  густиною  $\rho=1400 \text{ кг/м}^3$  (ГОСТ 13078) Алчевського промбудкомбінату. Коригування складу в'язучого за лужними оксидами здійснювали введенням ідкого калі технічного (ГОСТ 9285).

Отримання реакційних сумішей на основі гецементів проводили з урахуванням відомих принципів приготування алюмосилікатних гелів та синтезу цеолітів на їх основі, запропонованих Р. Баррером [8, 9] та Д. Бреком [10], а також рекомендацій ТУ У В.2.7-16403272-001-97 “Зв'язуюче лужне алюмосилікатне”.

Розрахунок складу композицій гецементів виконували, враховуючи задане співвідношення оксидів реакційної суміші та хімічного складу сировинних матеріалів. Зв'язуюче готували змішуванням сухих компонентів з попередньо приготовленим лужним розчином. Суспензії із алюмосилікатних гелів витримували за температур  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  в закритих ємностях протягом одного тижня для того, щоб надати можливість сформуватись цеолітоподібним новоутворенням, і з метою виключення в подальшому механізмі спучення за рахунок рідкого скла. З них за допомогою пластичного формування [11] формували гранули діаметром і заввишки  $8 \text{ мм}$ . Гранули сушили за температури  $(75\pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  в сушильній шафі типу СНОЛ-3,5 протягом одного місяця і спучували в печі типу СНОЛ-1,6.2.5.1/9-И5 в інтервалі температур  $300\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ступінь спучування гранул визначали за коефіцієнтом спучення:  $K_{сп}=V_k/V_n$ , де  $V_k$  і  $V_n$  – об'єми гранул в кінцевий і початковий моменти процесу спучення [11, 12].

Склад новоутворень гецементів та продуктів їх дегідратації вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з мідною трубкою за напруги  $30 \text{ кВ}$ , струму  $20 \text{ мА}$  та діапазону кутів  $2\theta = 10\text{...}60^\circ$  за швидкості обертання лічильника  $2^\circ$  на хвилину. Ідентифікацію новоутворень проводили на основі даних [12–16].

Комплексний диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи проводили на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми МОМ (Будапешт). Нагрівання зразків проводили із швидкістю  $10^\circ$  на хвилину до температури  $500$  і  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Як еталон використовували прожарений технічний глинозем. Отримані дані трактували відповідно до [17–19].

**Результати досліджень.** Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 1, кр. 1) фазовий склад продуктів гідратації розглянутого в'язучого системи  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 20H_2O$ , після витримки зразків в нормальних умовах ( $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $W=60 \text{ \%}$ ) представлений новоутвореннями типу мусковіту  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$  ( $d=0,501$ ;  $0,432$ ;  $0,337$ ;  $0,286$ ;  $0,267$ ;  $0,245$ ;  $0,224$ ;  $0,216$ ;  $0,195$ ;  $0,166 \text{ нм}$ ), ілітом  $K_{<1}Al_2[(Al, Si)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$  ( $d=0,332$ ;  $0,297$ ;  $0,285$ ;  $0,224$ ;  $0,165 \text{ нм}$ ), глауконітом  $K_{<1}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2-3} \cdot [Si_3(Al, Si)O_{14}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$  ( $d=0,49$ ;  $0,309$ ;  $0,267$ ;  $0,226$ ;  $0,218$ ;  $0,214$ ;  $0,20$ ;  $0,170 \text{ нм}$ ), гідрослюдою ( $d=0,455$ ;  $0,356$ ;  $0,332$ ;  $0,286$ ;  $0,253$ ;  $0,216$ ;  $0,201 \text{ нм}$ ) [12] та калієвими цеолітоподібними новоутвореннями типу  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$  ( $d=0,399$ ;  $0,235$ ;  $0,175 \text{ нм}$ ), К-натролітом  $K_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$  ( $d=0,58$ ;  $0,335$ ;  $0,318$ ;  $0,309$ ;  $0,253$ ;  $0,205$ ;  $0,197$ ;  $0,190$ ;  $0,158 \text{ нм}$ ), К-філіпсітом  $K_{10}(Al_{10}Si_{22}O_{64}) \cdot 20H_2O$  ( $d=0,426$ ;  $0,354$ ;  $0,318$ ;  $0,293$ ;  $0,253$ ;  $0,197$ ;  $0,191$ ;  $0,184 \text{ нм}$ ), цеолітами К-М ( $d=0,318$ ;  $0,293$ ;  $0,253$ ;  $0,245$ ;  $0,178 \text{ нм}$ ), К-F ( $d=0,399$ ;  $0,309$ ;  $0,235$ ;  $0,220$ ;  $0,184$ ;  $0,167 \text{ нм}$ ) та К-J ( $d=0,557$ ;  $0,427$ ;  $0,399$ ;  $0,266$ ;  $0,214$ ;  $0,209$ ;  $0,204 \text{ нм}$ ) [19].

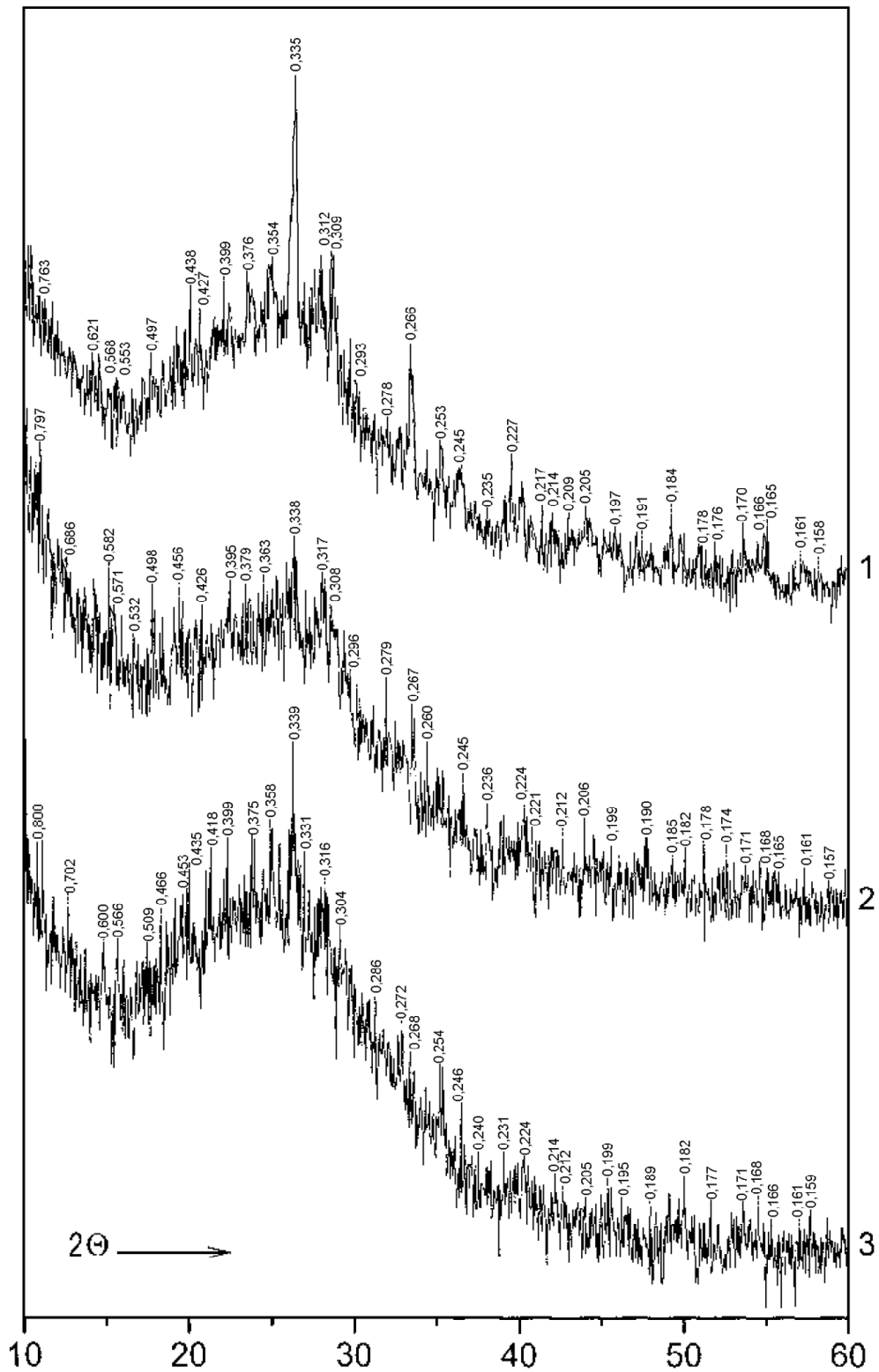


Рис. 1. Рентгенограми штучного каменю системи "K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6SiO<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub>O"  
після термообробки за температур, °C:  
1 – 20; 2 – 75; 3 – 550

Також на рентгенограмі фіксуються дифракційні всплески метаклаоліну ( $d=0,178; 0,166$  nm) та  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> ( $d=0,426; 0,335; 0,245; 0,197$  nm). Дані ДТГ (рис. 2, кр. 1) підтверджують наявність у складі продуктів гідратації глауконіту, для якого є характерним незначний ендоефект за температури

40 °С, а для інших новоутворень характерна втрата маси до 18 % в інтервалі температур 100–120 °С, що підтверджується даними [12, 13, 17–19].

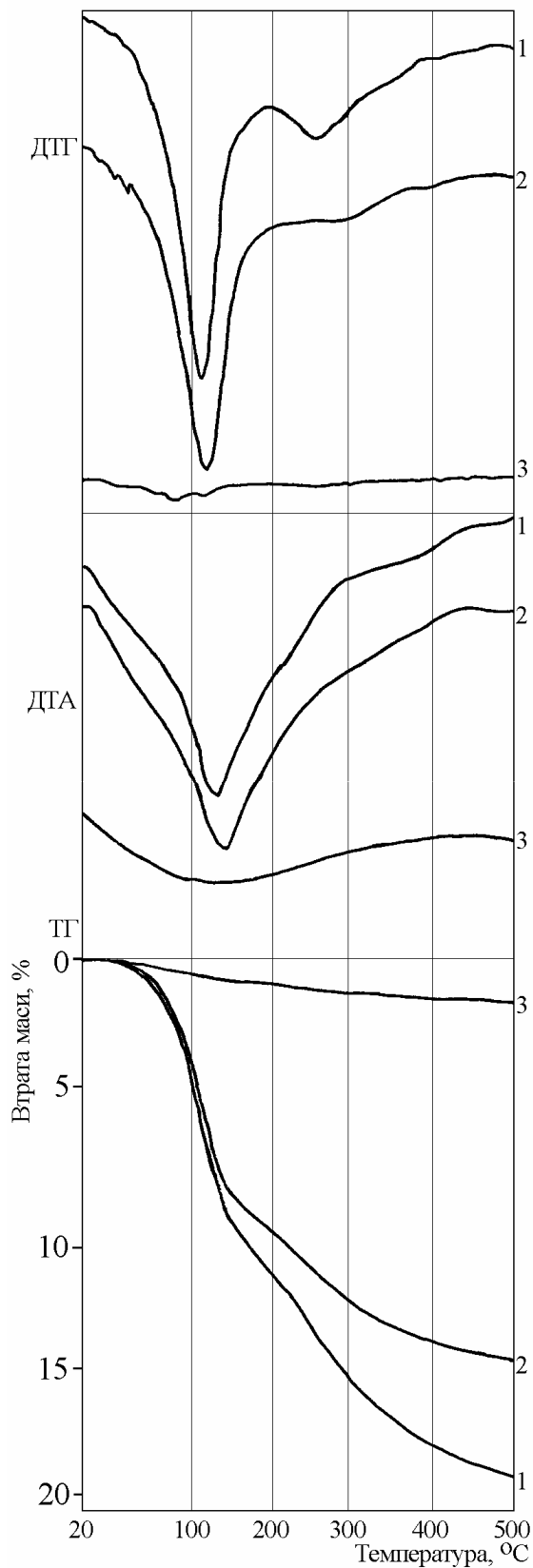


Рис. 2. Дериватограми штучного каменю системи  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 20H_2O$  після термообробки за температур, °С:  
1 – 20; 2 – 75; 3 – 550

Після тверднення гранул в умовах сушіння за температури 75 °С фазовий склад продуктів гідратації істотно змінюється. Так, внаслідок видалення адсорбційної вологи кількість метастабільних цеолітоподібних новоутворень типу К-Ф, К-М і К-Ж зменшується. Відмічено зростання цеолітоподібних новоутворень групи К-Н ( $d=0,686; 0,532; 0,426; 0,395; 0,363; 0,337; 0,296; 0,267$  нм) та К-шабазиту ( $d=0,691; 0,479; 0,391; 0,317; 0,291; 0,185$  нм). Незмінними фазами є новоутворення типу гідрослюд та К-натроліт. Дані термічного аналізу (рис. 2, кр. 2) підтверджують появу К-анальциму у складі продуктів гідратації лужного алюмосилікатного зв'язуючого за характером зміни маси по кривій ТГ, яка відбувається неперервно до температури 400 °С і не перевищує 14 %, що добре узгоджується з даними роїт [3, 13, 19].

За підвищення температури випалу гранул матеріалу до температури 500 °С склад продуктів дегідратації штучного каменю за даними РФА (рис. 1, кр. 3) поданий безводними алюмосилікатними сполуками типу каліюфіліту  $KAlSiO_4$  ( $d=0,61; 0,453; 0,373; 0,350; 0,292; 0,272; 0,235; 0,213; 0,176$  нм), лейцити  $KAlSi_2O_6$  ( $d=0,553; 0,375; 0,360; 0,317; 0,291; 0,199; 0,171; 0,166$  нм) та мікрокліна ( $d=0,399; 0,372; 0,347; 0,302; 0,253; 0,222; 0,216$  нм). Відмічені гідратні фази, які належать до глауконіту ( $d=0,49; 0,45; 0,369; 0,331; 0,226; 0,20; 0,171$  нм) та мусковіту ( $d=0,53; 0,247; 0,236; 0,225; 0,213; 0,194; 0,172; 0,159$  нм) та незначна кількість  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $d=0,268; 0,246; 0,2203$  нм) [13, 19]. Поява  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , за даними ДТА (рис. 2, кр. 3) відзначається екзо ефектом за температури 440 °С, який є характерним для кривої ДТА глауконіту [12, 17, 18].

**Висновки.** 1. Визначено вплив умов тверднення в'язучої системи  $K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2\cdot 20H_2O$  на процеси структуроутворення та спучування штучного каменю.

2. Показано, що витримка гранул із в'язучого в нормальних умовах ( $T = 20$  °С і  $W = 60$  %) сприяє утворенню гідрослюд (мусковіту, іліту та глауконіту). Такий напрямок структуроутворення в напрямку переваги гідрослюд (складу  $K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 3H_2O$ , калієвими філіпсітом і натролітом і цеолітами К-М, К-Ф і К-Ж) над цеолітоподібними новоутвореннями дає змогу під час випалювання ( $T=400\text{--}600$  °С) отримати штучний камінь з коефіцієнтом спучування 2,76 і вище.

3. Визначено, що обробка такого в'язучого за температури 75 °С змінює фазовий склад продуктів гідратації у напрямку переваги цеолітоподібних новоутворень К-Н, К-Г над гідрослюдами та К-натролітом. Такий напрямок структуроутворення дає змогу внаслідок випалювання ( $T=400\text{--}600$  °С) отримати штучний камінь з коефіцієнтом спучування 2,55 і вище.

4. Отримані дані уможливають розробити методи управління процесами структуроутворення та пороутворення під час створення ефективних теплоізоляційно-конструктивних матеріалів та вогнестійких покриттів.

1. Ростовская Г.С. Исследование грунтосиликатных бетонов на основе вяжущих, содержащих глинистые компоненты: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – К., 1967. – 20 с. 2. Жукова Р.С. Синтез и исследование щелочных алюмосиликатов на основе глинистых минералов и гидроокиси калия: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – К., 1972. – 16 с. 3. Сендеров Э.Э. Жизнеспособность равновесий с перенасыщенным кремнеземом растворами и их влияние на образование цеолитов // Природные цеолиты – М.: Наука, 1980. – С. 91–99. 4. Сендеров Э.Э. Особенности условий образования цеолитов // Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур / Под ред. Н.И. Хитарова. – М.: Наука, 1965. – С. 173–190. 5. Жукова Р.С. Синтез искусственного камня на основе минералов глин и соединений калия // Материалы II Всесоюз. науч. конф. “Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции”. – К.: КИСИ, 1979. – С. 7–8. 6. Ростовская Г.С. Взаимодействие естественных и обожженных глин с соединениями натрия и калия // Материалы II Всесоюз. науч. конф. “Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции”. – К.: КИСИ, 1979. – С. 8–9. 7. Рунова Р.Ф. Цементы на основе щелочных алюмосиликатных стекол // Материалы II Всесоюз. науч. конф. “Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции”. – К.: КИСИ, 1979. – С. 12–13. 8. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов – М.: Мир, 1985. – 420 с. 9. Barrer R.M. Zeolites and clay mineral as Sorbents and molecular sieves – London: Acad. Press., 1978. – 497 p. 10. Брек Д.

Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 778 с. 11. Роговой М.И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики – М.: Стройиздат, 1994. – 315 с. 12. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л., Казанцева Л.К. Цеолиты в строительных материалах. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – 320 с. 13. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1984. – 335 с. 14. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1985. – 511 с. 15. Семушин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов – Новосибирск: Наука, 1986. – 126 с. 16. Petrov S.L. X-ray quantitative determination of mordenite in zeolite rock // Докл. Болг. АН. – 1984. – Т. 37. – № 2. – С. 179–182. 17. Белицкий И.А., Букин Г.В., Топор Н.Д. Термографическое исследование цеолитов // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. – Новосибирск: Изд-во ВО АН СССР, 1972. – Т. 7.– С. 255–309. 18. Van Reewijk L.P. The thermal dehydration of natural zeolites. – Wageningen. – Netherlands. – Madedelingen Landboeahogeschool. – 1974. – 88 p. 19. Глуховский В.Д., Жукова Р.С. Синтез щелочных алюмосиликатов на основе глин и гидроксида калия // Материалы III Всесоюз. науч. конф. “Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции”. – К.: КИСИ, 1989. – Т. 1. – С. 42–44.

УДК 624.075: 539.3

О.Р. Давидчак

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра будівельної механіки

## РОЗРАХУНОК РАМ ІЗ ДОВІЛЬНИМ РОЗПОДІЛОМ МАСИ ТА РУХОМИМИ ВУЗЛАМИ НА ВІЛЬНІ КОЛИВАННЯ

© Давидчак О.Р., 2007

**Запропоновано методику дослідження вільних коливань рам із довільним розподілом мас та рухомими вузлами, розроблену на основі алгоритму методу граничних елементів і теорії квазидиференціальних рівнянь.**

**The method of research of free vibrations of frames is offered with the arbitrary division of the masses and mobile knots, developed on the basis of algorithm of method of maximum elements and theory quasi-differential equalizations.**

**Вступ. Стан проблеми.** Важливим етапом проектування рамних систем є визначення їх динамічних характеристик (частот вільних коливань, амплітуд вимушених коливань, динамічного коефіцієнта). Під час визначення цих параметрів у практичних методах розрахунку споруду із безмежним ступенем вільності заміняють системою із скінченною кількістю ступенів вільності шляхом зведення розподілених мас (власної ваги конструкції та навантаження) до зосереджених точкових мас. Цей підхід використовується і в сучасних програмних комплексах автоматизованого проектування, в основу яких покладено метод скінченних елементів. Проте відомо, що заміна пружної системи з безмежною кількістю ступенів вільності на системи із скінченною кількістю вільностей задовільно визначає тільки першу частоту, а збільшення точності досягається дробленням сітки скінченних елементів із відповідним збільшенням порядку системи рівнянь, до яких зводиться розрахунок. Цього недоліку позбавлений метод граничних елементів [1]. Проте він також потребує певних спрощень за вибору розрахункової схеми, якщо система має зосереджені маси або змінну жорсткість.