

Досліджено вплив співвідношення основних оксидів лужних гідроалюмосилікатів складу  $(0,7 \div 1\text{Na}_2\text{O} + 0 \div 0,3\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 \div 7)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  та температури твердіння  $20 \div 80^\circ\text{C}$  на процеси їх структуроутворення. При твердінні за нормальних умов оптимальною структурною формулою лужного гідроалюмосилікату є  $(0,2\text{K}_2\text{O} + 0,8\text{Na}_2\text{O}) \cdot 4,5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , що дозволяє отримувати водостійкий штучний камінь за рахунок синтезу гідратних новоутворень цеолітоподібних мінералів типу: цеоліту Na–A; натрієвого та калієвого гейландиту, а також калій-натрієвого філліпситу

**Ключові слова:** лужний гідроалюмосилікат, співвідношення основних оксидів, температура твердіння, фазовий склад, структуроутворення

Исследовано влияние соотношения основных оксидов щелочных гидроалюмосиликатов состава  $(0,7 \div 1\text{Na}_2\text{O} + 0 \div 0,3\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 \div 7)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и температуры твердения  $20 \div 80^\circ\text{C}$  на процессы их структурообразования. При твердении в нормальных условиях оптимальной структурной формулой щелочного гидроалюмосиликата является  $(0,2\text{K}_2\text{O} + 0,8\text{Na}_2\text{O}) \cdot 4,5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , что позволяет получать водостойкий искусственный камень за счет синтеза гидратных новообразований цеолитоподобных минералов типа: цеолита Na–A; натриевого и калиевого гейландита, а также калий-натриевого филлипсита

**Ключевые слова:** щелочной гидроалюмосиликат, соотношение основных оксидов, температура твердения, фазовый состав, структурообразование

# ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ ОКСИДІВ І ТЕМПЕРАТУРИ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЛУЖНИХ ГІДРОАЛЮМОСИЛІКАТІВ

**П. В. Кривенко**

Доктор технічних наук, професор\*

E-mail: pavlo.kryvenko@gmail.com

**В. І. Киричок**

Аспірант\*

E-mail: v.kyrychok@gmail.com

**С. Г. Гузій**

Кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник\*

E-mail: sguziy@ukr.net

\*Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського  
Київський національний університет  
будівництва і архітектури  
пр. Повітрофлотський, 31, м. Київ, Україна, 03037

## 1. Вступ

Відомо, що властивості будівельних композиційних матеріалів залежать від ефективності виконання функцій кожної зі складових композиції, матриці та її наповнювачів [1]. Управління цими властивостями можливе за допомогою оптимізації складу композиційної матриці, правильного вибору наповнювачів і технології створення композиційного матеріалу.

Композиційною матрицею на стадії створення композиції є зв'язуюча речовина, а на стадії експлуатації – штучний конгломерат, який вона утворює. Властивості цементних композитів в першу чергу залежать від виду зв'язуючої речовини та експлуатаційних властивостей штучного каменю, який утворився при структуроутворенні та характеризується його фазовим складом.

Уперше в роботі [2] було теоретично обґрунтовано та практично доведено можливість отримання штучного каменю на основі сполук лужних металів та алюмосилікатних компонентів. За природою процеси їх конденсації та гідратації не відрізняються від силікатних систем Земної кори. Відмінність полягає в умовах активації вихідних безводних мінеральних речовин.

В першому випадку активація досягається штучною термічною обробкою або дією активними речовинами, у другому – за рахунок дії сонячної енергії та енергії атмосферних реагентів.

Проведені дослідження науковою школою НДІВМ ім. В. Д. Глуховського (м. Київ, Україна) [3] довели наближеність до природних не тільки процеси структуроутворення лужних алюмосилікатів, а й продукти їх гідратації, які є аналогами природних цеолітів. У наукових роботах міжнародних колективів авторів [4, 5] опубліковані дослідження властивостей лужних алюмосилікатів, учені відзначають наявність у них спеціальних властивостей, таких як висока стійкість до дії агресивного навколишнього середовища та дії високих температур. Саме фазовий склад матриці являється основою забезпечення високих експлуатаційних та спеціальних властивостей лужних алюмосилікатів.

Тому дослідження впливу температури структуроутворення і співвідношення основних оксидів лужних алюмосилікатів на властивості та фазовий склад штучного каменю є актуальним питанням сучасного матеріалознавства у напрямку розширення сфери їх використання.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В результаті досліджень і вивчення процесів взаємодії глинистих мінералів із лужними реагентами було встановлено, що за нормальних умов твердіння штучний камінь у водному середовищі розм'якшується, тобто не є водостійким. Для надання йому водостійкості необхідна тривала температурна обробка [6].

Зазвичай, для отримання штучного каменю на основі лужних алюмосилікатів при низьких температурах (<100°C) і атмосферному тиску використовують водні силікатні розчини натрію або калію та високоактивні метакооліни. Лужні алюмосилікати на ранніх стадіях тверднення представлені N(K)-A-S-H гелем, а також активними аніонними групами у вигляді тетраедрів  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  та  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Тетраедри  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  та  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  в присутності лужного розчину утворюють більш складні системи з спільною вершиною – атому оксигену при конденсації компенсують свою валентність з переходом в стан з мінімальним запасом вільної енергії [7]. Кінцевими продуктами новоутворень являються цеолітоподібні лужні гідроалюмосилікати типу N(K)AS<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

Управління як процесом структуроутворення, так і експлуатаційними властивостями лужних гідроалюмосилікатів можливе за допомогою варіації співвідношення основних оксидів зв'язуючої речовини, дисперсності мінеральних часток і умовами тверднення. У публікаціях [8, 9] розглянуто вплив співвідношення основних оксидів зв'язуючого на властивості та фазовий склад за умов тверднення штучного каменю при температурах 20 °C, 85 °C і автоклавній обробці, але автори досліджень не розглядали вплив температур у діапазоні 20÷85 °C на властивості та фазовий склад лужних гідроалюмосилікатів.

Дослідження впливу складу лужного компонента та температури структуроутворення лужних гідроалюмосилікатів на основі золи випалу наведені у роботах [10, 11]. Зазначено покращення фізико-механічних властивостей штучного каменю при використанні змішаного натрій-калієвого лужного компонента, а також при підвищенні температури його твердіння.

Дослідження впливу температури обробки лужного гідроалюмосилікату на фізико-механічні властивості штучного каменю наведені у роботі [12]. Встановлена оптимальна температура обробки лужного алюмосилікату без зміни його структурної формули, вплив фазового складу каменю не розглянуто.

У роботі [13] було представлено результати досліджень впливу температури початкового тверднення (20÷100 °C) на механічні властивості та порову структуру штучного каменю, отриманого на основі випаленого кооліну. Дослідження впливу фазового складу лужного гідроалюмосилікату на властивості каменю не були наведені.

Дослідження впливу співвідношення оксидів лужних гідроалюмосилікатів та температури їх твердіння на властивості штучного каменю відображені у роботах [14–17]. Зазначено, що для отримання високих експлуатаційних характеристик каменю на основі лужних гідроалюмосилікатів існує необхідність у підвищенні температурах їх твердіння.

З метою розширення сфери використання лужних алюмосилікатних зв'язуючих речовин, перспективни-

ми являються дослідження фазового складу штучного каменю лужних гідроалюмосилікатів в залежності від співвідношення оксидів при нормальних та підвищених температурах твердіння 20÷80 °C, а також визначення їх впливу на його властивості.

## 3. Мета і задачі досліджень

Метою даної роботи є дослідження впливу співвідношення основних оксидів лужного гідроалюмосилікату та температури твердіння на структуроутворення та фазовий склад штучного каменю.

Для досягнення мети вирішувались наступні задачі:

- визначити вплив співвідношення оксидів та температури твердіння лужного гідроалюмосилікату на процес структуроутворення та властивості штучного каменю;

- встановити оптимальне співвідношення оксидів лужного гідроалюмосилікату з можливістю формування водостійкої структури каменю за умов твердіння при нормальних температурах.

## 4. Матеріали та методи дослідження

Для отримання лужного алюмосилікату загальної структурної формули  $(0,7\div 1\text{Na}_2\text{O} + 0\div 0,3\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \times (2\div 7)\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  використовували: метакоолін, мікрокремнезем та натрієве рідинне скло, за необхідності калієву чи додаткову натрієву складову вносили за допомогою водних розчинів їх гідроксидів.

Співвідношення основних оксидів розглядали в межах:  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0\div 0,3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,7\div 1$  (за умови  $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ ) і  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\div 7$ . Значення співвідношення  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  було прийнято постійним для забезпечення однакової в'язкості кожного складу гідроалюмосилікату (18 см за віскозиметром Суттарда). Розрахунок співвідношення основних оксидів здійснювали з урахуванням рекомендацій [18, 19].

Структуроутворення лужних алюмосилікатів відбувалось у дві стадії. Перша – початкове твердіння при температурі 20 °C, 40 °C, 60 °C і 80 °C відбувалось протягом 12 годин. Друга стадія – продовження твердіння протягом 27,5 діб при температурі 20 °C.

В якості критеріїв оцінки властивостей штучного каменю на основі лужних гідроалюмосилікатів було обрано його міцність при стиску ( $R_c$ ) та водостійкість (коефіцієнт розм'якшення,  $K_p$ ). Коефіцієнт розм'якшення описує співвідношення міцності при стиску штучного каменю, витриманого у воді (повне водонасичення), до міцності каменю у сухих умовах.

Визначення фазового складу продуктів гідратації лужних гідроалюмосилікатів вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного аналізів і електронної мікроскопії.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з мідною трубкою за напруги 30 кВ, струму 10...20 мА та діапазону кутів  $2\theta = 10\div 60^\circ$ . Ідентифікацію новоутворень проводили на основі даних, а також з використанням бази даних PDF-2 Data Base (Sets 1-50 plus 70-88) з програмним модулем JCPDFWIN 2.1 (JCPDS-ICDD, 2000 р.). Комплексний диференційно-

термічний аналіз проводили на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми MOM (Будапешт). Для ідентифікації результатів термічних методів дослідження використовували дані [18, 19].

### 5. Результати досліджень

На рис. 1, 2 наведені рентгенограми та електронні фотографії мікроструктури сколку штучного каменю в залежності від співвідношення  $SiO_2/Al_2O_3=2\div 7$  у вихідному складі лужного гідроалюмосилікату (при умові  $K_2O/R_2O=0,15$  та  $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3=1$ ) після температури твердіння  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Фазовий склад гідратних новоутворень при низьких співвідношеннях  $SiO_2/Al_2O_3=2\div 3$  після твердіння при температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$  характеризується цеолітоподібними новоутвореннями типу: Na-A цеоліту ( $d/n=0,699; 0,365; 0,336; 0,293\text{ нм}$ ), натроліту ( $d/n=0,287; 0,243; 0,138\text{ нм}$ ), усингіту ( $d/n=0,492; 0,347; 0,295\text{ нм}$ ). На електронних фотографіях мікроструктури сколку каменю помітна наявність аморфних фаз лужних гідроалюмосилікатів і частинок непрореагованого метаксаоліну (рис. 2).

Лужні гідроалюмосилікати зі співвідношенням  $SiO_2/Al_2O_3=4\div 5$  характеризуються наявністю цеолітоподібних новоутворень типу: Na-A цеоліту ( $d/n=0,699; 0,365; 0,336; 0,293\text{ нм}$ ), натрієвого гейландиту ( $d/n=0,509; 0,392; 0,296\text{ нм}$ ), калієвого гейландиту ( $d/n=0,342; 0,281; 0,273\text{ нм}$ ) та натрій-калієвого філіпситу ( $d/n=0,498; 0,408; 0,269\text{ нм}$ ). Кристалічність структури достатньо висока, на що вказує найбільша інтенсивність дифракційних сплесків на рентгенограмах (рис. 1) і електронних фотографіях мікроструктури штучного каменю (рис. 2).

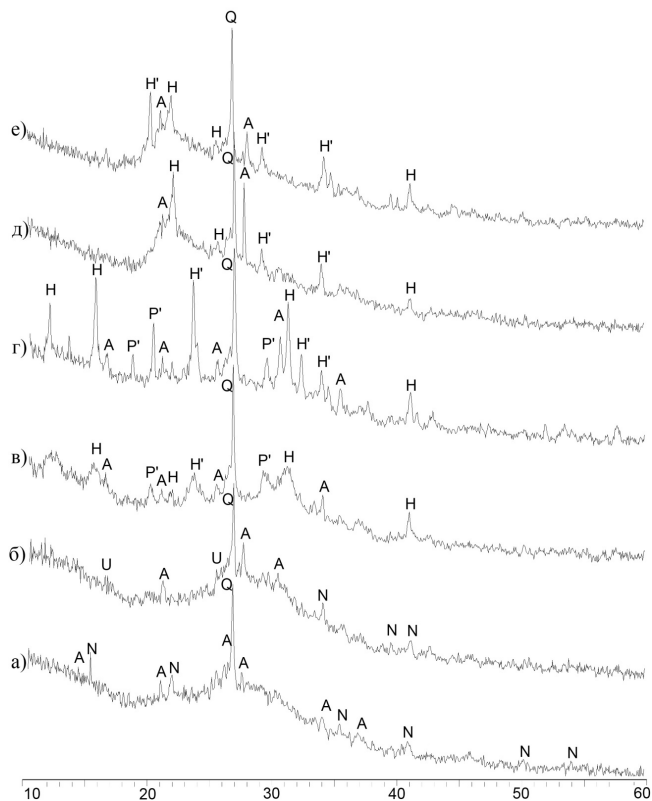


Рис. 1. Рентгенограми штучного каменю після твердіння при температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , отриманого при співвідношенні  $K_2O/R_2O=0,15$  та  $SiO_2/Al_2O_3$  відповідно: а – 2; б – 3; в – 4; г – 5; д – 6; е – 7. Позначення: Q – кварц; N – натроліт; A – цеоліт Na-A; U – усингіт; P' – Na-K філіпсит; H – Na гейландит; H' – K гейландит

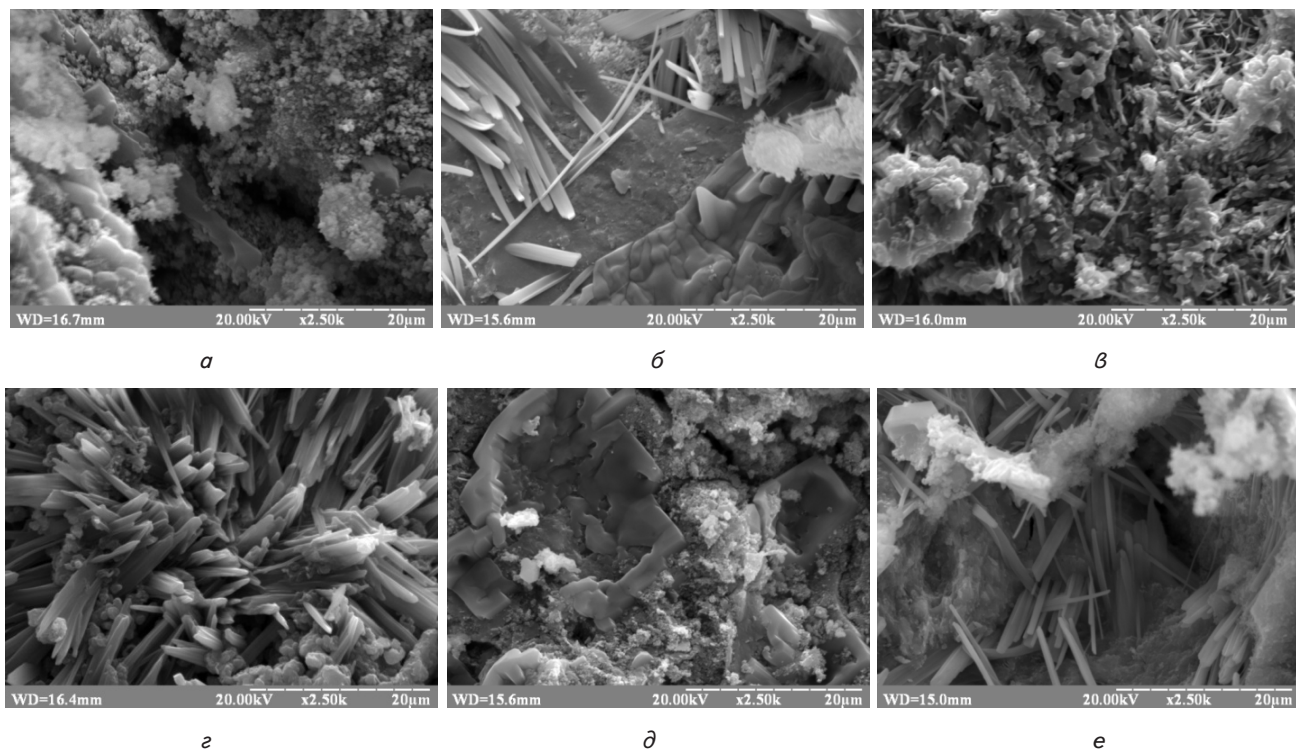


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні сколку штучного каменю після твердіння при температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$  при співвідношенні  $K_2O/R_2O=0,15$  та  $SiO_2/Al_2O_3$  відповідно: а – 2; б – 3; в – 4; г – 5; д – 6; е – 7 ( $\times 2500$  разів)

На рис. 3, 4 наведені рентгенограми та електронні фотографії мікроструктури сколку штучного каменю після твердіння при температурі твердіння 80 °С, отриманого при співвідношенні  $K_2O/R_2O=0\div0,3$ ,  $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3=1$  і  $SiO_2/Al_2O_3=5$ . При співвідношенні  $SiO_2/Al_2O_3=5$  фазовий склад штучного каменю характеризується цеолітоподібними новоутвореннями гейландитового та філліпситового типу (рис. 3), а в мікроструктурі штучного каменю помітна велика кількість субкристалічних фаз (рис. 4).

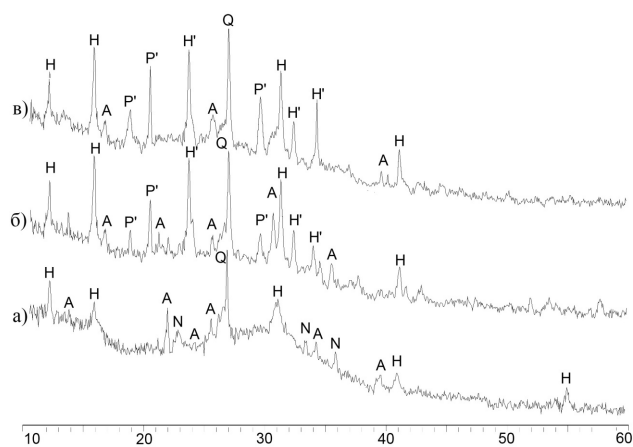


Рис. 3. Рентгенограми штучного каменю після твердіння при температурі 80 °С, отриманого при співвідношенні  $SiO_2/Al_2O_3=5$  та  $K_2O/R_2O$  відповідно: а – 0; б – 0,15; в – 0,3. Позначення: Q – кварц; N – натроліт; А – цеоліт Na-A; P’ – Na-K філліпситу; Н – Na гейландит; Н’ – К гейландит

Лужний гідроалюмосилікат (при  $K_2O/R_2O=0$ ) характеризується наявністю у фазовому складі таких цеолітоподібних новоутворень типу: натроліту, цеоліту Na-A та Na гейландиту. При заміщенні іонів натрію іонами калію, додатково утворюються цеолітоподібні новоутворення типу калієвого гейландиту і натрій-калієвого філліпситу, наявність у новоутвореннях фази натроліту не спостерігається, кристалічність продуктів гідратації збільшується.

На рис. 5 наведено діаграми впливу співвідношення оксидів лужного гідроалюмосилікату на міцність та водостійкість штучного каменю після твердіння при температурі 80 °С. Найвищими показниками міцності та водостійкості характеризуються гідроалюмосилікати з співвідношенням  $SiO_2/Al_2O_3=4,5\div6,5$  та  $K_2O/R_2O=0,15\div0,25$ . При співвідношенні  $SiO_2/Al_2O_3>5$ , міцність каменю дещо знижується. Введення до складу гідроалюмосилікату іонів калію сприяє підвищенню міцнісних характеристик та водостійкості каменю.

Рентгенограми та електронні фотографії мікроструктури сколку штучного каменю в залежності від співвідношення  $SiO_2/Al_2O_3=2\div7$  (при умові  $K_2O/R_2O=0,15$  та  $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3=1$ ) після твердіння при температурі 20 °С, наведені на рис. 6, 7.

За даними РФА фазовий склад штучного каменю після твердіння при температурі 20 °С, отриманого при співвідношенні  $SiO_2/Al_2O_3=2\div3$ , характеризується цеолітоподібними новоутвореннями типу: Na-A цеоліту, натроліту та уссингіту (рис. 6).

На електронних фотографіях мікроструктури сколку штучного каменю помітна наявність великої кількості частинок непрореагованого метакооліну (рис. 7).

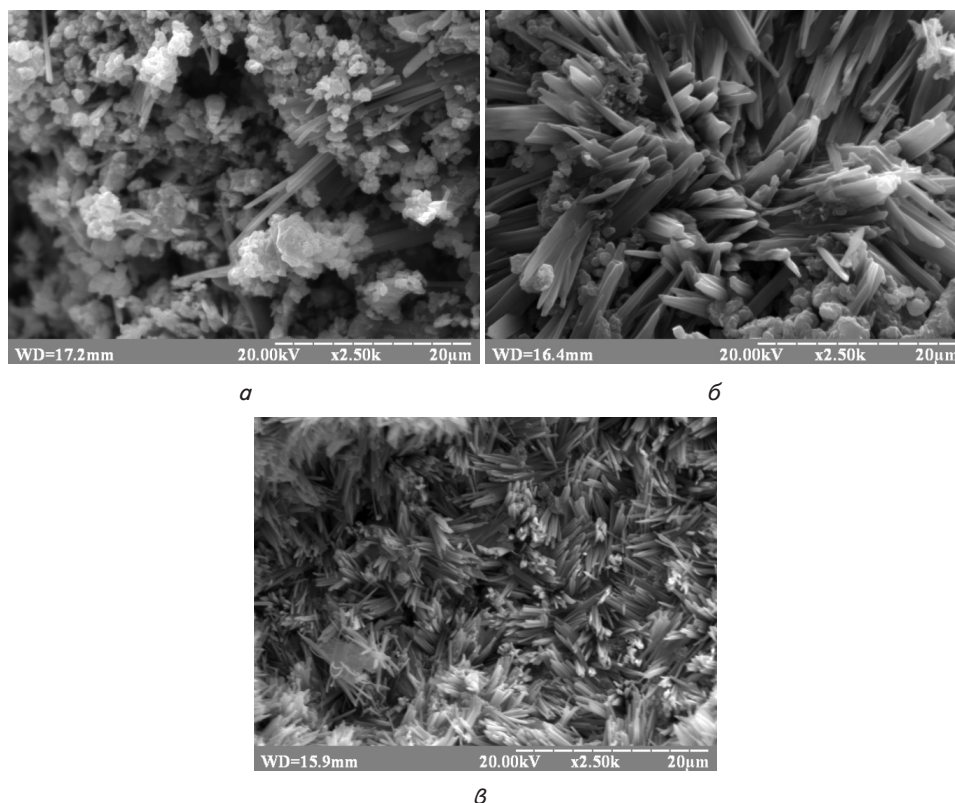


Рис. 4. Електронні фотографії мікроструктури сколку штучного каменю після твердіння при температурі 80 °С, отриманого при співвідношенні  $SiO_2/Al_2O_3=5$  та  $K_2O/R_2O$  відповідно: а – 0; б – 0,15; в – 0,3 (x2500 разів)

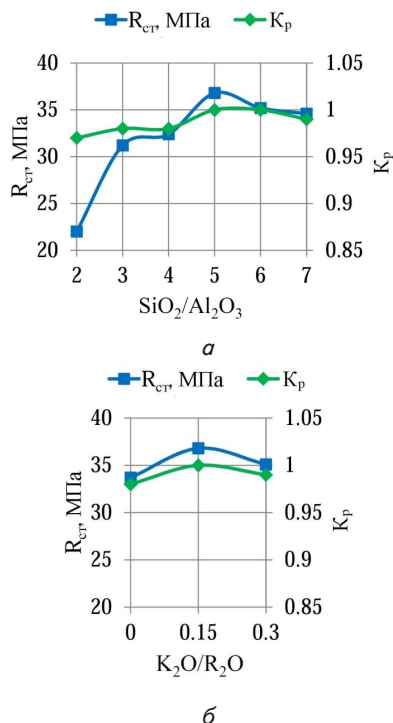


Рис. 5. Вплив співвідношення оксидів гідроалюмосилікату на міцність при стиску та водостійкість штучного каменю після твердіння при температурі 80 °С відповідно: а – SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при K<sub>2</sub>O/R<sub>2</sub>O=0,15; б – K<sub>2</sub>O/R<sub>2</sub>O, при SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5

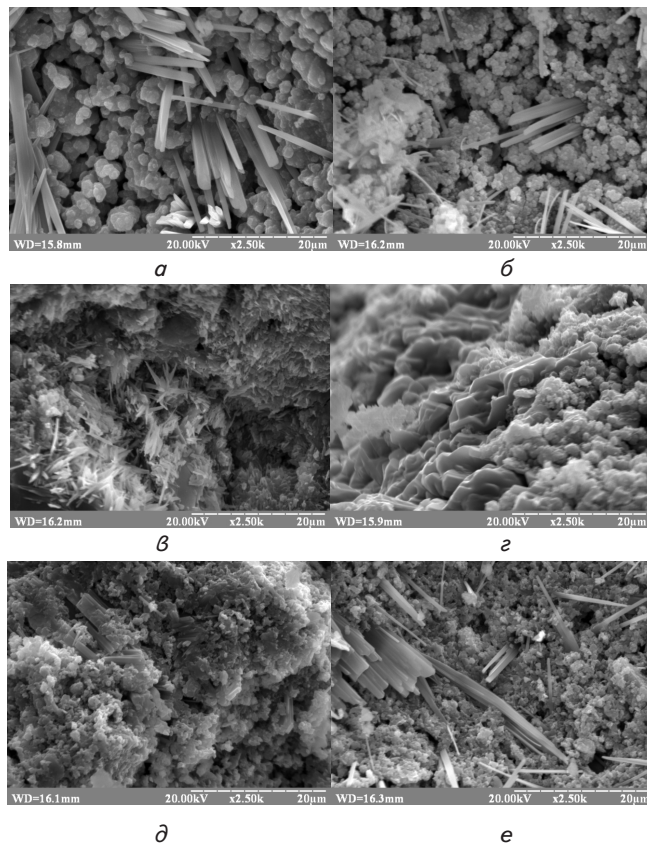


Рис. 7. Електронні фотографії мікроструктури штучного каменю після твердіння при температурі 20 °С, отриманого при співвідношенні K<sub>2</sub>O/R<sub>2</sub>O=0,15 та SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відповідно: а – 2; б – 3; в – 4; г – 5; д – 6; е – 7 (×2500 разів)

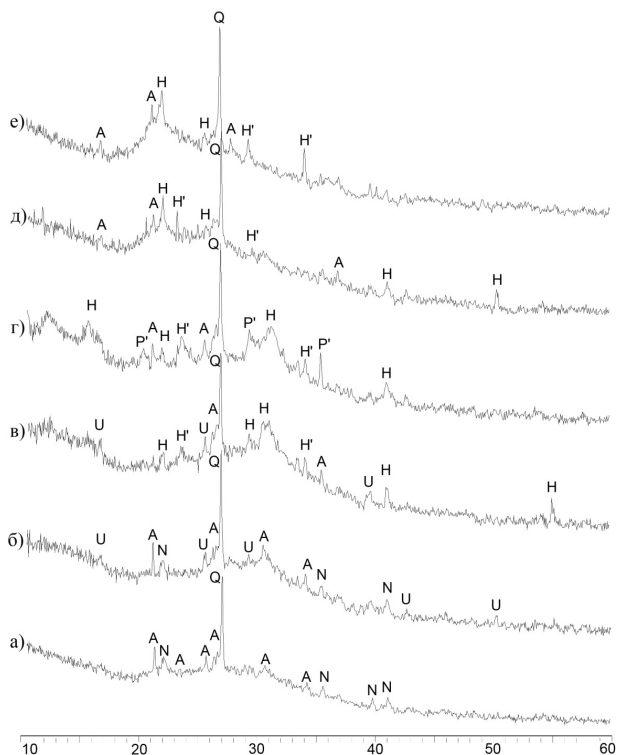


Рис. 6. Рентгенограми штучного каменю після твердіння при температурі 20 °С, отриманого при співвідношенні K<sub>2</sub>O/R<sub>2</sub>O=0,15 та SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відповідно: а – 2; б – 3; в – 4; г – 5; д – 6; е – 7. Позначення: Q – кварц; N – натроліт; А – цеоліт Na-A; U – уссингіт; P' – Na-K філліпситу; H – Na гейландит; H' – K гейландит

Лужні алюмосилікати із співвідношенням оксидів SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4 утворюють цеолітоподібні новоутворення типу: Na-A цеоліту, натрієвого гейландиту, калієвого гейландиту та уссингіту (рис. 6). При підвищенні співвідношення SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 5 наявні цеолітоподібні новоутворення типу Na-K філліпситу. При SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>5 фазовий склад характеризується цеолітоподібними новоутвореннями гейландитового типу (рис. 6). Зафіксовані новоутворення підтверджуються даними електронної мікроскопії (рис. 7).

На рис. 8, 9 наведено рентгенограми та електронні фотографії мікроструктури сколу штучного каменю в залежності від співвідношення K<sub>2</sub>O/R<sub>2</sub>O=0÷0,3 у вихідному складі лужного гідроалюмосилікату (при умові (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1 та SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5) після нормальних умов твердіння (W=65 % і T=20°C).

При введенні у склад лужного компоненту гідроалюмосилікату іонів калію фазовий склад штучного каменю характеризується наявністю цеолітоподібних новоутворень типу: цеоліту Na-A, натрієвого та калієвого гейландиту, Na-K філліпситу, кристалічність продуктів гідратації підвищується, що підтверджується електронними фотографіями мікроструктури каменю (рис. 9) та інтенсивністю дифракційних сплесків на рентгенограмах (рис. 8).

Вплив співвідношення оксидів гідроалюмосилікату на властивості штучного каменю після твердіння при температурі 20 °С наведено на рис. 10. Найвищими показниками міцності при стиску характеризуються гідроалюмосилікати з співвідношенням SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=

=3,5÷5,0 та  $K_2O/R_2O=0,15\div0,25$ . Водостійкість штучного каменю підвищується при  $SiO_2/Al_2O_3=4,0\div5,5$  та при введенні до складу лужного гідроалюмосилікату іонів калію у кількості  $K_2O/R_2O=0,15\div0,3$ .

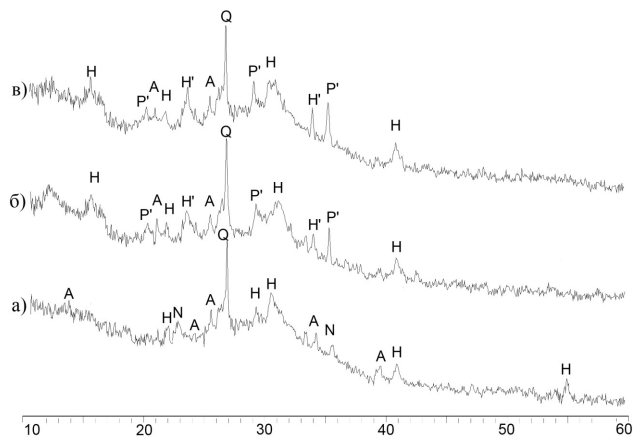
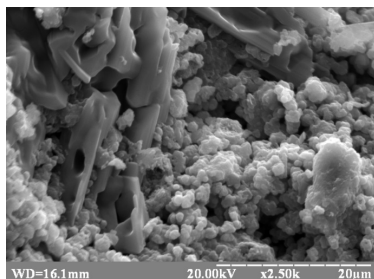
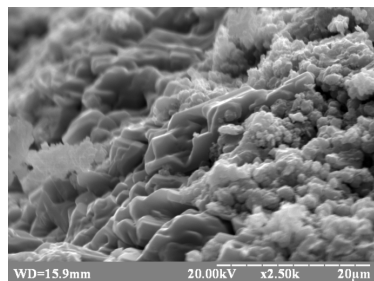


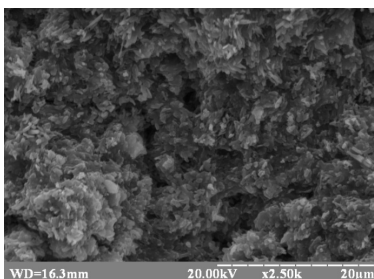
Рис. 8. Рентгенограми штучного каменю після твердіння при температурі 20 °С, отриманого при співвідношенні  $SiO_2/Al_2O_3=5$  та  $K_2O/R_2O$  відповідно: а – 0; б – 0,15; в – 0,3. Позначення: Q – кварц; N – натроліт; A – цеоліт Na-A; P' – Na-K філліпситу; H – Na гейландит; H' – K гейландит



а

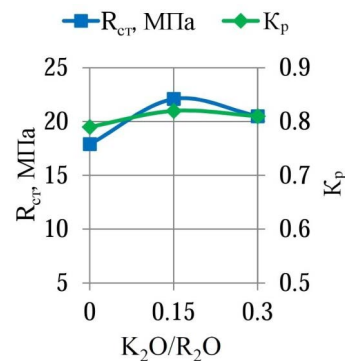
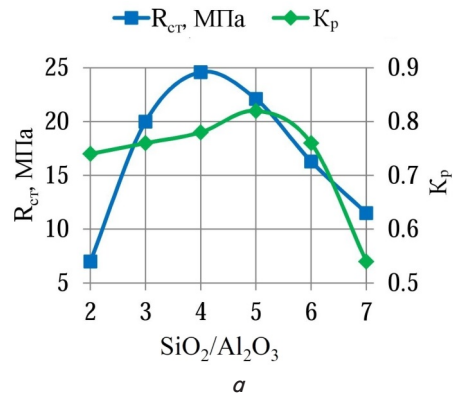


б



в

Рис. 9. Електронні фотографії мікроструктури сколу штучного каменю після твердіння при температурі 20 °С, отриманого при співвідношенні  $SiO_2/Al_2O_3=5$  та  $K_2O/R_2O$  відповідно: а – 0; б – 0,15; в – 0,3 (×2500 разів)



б

Рис. 10. Вплив співвідношення оксидів гідроалюмосилікату на міцність при стиску та водостійкість штучного каменю після твердіння при температурі 20°C відповідно: а –  $SiO_2/Al_2O_3$ , при  $K_2O/R_2O=0,15$ ; б –  $K_2O/R_2O$ , при  $SiO_2/Al_2O_3=5$

Результати дослідження впливу температури твердіння на фазовий склад штучного каменю на основі лужного гідроалюмосилікату наведено на рис. 11, 12.

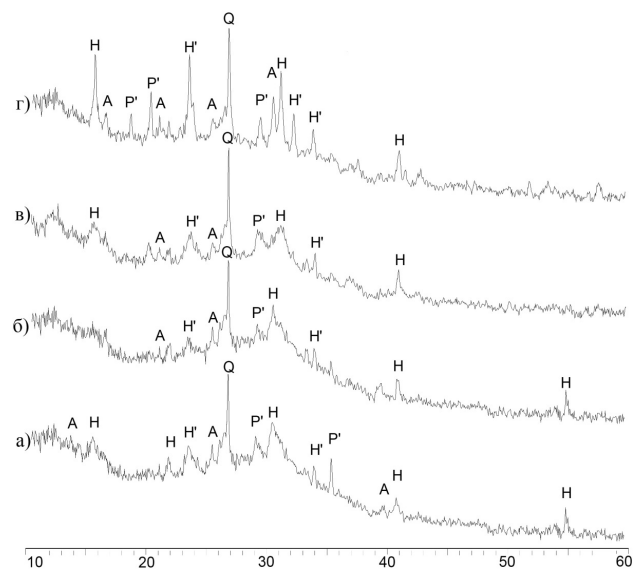


Рис. 11. Рентгенограми штучного каменю, отриманого при співвідношенні  $K_2O/R_2O=0,15$  та  $SiO_2/Al_2O_3=5$ , після твердіння при температурах, °С: а – 20; б – 40; в – 60; г – 80. Позначення: Q – кварц; A – цеоліт Na-A; P' – Na-K філліпситу; H – Na гейландит; H' – K гейландит

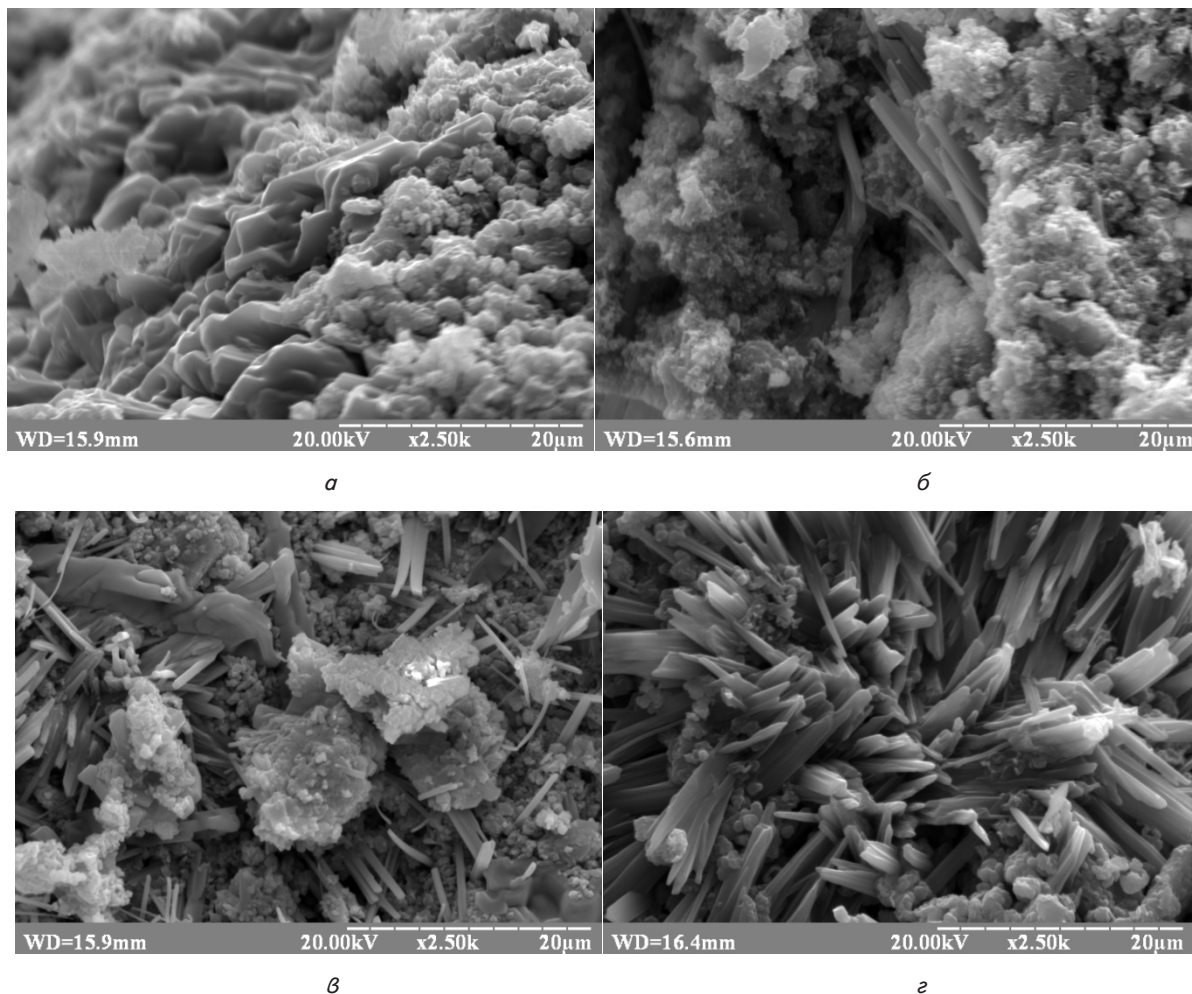


Рис. 12. Електронні фотографії мікроструктури штучного каменю, отриманого при співвідношенні  $K_2O/R_2O=0,15$  та  $SiO_2/Al_2O_3=5$ , після твердіння при температурах, °C: а – 20; б – 40; в – 60; г – 80 ( $\times 2500$  разів)

Визначено, що фазовий склад лужного гідроалюмосилікату при співвідношенні основних оксидів  $K_2O/R_2O=0,15$  і  $SiO_2/Al_2O_3=5$  характеризується наявністю цеолітоподібних новоутворень типу: Na-A цеоліту, калієвого та натрієвого гейландиту, а також натрій-калієвого філіпситу (рис. 11). Процес структуроутворення штучного каменю пришвидшується з підвищенням температури не впливаючи на фазовий склад, але збільшуючи їх ступінь кристалічності (рис. 12).

На рис. 13 наведено діаграму впливу температури твердіння лужного гідроалюмосилікату на властивості штучного каменю на його основі. При співвідношенні  $SiO_2/Al_2O_3=5$  та  $K_2O/R_2O=0,15$  істотне збільшення міцності відбувається при температурі твердіння  $40\div 80$  °C. Найвищою водостійкістю характеризується штучний камінь після теплової обробки при температурі  $60\div 80$  °C.

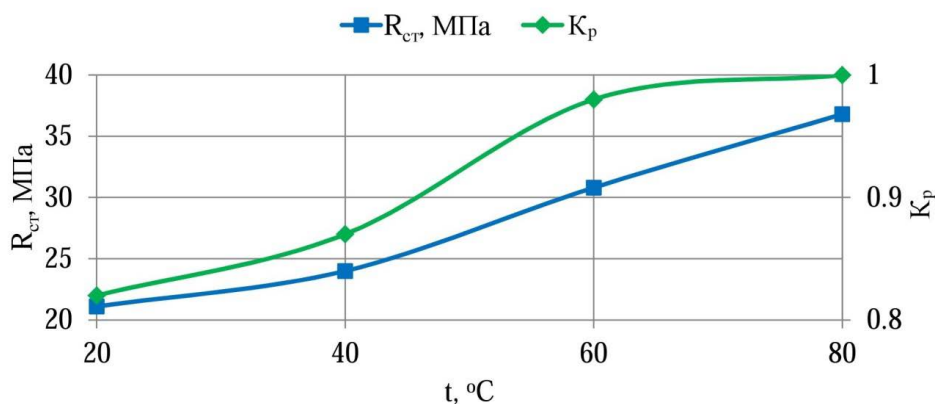


Рис. 13. Вплив температури твердіння штучного каменю після твердіння при температурі в діапазоні  $20\div 80$  °C при  $SiO_2/Al_2O_3=5$  та  $K_2O/R_2O=0,15$

**6. Обговорення результатів досліджень впливу співвідношення оксидів лужних гідроалюмосилікатів на фазовий склад та властивості штучного каменю на їх основі**

В ході оптимізації складів лужних гідроалюмосилікатів загальної структурної формули –  $(0,7\div 1)Na_2O+$

+0,3K<sub>2</sub>O)·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(2÷7)SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O виявлено, що фазовий склад штучного каменю найбільше залежить від співвідношення оксидів, температура твердіння в діапазоні 20÷80 °С лише підвищує швидкість структуроутворення цеолітоподібних гідроалюмосилікатів.

Визначальним фактором впливу на тип гідратних новоутворень є співвідношення SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, з його збільшенням утворюються цеолітоподібні фази з вищою кількістю кремнезему у кристалічній решітці. При твердінні лужного гідроалюмосилікату вище наведених структурних видів при нормальних умовах твердіння, з забезпеченням найвищого ступеня кристалічності структури, оптимальним є співвідношенням SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4÷5. Гідроалюмосилікати з таким співвідношенням оксидів характеризуються також найвищими показниками міцності та водостійкості штучного каменю на їх основі.

Уведення іонів калію до складу гідроалюмосилікату сприяє отриманню калієвих і натрій-калієвих цеолітоподібних новоутворень та підвищенню ступеня кристалічності зазначених фаз. Для прискорення структуроутворення лужного гідроалюмосилікату при нормальних умовах твердіння необхідно введення оксиду калію в K<sub>2</sub>O/R<sub>2</sub>O=0,15÷0,3. Введення іонів калію до складу лужних гідроалюмосилікатів також сприяє підвищенню водостійкості та міцнісних характеристик штучного каменю, незалежно від температури його твердіння.

При підвищенні температури твердіння лужного гідроалюмосилікату від 20 до 80 °С фазовий склад штучного каменю є практично незмінним, проте це призводить до підвищення швидкості структуроутворення та ступеню кристалічності штучного каменю.

У результаті аналізу впливу співвідношення оксидів лужного гідроалюмосилікату на властивості та склад штучного каменю визначено його оптимальну структурну формулу (0,2K<sub>2</sub>O+0,8Na<sub>2</sub>O)·4,5SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, що дозволяє за нормальних умов твердіння отримувати водостійкий штучний камінь за рахунок синтезу в складі гідратних новоутворень цеолітоподібних мінералів типу: цеоліту Na-A; натрієвого та калієвого гейландиту, а також калій-натрієвого філліпситу (рис. 14).

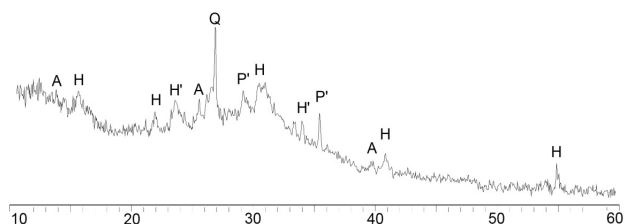


Рис. 14. Рентгенограма штучного каменю на основі лужного гідроалюмосилікату виду (0,2K<sub>2</sub>O+0,8Na<sub>2</sub>O)·4,5SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O після твердіння при температурі 20 °С протягом 90 діб. Позначення: Q – кварц; А – цеоліт Na-A; P’ – Na-K філліпситу; Н – Na гейландит; Н’ – К гейландит

Результати рентгенофазового аналізу підтверджуються даними ДТА. На кривій ДТА зафіксовано ступінчасту дегідратацію штучного каменю до 250 °С, що характерна для цеолітоподібних новоутворень типу

гейландиту та філліпситу, яка підтверджується також ендоефектом при 310 °С. Екзоэффекти (+) при температурах 360, 590 і 860 °С вказують на наявність у фазовому складі каменю цеолітоподібних новоутворень типу Na-A (рис. 15).

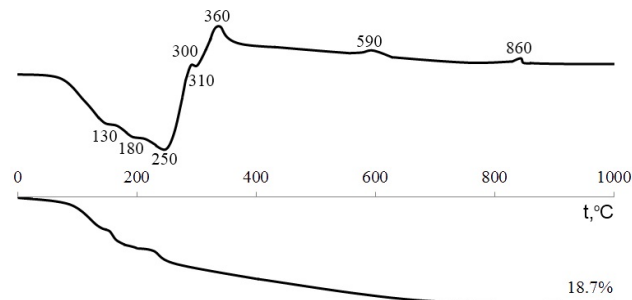


Рис. 15. Дериватограма штучного каменю на основі лужного гідроалюмосилікату виду (0,2K<sub>2</sub>O+0,8Na<sub>2</sub>O)·4,5SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O після твердіння при температурі 20 °С протягом 90 діб

На електронних фотографіях мікроструктури помітна щільна структура штучного каменю, наявні субкристалічні фази та велика кількість кристалічних новоутворень. Гейландитоподібні новоутворення характеризуються кристалами у вигляді призм-пластинок, філліпситоподібні – хрестоподібними кристалами (рис. 16).

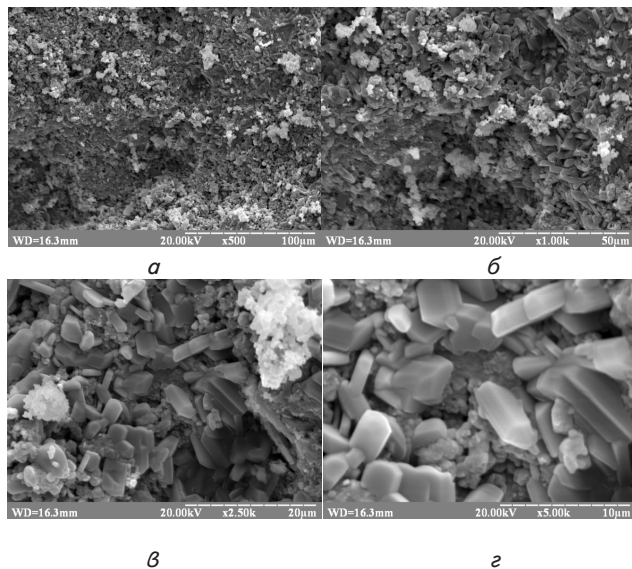


Рис. 16. Електронні фотографії мікроструктури сколу штучного каменю на основі лужного гідроалюмосилікату виду (0,2K<sub>2</sub>O+0,8Na<sub>2</sub>O)·4,5SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O після твердіння при температурі 20 °С протягом 90 діб зі збільшенням: а – ×500; б – ×1000; в – ×2500; з – ×5000

Таким чином, встановлено, що процес структуроутворення лужного гідроалюмосилікату оптимального складу (0,2K<sub>2</sub>O+0,8Na<sub>2</sub>O)·4,5SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O у напрямку синтезу цеолітоподібних новоутворень можливий за нормальних умов. Проте цей процес відбувається досить повільно і тому існує необхідність в його прискоренні.



## 7. Висновки

У результаті проведених досліджень визначено вплив співвідношення оксидів і температури твердіння лужного гідроалюмосилікату на структуроутворення та фазовий склад штучного каменю, зокрема:

– при співвідношенні  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$  лужного гідроалюмосилікату для забезпечення високих експлуатаційних властивостей каменю існує необхідність у підвищених температурах його твердіння  $60\div 80\text{ }^\circ\text{C}$ ;

– наявність у складі лужного гідроалюмосилікату іонів калію, при співвідношенні  $\text{K}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O} \geq 0,15$ , підвищує ступінь кристалічності та щільності структури штучного каменю та сприяє утворенню високо-кремнеземистих цеолітоподібних гідратних фаз;

– температура твердіння протягом перших 12 годин структуроутворення каменю у діапазоні  $20\div 80\text{ }^\circ\text{C}$ , при однаковому співвідношенні оксидів лужного гідроалюмосилікату, визначає ступінь кристалічності структури без зміни продуктів його гідратації.

Для формування водостійкої структури лужного гідроалюмосилікату за умов твердіння при нормальних температурах оптимальним співвідношенням оксидів є  $(0,2\text{K}_2\text{O}+0,8\text{Na}_2\text{O})\cdot 4,5\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , фазовий склад штучного каменю характеризується цеолітоподібними новоутвореннями типу: цеоліту Na-A; натрієвого та калієвого гейландиту, а також калій-натрієвого філліпситу.

Подальші дослідження можуть бути спрямовані на пошук хімічних модифікаторів лужного гідроалюмосилікату з метою прискорення процесів структуроутворення за нормальних умов твердіння.

## Подяки

Робота виконана в рамках державної теми № 1ДБ-2015 “Фізико-хімічні основи створення геоцементів і покриттів на їх основі для захисту бетону від корозії” (№ 0115U000332), що фінансується МОН України.

## Література

- Shi, C. High-performance construction materials: science and applications [Text] / C. Shi, Y. Mo. – London: World Scientific, 2008. – 448 p.
- Глуховский, В. Д. Грунтосиликаты [Текст] / В. Д. Глуховский. – Киев: Госстройиздат УССР, 1959. – 127 с.
- Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны [Текст] / под. ред. В. Д. Глуховского. – К.: Вища школа, 1979. – 232 с.
- Pacheco-Torgal, F. Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes [Text] / F. Pacheco-Torgal – Oxford, UK: Woodhead Publishing in Elsevier, 2014. – 852 p.
- Provis, J. L. Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications [Text] / J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer. – Elsevier: Amsterdam, 2009. – 464 p.
- Krivenko, P. Hydration Dehydration Structure Formation Processes in Geocements [Text] / P. Krivenko, G. Kovalchuk // Geopolymer Binders – Aachen, 2007. – P. 97–118.
- Marín-López, C. Synthesis and characterization of a concrete based on metakaolin geopolymer [Text] / C. Marín-López, J. L. Reyes Araiza, A. Manzano-Ramírez, J. C. Rubio Avalos, J. J. Perez-Bueno, M. S. Mu iz-Villareal et. al. // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45, Issue 12. – P. 1429–1432. doi: 10.1134/s0020168509120231
- De Silva, P. Kinetics of geopolymerization: role of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  [Text] / P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon // Cement and Concrete Research. – 2007. – Vol. 37, Issue 4. – P. 512–518. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.01.003
- Granizo, N. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics [Text] / N. Granizo, A. Palomo, A. Fernandez-Jiménez // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40, Issue 7. – P. 8975–8985. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.02.071
- Kovalchuk, G. Alkali-activated fly-ash: effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II [Text] / G. Kovalchuk, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo // Fuel. – 2007. – Vol. 86, Issue 3. – P. 315–322. doi: 10.1016/j.fuel.2006.07.010
- Fernandez-Jimenez, A. Alkali activated fly ash binders – A comparative study between sodium and potassium activators [Text] / A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, M. Criado // Materiales de Construcción. – 2006. – Vol. 56, Issue 281. – P. 51–56. doi: 10.3989/mc.2006.v56.i281.92
- Mo, B. Effect of curing temperature on geopolymerisation of metakaolin-based geopolymers [Text] / B. Mo, H. Zhu, X. Cui, Y. He, S. Gong // Applied Clay Science. – 2014. – Vol. 99. – P. 144–148. doi: 10.1016/j.clay.2014.06.024
- Rovnanik P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer [Text] / P. Rovnanik // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24, Issue 7. – P. 1176–1183. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023
- Guzii, S. G. Rehabilitation of Concrete Surfaces of Hydropower Engineering Structures Deteriorated by Soft Corrosion and Cavitation [Text] / S. G. Guzii, R. Hela, V. I. Kirichok // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 688 – P. 107–112. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.688.107
- Krivenko, P. V. Geocement-based Coatings for Repair and Protection of Concrete Subjected to Exposure to Ammonium Sulfate [Text] / P. V. Krivenko, S. G. Guzii, V. I. Kyrychok // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 923. – P. 121–124. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.923.121
- Kyrychok, V. Influence of Temperature on Structure Formation Processes Geocements for Rehabilitation of Concrete [Text] / V. Kyrychok, R. Drochytka, P. Kryvenko // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1122. – P. 111–114. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1122.111
- Kryvenko, P. Sulfate Resistance of Alkali Activated Cements [Text] / P. Kryvenko, S. Guzii, O. Kovalchuk, V. Kyrychok // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 865. – P. 95–106. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.865.95
- Barrer, R. Hydrothermal chemistry of zeolites [Text] / R. Barrer. – UK: London Academic Press, 1982. – 360 p.
- Zhdanov, S. P. Synthetic Zeolites. Vol. 1-2 [Text] / S. P. Zhdanov. – UK: Published by Routledge, 1990.