

4. Цапко Н.С. Фазовое равновесие высокобариевой области системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> / [Н.С. Цапко, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221. 5. Цапко Н.С. Продукты гидратации кальцийбарийсиликатного цемента / Н.С. Цапко, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33.

**References:** 1. Cox C.F. Biocomposition and reaction of pulp tissues to restorative treatments / C.F. Cox, A. A. Hafez // Dent Clin North Am. – 2001. – No 45. – P. 31 – 48. 2. Pitt-Ford T.R. A new root canal sealer based on calcium hydroxide / T.R Pitt-Ford, A.H.R. Rowe // Int. Endod. – 1989. – No 15 – P. 286 – 289. 3. Spangberg L.S.W. Endodontic filling materials / [L.S.W. Spangberg, D.C. Smith, D.F. Williams et all.] // Biocompatibility of dental materials. – 1982. – Vol. III, Ch. 8. – P. 368 – 384. 4. Tsapko N.S. Fazovoe ravnovesie vysokobarievoj oblasti sistemy BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> (Phase equilibrium of high barium area of BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system) / [N.S. Tsapko, G.N. Shabanova, S.M. Logvinkov et all.] // Voprosy khimii i khimicheskoy tehnolohii. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221. (in Russian). 5. Tsapko N.S. Produkty gidratatsii kal'cijbarijsilikatnogo cementa (The products of hydration of calcium-barium-silica-alumina cement) / N.S. Tsapko, A.N. Korogodskaja, G.N. Shabanova // Voprosy khimii i khimicheskoy tehnolohii. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33. (in Russian).

Поступила (Received) 19.10.15

УДК 666.943

**Г.М. ШАБАНОВА**, д-р техн. наук, гол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,  
**А.М. КОРОГОДСЬКА**, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,  
**А.С. КОРОЛЬОВ**, студ., НТУ «ХПІ»,  
**А.О. НАГОРНИЙ**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,  
**О.О. ГАПОНОВА**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,  
**С.М. БИКАНОВ**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

## ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ШЛАКОЛУЖНОГО В'ЯЖУЧОГО МАТЕРІАЛУ

У статті наведено результати розробки та оптимізації складу шлаколужного в'язучого матеріалу, отриманого з використанням гранульованого доменного шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського». Як активатор тверднення шлаколужного в'язучого обрано портландцемент, для уповільнення термінів тужавіння та підвищення міцності запропоновано використовувати тонкомелений пісок. За допомогою симплекс-гратчастого методу планування експерименту оптимізовано склад шлаколужного в'язучого для досягнення підвищеної міцності.

**Ключові слова:** шлак, шлаколушний в'язучий матеріал, портландцемент, тонкомелений пісок, міцність, умови тверднення, оптимізація.

© Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, А.С. Корольов, А.О. Нагорний, О.О. Гапонова, С.М. Биканов, 2015

**Вступ.** Шлаки – продукти високотемпературної взаємодії компонентів вихідних матеріалів – палива, руди, плавнів і газового середовища. Важко, мабуть, знайти іншу сировину, яка мала б таку безліч цінних якостей і при цьому так довго пробивала б шлях до широкого застосування в будівельній промисловості, як шлак. У багатьох районах України з шлаку побудовані багатопверхові будинки, промислові будівлі, зведені мости і дамби, прокладені стрічки автострад. З обтяжливого відходу він стає визнаною сировиною будівельної промисловості.

Шлаколувні в'язучі матеріали широко використовуються у сучасному будівництві, оскільки дозволяють замінити частково або повністю такий важливий компонент будівельних сумішей як портландцемент. Їх перевагами є висока легкоукладуваність цементної суміші; підвищена антикорозійність, що забезпечує тривалий термін служби залізобетонних виробів; підвищена водостійкість, яка захищає виріб від вишелушування і розтріскування; низьке виділення тепла у процесі гідратації, ця властивість зменшує ймовірність деформацій у процесі набору міцності бетоном та перешкоджає розтріскуванню бетону. За підсумкової міцності шлаколувні в'язучі матеріали анітрохи не поступаються портландцементом. Чим старіше шлаколувне в'язуче, тим воно міцніше [1 – 5]. Світлий відтінок шлаколувних в'язучих матеріалів робить їх просто незамінними при виконанні штукатурних робіт, що в подальшому дозволяє істотно заощадити на барвниках.

При отриманні шлаколувних в'язучих матеріалів доменні шлаки мають найбільше значення.

Вихід шлаку на 1 т чавуну складає на теперішній час 0,4 – 0,6 т.

Активність в'язучих можна регулювати вибором вихідної сировини і співвідношенням компонентів [6]. Введення різних добавок мінерального походження (глини, стекол, склоподібних і кристалічних гірських порід і відходів виробництва, а також спеків і клінкерних речовин, у тому числі портландцементного клінкеру) дозволяє отримати шлаколувні в'язучі матеріали з комплексом заданих властивостей.

Інтенсивність наростання міцності шлаколувних в'язучих матеріалів залежить від складу шлаків і природи лужного компонента. У ранні терміни тужавіння вона визначається загальною основністю в'язучої системи. При зменшенні основності шлаків необхідно збільшити основність лужного компонента.

Швидкість процесів структуроутворення шлаколувних в'язучих мате-

ріалів, а також набір міцності, істотно залежить від хімічного, мінералогічного та фазового складу шлаків. Так, зі збільшенням основності шлаків вона зростає, що підтверджується більш високою міцністю в'язучих на основних шлаках, що тверднули в нормальних умовах 28 діб.

**Експериментальна частина.** При розробці шлаколузних в'язучих матеріалів використовувались наступні сировинні матеріали:

1. гранульований доменний шлак ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат імені Ф.Е. Дзержинського»;
2. портландцемент ПЦ 1-500-Н ПАТ «Євроцемент Україна»;
3. пісок тонкомелений Нововодолазького родовища.

Доменний гранульований шлак був отриманий у вигляді крупнодисперсного порошку, що не дозволяє використовувати його при отриманні шлаколузних в'язучих без додаткової обробки. Тому для проведення випробувань шлак було домелено до величині питомої поверхні, близької до портландцементу.

Для встановлення можливості використання шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського» був визначений його хімічний склад, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 12,26;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,47;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 27,70;  $\text{CaO}$  – 47,50;  $\text{MgO}$  – 3,97;  $\text{MnO}$  – 0,91;  $\text{SO}_3$  – 0,60;  $\text{TiO}_2$  – 0,10;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 3,03;  $\text{SrO}$  – 0,30;  $\text{R}_2\text{O}$  – 0,06;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,10.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 1) встановлено, що основною фазою шлаків є  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який утворюється при гідратації  $\text{CaO}$ , залишкові піки якого спостерігаються на рентгенограмі.

$\text{CaCO}_3$  утворюється при взаємодії  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $\text{CaO}$  з  $\text{CO}_2$ .

Наявні також піки, характерні для складного феросилікату кальцію складу  $\text{CaFeSiO}_4$ , загальна кількість якого не перевищує 10 мас. %.

В результаті проведеного аналізу встановлено, що шлак може бути використаний у складі шлаколузного в'язучого при використанні лужних активаторів твердіння.

Якість гранульованого шлаку застосовуваного при виробництві в'язучих матеріалів визначається коефіцієнтом якості, який для даного шлаку складає 4,44, що дозволяє віднести шлак до першого сорту, внаслідок чого він може бути використаний для отримання високоякісного шлаколузного в'язучого матеріалу.

Залежність гідравлічної активності доменного шлаку розраховують за модулем активності, який для розглянутого шлаку складає 3,27, це свідчить

про можливість шлаку тверднути у присутності активаторів.

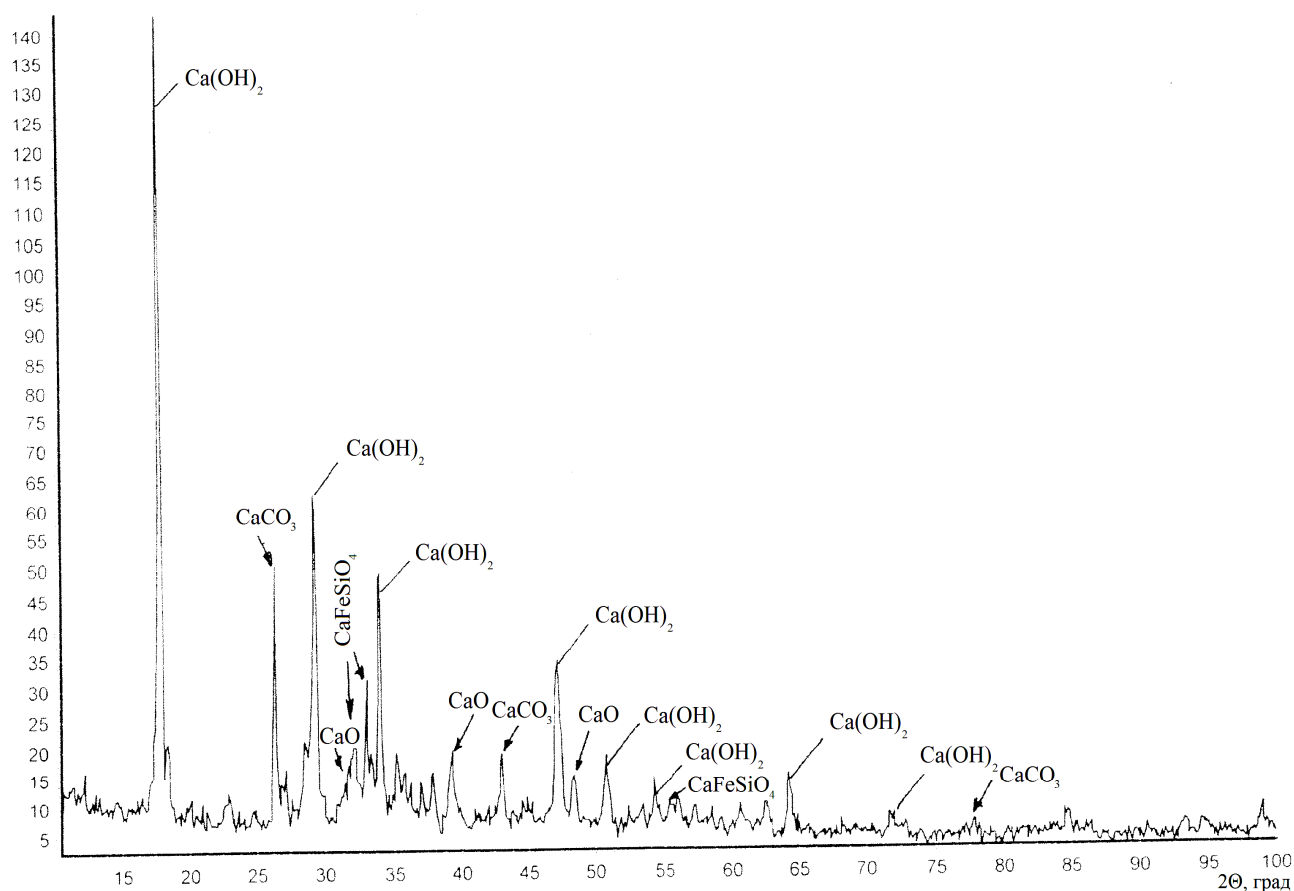


Рис. 1 – Рентгенограма шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського».

Для затворювання шлаку використовували:

- воду до отримання тіста з водов'язучим відношенням 0,27;
- розчин каустичної соди з концентрацією 14 мас. % до отримання тіста з рідиннов'язучим відношенням 0,25;
- натрієве рідке скло з модулем 2,9 та густиною 1300 кг/м<sup>3</sup> до отримання тіста з рідиннов'язучим відношенням 0,31.

Були сформовані зразки у вигляді кубів з розміром ребра 2×2×2 см, які тверднули впродовж 1 доби у повітряних умовах [7]. У подальшому зразки зберігали у повітряних, повітряно-вологих умовах та у воді. Активність зразків після 7 діб тверднення у різних умовах наведена у табл. 1.

Слід зазначити, що зразки, затворені водою та NaOH, які тверднули у воді, почали руйнуватись на другу добу тверднення, що відповідає активній гідратації CaO зі збільшенням об'єму.

Таким чином, як активатор тверднення для шлаколужного в'язучого

вибране рідке скло.

Таблиця 1 – Міцність на стиск зразків шлаколузних в'язучих у різних умовах тверднення при використанні різних активаторів

Активатор	Границя міцності зразків, МПа, в умовах тверднення		
	Повітряні	Повітряно-вологі	У воді
Вода	4,0	2,0	0,0
NaOH	4,0	3,0	0,0
Рідке скло	7,2	6,0	7,2

Оскільки за результатами визначення міцності шлак не має високої міцністю, тому для її підвищення і як додатковий активатор тверднення було запропоновано використовувати портландцемент. Однак при цьому відбувається миттєве тужавіння шлакоцементної композиції, тому як сповільнювач запропоновано застосувати тонкомелений пісок.

Оптимізація кількісного співвідношення компонентів шлаколузної композиції проводилася за допомогою симплекс-гратчастого методу планування експерименту [8]. Для опису залежності міцності композиції від кількісного співвідношення компонентів використовували поліном неповного третього порядку. Матриця планування експерименту наведена в табл. 2.

Таблиця 2 – Матриця планування експерименту

Коефіцієнт полінома	Компоненти суміші			Границя міцності при стиску ( $Y_{\sigma}$ ), МПа, при твердненні зразків 28 діб в умовах	
	пісок ( $x_1$ )	шлак ( $x_2$ )	цемент ( $x_3$ )	повітря	вода
$\eta_1$	1	0	0	2,4	3,9
$\eta_2$	0	1	0	7,8	15,5
$\eta_3$	0	0	1	33,0	34,0
$\eta_{12}$	0,5	0,5	0	1,9	1,9
$\eta_{13}$	0,5	0	0,5	14,6	18,4
$\eta_{23}$	0	0,5	0,5	14,6	21,3
$\eta_{123}$	0,33	0,33	0,33	16,5	25,3

За результатами експериментальних даних розраховано коефіцієнти поліномів, що виражають залежність міцності ( $Y_{\sigma}$ ) від кількісного співвідношення компонентів шлаколузної композиції.

Рівняння регресії мають вигляд:

при твердненні у повітряних умовах

$$Y_{\sigma} = 2,4 \cdot x_1 + 7,8 \cdot x_2 + 33,0 \cdot x_3 - 12,8 \cdot x_{12} - 12,4 \cdot x_{13} - 23,2 \cdot x_{23} + 201,9 \cdot x_{123};$$

при твердненні у воді

$$Y_{\sigma} = 3,9 \cdot x_1 + 15,5 \cdot x_2 + 34,0 \cdot x_3 - 31,2 \cdot x_{12} - 2,2 \cdot x_{13} - 13,8 \cdot x_{23} + 344,1 \cdot x_{123},$$

де  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  – вміст у шлаколузній композиції піску, шлаку та цементу, відповідно, мас. %.

Адекватність рівняння перевірялася за допомогою критерію Ст'юдента і постановкою додаткових контрольних експериментів. Рівняння регресії розраховувалися за допомогою ЕОМ з кроком варіювання 10 мас. %. За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки результатів експерименту побудовано симплекс – діаграми «склад – міцність» і проекції ліній рівного рівня для композицій, що тверднули у повітряних умовах та у воді (рис. 2 та рис. 3).

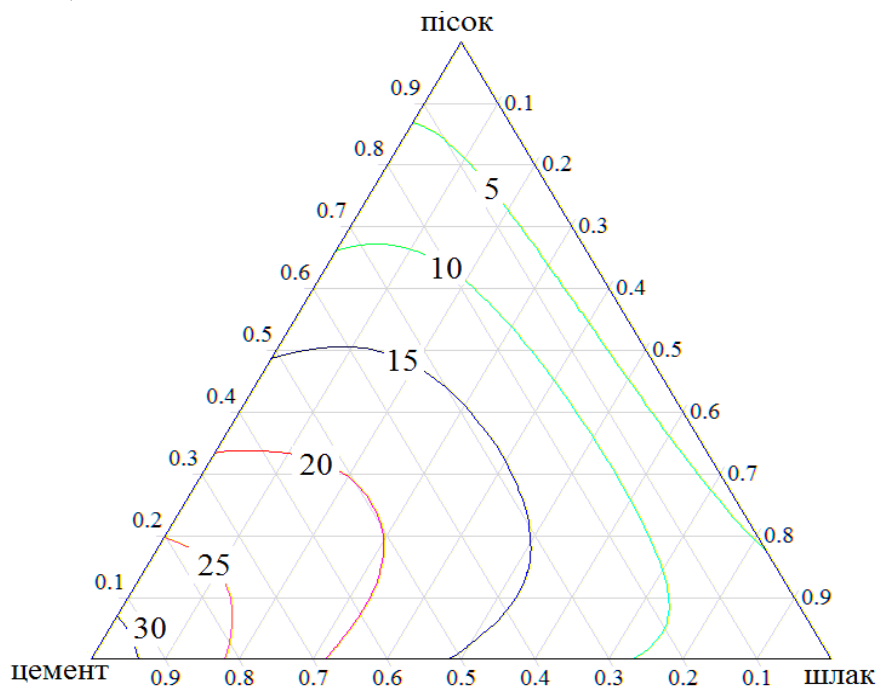


Рис. 2 – Симплекс – діаграма «склад композиції – міцність» та проекції ліній рівного рівня для зразків, що тверднули у повітряних умовах

Як видно з отриманих результатів, більшу міцність мають зразки, що тверднули у воді, що обумовлено наявністю у складі композиції гідралічно активного портландцементу.

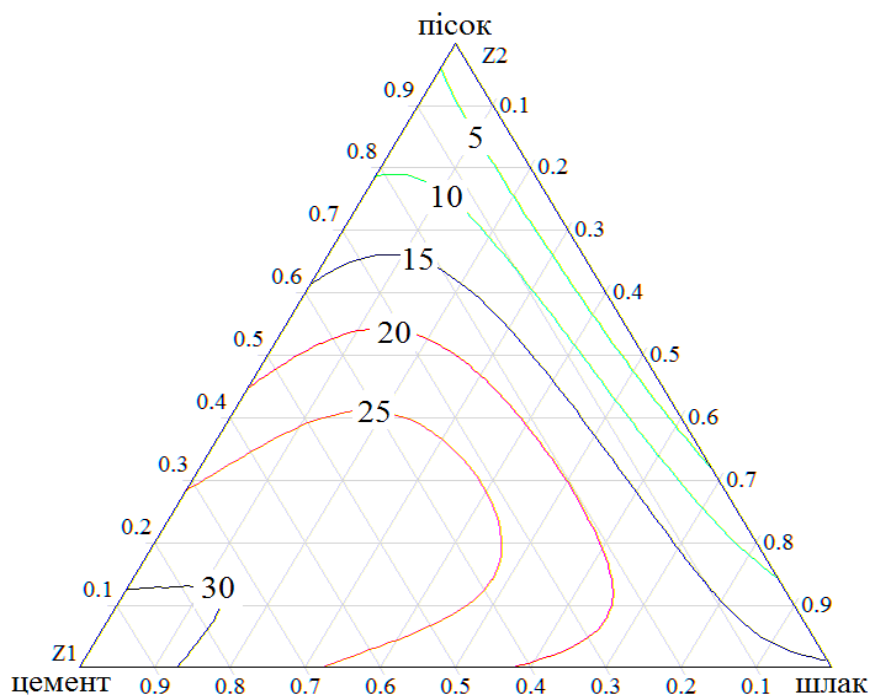


Рис. 3 – Симплекс – діаграма «склад композиції – міцність» та проєкції ліній рівного рівня для зразків, що тверднули у воді

### Висновок.

Таким чином, для отримання шлаколувної композиції високої міцності (понад 25 МПа) на основі гранульованого доменного шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Держинського», портландцементу ПЦ 1-500-Н ПАТ «Свроцемент Україна» та піску тонкомеленого Нововодолазького родовища, зачинених розчином рідкого скла при твердненні у воді необхідно дотримуватись наступного кількісного співвідношення компонентів: шлак – 5 – 40 мас. %; тонкомелений пісок – 5 – 30 мас. %; портландцемент – 30 – 90 мас. %.

**Список літератури:** 1. Глуховский В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – К.: Будівельник, 1978. – 184 с. 2. Пащенко О.О. В'язучі матеріали / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. – К.: Вища школа, 1995. – 416 с. 3. Palomo A. Alkali-activated Fly Ashes: A Cement for the Future / A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco // *Cement and Concrete Research*. – 1999. – Vol. 29. – P. 1323 – 1329. 4. Pacheco-Torgal F. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes / [F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli et al.]. – Cambridge (UK): Woodhead, 2014. – 830 p. 5. Shi C. Alkali-Activated Cements and Concretes / C. Shi, D. Roy, P. Krivenko. – Abingdon (UK): Taylor & Francis, 2006. – 377 p. 6. Kovtun M. Dry powder alkali-activated slag cements / M. Kovtun, E.P. Kearsley, J. Shekhovtsova // [Advances in Cement Research](#). – 2015. – Vol. 27, Iss. 8. – P. 447 – 456. 7. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с. 8. Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / В.В. Кафаров, С.Л. Ахназарова. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

**References:** 1. *Gluhovskiy V.D. Shlakoschelochnyie tsementyi i betonyi (Slag alkaline cements and concretes) / V.D. Gluhovskiy, V.A. Pahomov.* – Kiev: BudIvelnyk, 1978. – 184 s. 2. *Paschenko O.O. V'yazhuchi materiali (Binding materials) / O.O. Paschenko, V.P. Serbin, O.O. Starchevska.* – Kyiv: Vischa shkola, 1995. – 416 s. 3. *Palomoa A. Alkali-activated Fly Ashes: A Cement for the Future / A. Palomoa, M.W. Grutzeckb, M.T. Blancoa // Cement and Concrete Research.* – 1999. – Vol. 29. – P. 1323 – 1329. 4. *Pacheco-Torgal F. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes / [F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli et al.].* – Cambridge (UK): Woodhead, 2014. – 830 p. 5. *Shi C. Alkali-Activated Cements and Concretes / C. Shi, D. Roy, P. Krivenko.* – Abingdon (UK): Taylor & Francis, 2006. – 377 p. 6. *Kovtun M. Dry powder alkali-activated slag cements / M. Kovtun, E.P. Kearsley, J. Shekhovtsova // Advances in Cement Research.* – 2015. – Vol. 27, Iss. 8. – P. 447 – 456. 7. *Horshkov V.S. Metody fyzyko-khymycheskoho analiza vyazhushchykh veshchestv (Methods of physical and chemical analysis of binding materials) / V.S. Horshkov, V.V. Tymashev, V.H. Savel'ev.* – Moscow: Vysshaya shkola, 1981. – 335 s. 8. *Kafarov V.V. Optymyzatsyya eksperymenta v khymyy u khymycheskoy tekhnolohyy (Optimization of experiment in chemistry and chemical technology) / V.V. Kafarov, S.L. Akhnazarova.* – Moscow: Vysshaya shkola, 1978. – 319 s.

Надійшла (Received) 22.09.15

УДК 666.9.015.66

**Г.Н. ШАБАНОВА**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**В.Н. ШУМЕЙКО**, мл. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»,  
**Д.А. ЛИТВИНОВ**, студ., НТУ «ХПИ»

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК-ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Исследованы физико-механические свойства цементного камня с применением казеина и тиосульфата натрия в качестве добавок к портландцементу. Приведены экспериментальные данные и установлено оптимальное содержание использования указанных добавок, повышающие свойства портландцемента. Показано, что при использовании тиосульфата натрия цементный камень имел повышенные показатели прочности при сжатии. Применение казеина дает возможность использования его в качестве пластифицирующей добавки, которая существенно понижает водоцементное отношение, расширяет интервал технологической пригодности и обеспечивает удобоукладываемость цементсодержащей композиции.

**Ключевые слова:** портландцемент, добавки, свойства, прочность, сроки схватывания, водоцементное отношение.

### **Введение.**

Развитие строительной индустрии осуществляется под знаком все возрастающих требований по рациональному и эффективному использованию

© Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Д.А. Литвинов, 2015