

*О.І. Башинський, канд. техн. наук, доцент, М.З. Пелешко, канд. техн. наук,
Т.Г. Березанський (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ВПЛИВ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ

Стаття присвячена питанням розробки жаростійких композиційних в'язучих одержаних шляхом механо-хімічної активації у вібраційному млині портландцементу з мінеральними і хімічними добавками та закономірностям їх структуроутворення. Експериментально підтверджена можливість використання підвищеної кількості активних мінеральних добавок для одержання жаростійких композиційних в'язучих. Показано, що механоактивація є одним із ефективних шляхів максимального використання потенційних можливостей портландцементу.

Ключові слова: механо-хімічна активація, вібротлин, жаростійкі в'язучі, структуроутворення, мінеральні добавки.

Вступ. Стійкість бетону – це здатність матеріалу довго зберігати свої властивості: вогнестійкість і жаростійкість, морозостійкість, стійкість бетону в хімічно агресивному водному і газовому середовищі, зберігати свої експлуатаційні якості при роботі в несприятливих умовах зовнішнього середовища без значних пошкоджень і руйнування.

Бетон належить до вогнестійких матеріалів. Внаслідок порівняно малої теплопровідності бетону короткочасна дія високих температур не встигає викликати значного нагрівання бетону та арматури, що знаходиться під захисним шаром. Значно небезпечніше поливання сильно розігрітого бетону холодною водою (при гасінні пожежі), вона неминуче викликає утворення тріщин, руйнування захисного шару і оголення арматури при дії високих температур. В умовах тривалої дії високих температур звичайний бетон на основі портландцементу не придатний до експлуатації при температурі вище 250⁰С. Встановлено, що при нагріванні звичайного бетону вище 250-300⁰С відбувається зниження міцності з розкладанням гідроксиду кальцію і руйнуванням структури цементного каменя [1]. При температурі вище за 550⁰С зерна кварцу в піску і гранітному щебені починають розтріскуватися внаслідок переходу кварцу при цих температурах в іншу модифікацію (тридиміт), що пов'язане із значним збільшенням об'єму зерен кварцу і утворенням мікротріщин в місцях зіткнення зерен заповнювача і цементного каменя. При подальшому підвищенні температури руйнуються і інші структурні елементи звичайного бетону. Науковими роботами [1], а також практикою встановлена можливість отримання на основі портландцементу жаростійкого бетону, здатного працювати при температурах 1100-1200⁰С і більше.

Для цього в бетон необхідно вводити тонкомелені кремнеземні або алюмокремнеземні добавки, які зв'язують вільний гідроокис кальцію, що виділяється при гідратації цементу. У якості ж заповнювачів застосовують матеріали, що мають достатню вогнестійкість і термостійкість, наприклад шамот, базальт, доменний шлак, туфи. Максимальна температура, що витримується конструкціями, залежить, від вогнестійкості і термостійкості заповнювачів і тонкомелених добавок.

Постановка проблеми. На шляху значного скорочення матеріальних та енергетичних ресурсів значна увага приділяється розробці та впровадженню енергозберігаючих технологій при виготовленні цементів та будівельних виробів на їх основі. Одним із перспективних напрямків розвитку будівельної індустрії є виробництво композиційних цементів, які містять у своєму складі мінеральні та комплексні хімічні добавки поліфункційної дії і характеризуються рядом покращених будівельно-технічних властивостей.

При цьому оптимальним, із точки зору вдосконалення технології жаростійких цементів, є змішування та домелювання у вібраційному млині портландцементу з мінеральними та хімічними добавками, що мають відповідні якісні характеристики [4, 5]. В результаті механічної дії на тверде тіло, частина енергії, яка залишається в твердому тілі як надлишкова, забезпечує підвищення хімічної активності механічно оброблених систем. Найбільшою міцністю, максимальною швидкістю тверднення і вищим ступенем гідратації характеризуються цементні, одержані у вібротлинах, де помел відбувається ударно-стираючим способом [4].

Мета. Встановлення закономірностей направленої форми структури цементного каменю, що є обов'язковою умовою створення бетонів із заданими будівельно-технічними властивостями.

Виклад основного матеріалу. Для порівняльних досліджень цементні композиції готувались шляхом розмелення портландцементу з різною кількістю мінеральних додатків до заданої питомої поверхні в лабораторному вібраційному млині. З метою виявлення властивостей досліджуваних цементів за високих температур проводились експерименти із зразками, що тверднули протягом 7, 28 діб, і в подальшому нагрівались до 100, 200, 400, 600, 800, 1100 і 1200⁰С. Після витримки протягом 4 годин зразки охолоджували, випробовували і вивчали різними методами фізико-хімічних досліджень.

Встановлено, що міцність цементного каменю під час нагрівання до 200-300⁰С збільшується завдяки ущільненню структури внаслідок виділення води, яка адсорбується гелем двокальцієвого силікату, а також кристалізації гідроксиду кальцію, який сприяє ущільненню структури цементного каменю за звичайних температур. Міцність γ -C₂S при 200-300⁰С збільшується майже на 100% порівняно із початковою. В разі нагрівання вище 300⁰С відбувається спад міцності внаслідок деформацій, що виникають між гелеподібною частиною цементного каменю і зернами клінкеру, які не розклались (міцність C₃S падає на 20-50%). Різка падіння міцності відбувається під час нагрівання до 500-600⁰С. Порушення структури підсилюються дегідратацією гідроксиду кальцію. За температури 1200⁰С міцність гідратованих цементів становить 35-40% міцності зразків, що тверднули у нормальних умовах.

Дослідження залежності фізико-механічних властивостей клінкерних мінералів від температури нагрівання показали, що із збільшенням температури нагрівання до 1200⁰С їх міцність зменшується (рис. 1). Найбільшу міцність тверднення має трикальцієвий силікат.

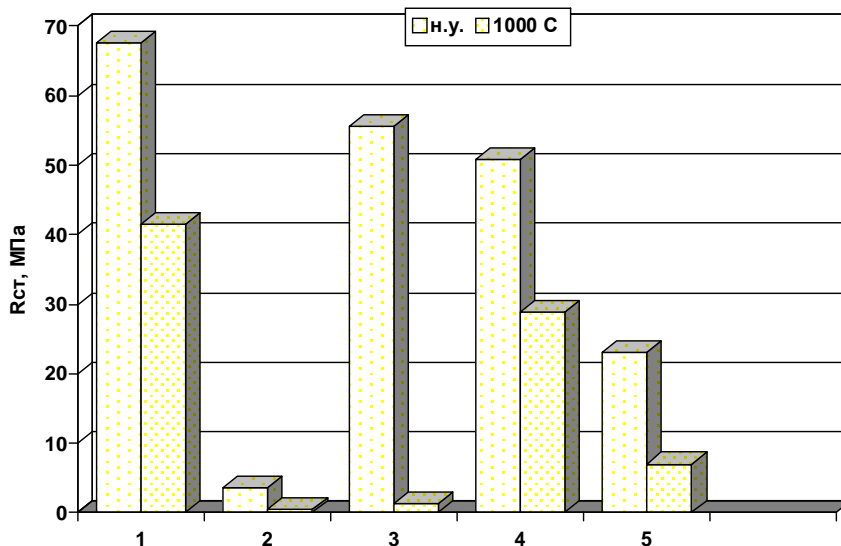


Рис. 1. Міцність цементних мінералів у віці 28 діб при нагріванні до 1200⁰С:
1 – C₃S, 2 – β-C₂S, 3 – C₄AF, 4 – CA, 5 – C₁₂A₇

Застосування звичайного портландцементу для приготування жаростійких бетонів не дає позитивних результатів, оскільки найбільший спад міцності портландцементного каменю відбувається при нагріванні його до температури 600⁰С, внаслідок утворення CaO і вторинної його гідратації до гідроксиду кальцію. Для запобігання руйнуванню цементного каменю під час дії на нього високих температур необхідно зв'язати Ca(OH)₂ у гідроалюмінати і гідросилікати кальцію, що досягається шляхом введення до складу портландцементу активних мінеральних додатків [2, 3].

Роботами ряду дослідників встановлено [1], що вільний оксид кальцію добре зв'язується за дії високих температур речовинами, які містять в своєму складі кремнезем та глинозем. Для цього в бетон необхідно вводити тонкомелені кремнеземні або алюмокремнеземні добавки. У якості ж заповнювачів застосовують матеріали, що мають достатню вогнестійкість і термостійкість, наприклад: шамот, базальт, андезит, доменний шлак і туфи. Максимальна температура, що витримується конструкціями, залежить, від вогнестійкості і термостійкості заповнювачів і тонкомелених додатків. Так, за використання шамоту і тонкомелених додатків максимальна експлуатаційна температура жаростійких бетонів на основі портландцементу сягає 1100-1200⁰С. При максимальній експлуатаційній температурі 700⁰С можна в якості заповнювача до бетону застосовувати базальт, діабаз, андезит, доменний шлак, бій глиняної цеглини, а в якості тонкомеленого додатку - пемзу, золу-виносу, гранульований доменний шлак. Аналогічного ефекту досягнемо при заміні портландцементу в бетоні шлакопортландцементом без введення тонкомелених додатків. Для приготування жаростійкого бетону з експлуатаційною температурою до 1300-1400⁰С слід застосовувати глиноземистий цемент з дрібним і крупним заповнювачами з шамоту.

Для вивчення особливостей процесів структуроутворення досліджувався вплив мінеральних додатків золи-виносу, доменного гранульованого шлаку та шамоту на фазовий склад цементного каменю, що тверднув за високих температур. Композиційні цемента для жаростійких бетонів дотували шляхом змішування та домелювання у вібраційному млині портландцементу з тонкомеленими мінеральними та хімічними добавками, що мають відповідні якісні характеристики до заданої питомої поверхні.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що введення мінеральних додатків сприяє утворенню підвищеної кількості гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію. Не-гідратований портландцемент характеризується інтенсивними лініями алітової, белітової фази, чотирикальцієвого алюмофериту та трикальцієвого алюмінату ($d/n = 0,302; 0,276; 0,273; 0,260; 0,218$ нм та ін). Слід відзначити наявність на дифрактограмі характеристичної лінії двоводневого гіпсу з $d/n = 0,756$ нм. На дифрактограмах через 7 та 28 діб гідратації ще фіксуються лінії негідратованих мінералів, інтенсивність яких зменшується з тривалістю гідратації. Також, слід відзначити присутність ліній гідроксиду кальцію ($d/n = 0,490$ нм) та еtringіту ($d/n = 0,973; 0,560$ нм). В разі введення додатку тонкомеленого шамоту до складу портландцементу спостерігається збільшення інтенсивності ліній еtringіту, зменшення лінії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при збільшенні ступеня гідратації алітової та белітової фаз, що свідчить про взаємодію гідроксиду кальцію з кремнеземом та глиноземом шамоту. Гідросилікати кальцію, що утворюються, колюматують пори, ущільнюючи структуру цементного каменю. Згідно з даними диференційно-термічного аналізу, кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у звичайному портландцементному камені становить 10-12%. В разі введення активних мінеральних додатків, кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зменшується в 2-4 рази.

Мікроструктура каменю на основі портландцементу, після нагрівання до 1200⁰С має рихлий характер. Поряд із дрібнозернистими продуктами дегідратації спостерігається велика кількість кристалів CaO . Мікроструктура каменю на основі композиційного портландцементу з мінеральними добавками в нормальних умовах тверднення більш щільна, однорідна і містить значну кількість гелеподібної фази. В окремих місцях спостерігаються кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Структура каменю на основі композиційного цементу після нагрівання до 1200⁰С є більш дрібнокристалічною та містить кристали геленіту.

Введення тонкомеленого шамоту до складу трикальцієвого алюмінату значно зменшує його активність, але після дії високих температур міцність мономінерального каменю з додатком тонкомеленого шамоту значно вища від міцності чистого мономінерального каменю, що зумовлене частковим спіканням а також реакціями в твердій фазі між компонентами шамоту і CaO , який виділяється при розкладі C_3A . При цьому, проходить зчеплення зерен порошоків та збільшення міцності.

Висновки. Показано, що механоактивація є одним із ефективних шляхів максимального використання потенційних можливостей портландцементу, який дає змогу при значному скороченні енергетичних витрат розробляти ефективні композиційні в'язучі.

Експериментально підтверджена можливість використання підвищеної кількості активних мінеральних додатків для одержання жаростійких композиційних в'язучих. Показано, що мінеральні добавки в складі портландцементу зв'язують $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у гідроалюмінати і гідросилікати кальцію, що сприяє ущільненню структури цементного каменю та запобігає його руйнуванню за дії високих температур.

Список літератури:

1. Некрасов К. Д. Влияние нагревания на прочность тяжелого бетона. Труды НИИЖБа «Жаростойкие бетоны» / К. Д. Некрасов, А. Е. Шейкин, А. Е. Федоров. – Госстройиздат, – 1964. – 206 с.
2. Юзьків Т. Б. Вплив високих температур на міцність композиційних портландцементів з механохімічною активацією / Т. Б. Юзьків, М. З. Лоза // Збірник наукових праць «Пожежна безпека». – 2005. – №6. – с. 68-70.
3. Юзьків Т. Б. Структурування цементного каменю на основі композиційного портландцементу в умовах високих температур / Т. Б. Юзьків, М. З. Лоза // Збірник наукових праць «Пожежна безпека». – 2006. – №8. – с.90-93.
4. Башинський О. І. Вплив способу механоактивації на кінетику тверднення композиційних в'язучих / О. І. Башинський, М. З. Пелешко, Т. Г. Бережанський // Збірник наукових праць «Пожежна безпека». – 2012. – №21. – с.28-32.
5. Саницький М. А. Композиційні цементні для жаростійких матеріалів / М. А. Саницький, Б. В. Федунь, О. Р. Позняк, Р. Я. Крайник // Хімія, технологія речовин та їх застосування. Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2000. – № 414. – с. 58-61.

О.И. Башинский, М.З. Пелешко, Т.Г. Бережанский

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Статья посвящена вопросам разработки жаростойких композиционных в'язучих, полученных путем механо-химической активации в вибрационной мельнице портландцемента с минеральными и химическими добавками и закономерностям их структурообразования. Экспериментально подтверждена возможность использования повышенного количества активных минеральных добавок для получения жаростойких композиционных вяжущих. Показано, что механоактивация является одним из эффективных путей максимального использования потенциальных возможностей портландцемента.

Ключевые слова: механо-химическая активация, вибромельница, жаростойкие вяжущие, структурообразования, минеральные добавки.

О.І. Bashynskyu, M.Z. Peleshko, T.G. Berezhanskyu

HIGH TEMPERATURE INFLUENCE ON THE PROCESS OF CEMENT ROCK STRUCTURING

The article is dedicated to the development of heat-resistant composite binding materials obtained by portland-cement mechanochemical activation in a vibration mill with mineral and chemical additives and their structure formation regularities. The laws of structure formation are also defined in the article. It is experimentally confirmed that applicability of active mineral additives increased the amount for obtaining heat-resistant composite binding materials. Mechanical activation is one of the effective ways to maximize Portland-cement potentialities.

Keywords: mechanochemical activation, vibration mill, heat resistant materials, structuring, mineral additives.

