

*О.І. Башинський, канд. техн. наук, доцент, М.З. Пелешко, канд. техн. наук,*

*В.Й. Кузиляк (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

## **ПРОЦЕСИ ГІДРАТАЦІЇ МЕХАНОАКТИВОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ В УМОВАХ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР**

Стаття присвячена питанням розробки фізико-механічних основ синтезу жаростійких композиційних матеріалів з використанням цементів одержаних шляхом механохімічної активації у вібраційному млині, які відрізняються здатністю до формування структури каменю з заданими фізико-механічними та термомеханічними характеристиками. Методами фізико-хімічного аналізу встановлено особливості процесів формування мікроструктури і фазового складу композиційних цементів для жаростійких матеріалів. Показано, що завдяки твердофазовій хімічній реакції між додатком золи-виносу та оксидом кальцію, який утворюється при дегідратації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а також з цементними дегідратованими і негідратованими сполуками, проходить ущільнення структури з утворенням геленіту і зростає міцність цементного каменю.

**Ключові слова:** механо-хімічна активація, зола-виносу, жаростійкий матеріал.

**Сучасний стан.** Одним з пріоритетних напрямків енергозбереження в промисловості та підвищення ефективності виробництва є покращення теплової ізоляції високотемпературного устаткування. Виготовлення традиційних вогнетривів, у свою чергу, пов'язане із застосуванням складної високоенергоємної технології виготовлення. Проблему може бути вирішено шляхом заміни вогнетривів на жаростійкі бетони. Для одержання жаростійкого бетону використовують різні типи цементів, серед яких особливе місце займають алюмінатні (глиноземисті). Вони використовуються завдяки високій міцності в початковий період тверднення, підвищеній хімічній стійкості, можливості їх використання з різними додатками для одержання спеціальних бетонів. Разом з тим, дороговизна таких цементів і відсутність налагодженого виробництва в Україні потребує їх заміни при виробництві жаростійких матеріалів.

Основною вимогою для жаростійких матеріалів є здатність зберігати свої фізико-механічні властивості при дії на них високих температур. Як відомо [1], при твердненні портландцементу до місячного терміну при повній гідратації трикальцієвого силікату виділяється 25-30 мас.%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Після нагрівання до 500-600°C в цементному камені утворюється 10-15% вільного  $\text{CaO}$ , який при зберіганні на повітрі гідратується із збільшенням об'єму в 1,5 раза, що призводить до руйнування цементного каменю. Для запобігання руйнування цементного каменю необхідно зв'язати  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що досягається шляхом введення до складу портландцементу тонкомелених мінеральних додатків. Аналіз попередніх досліджень [2, 3] вказує, що оптимальною кількістю мінеральних додатків є 30 мас.%. Однак виникає необхідність пошуку додатків, які характеризуються високим ступенем зв'язування гідроксиду кальцію.

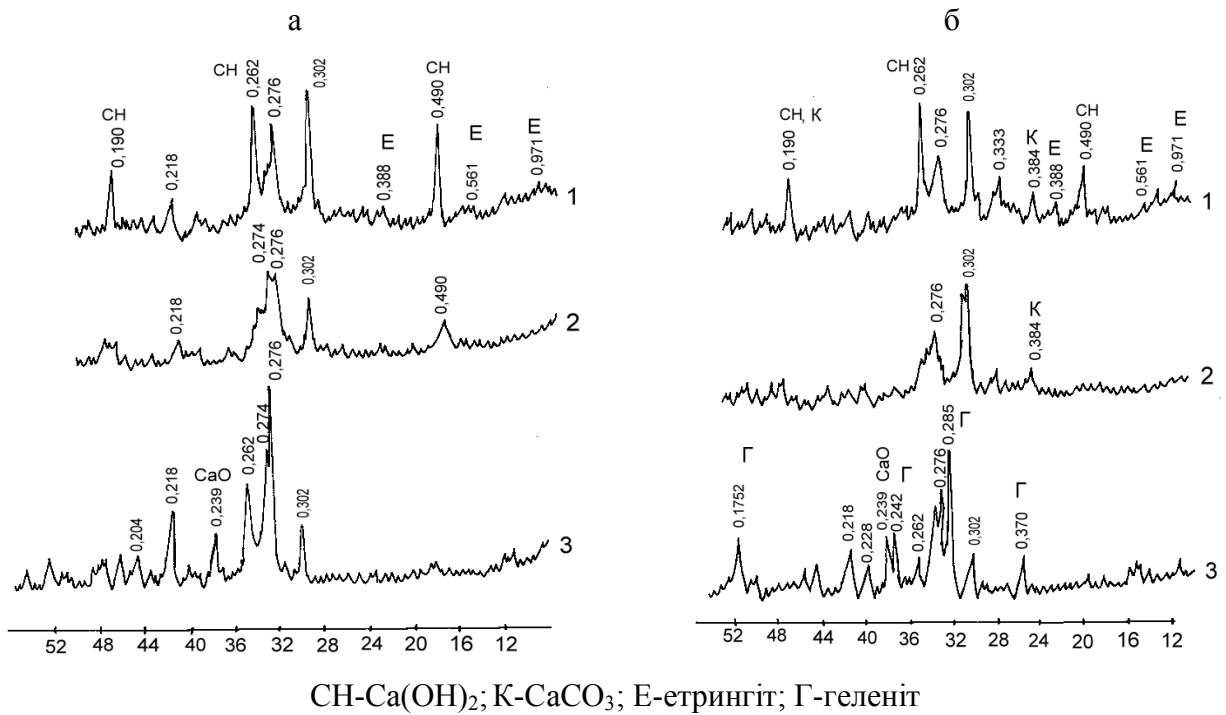
**Мета роботи:** розробка основ синтезу жаростійких матеріалів з використанням композиційних цементів, які відрізняються здатністю до формування структури каменю з заданими фізико-механічними та термомеханічними характеристиками.

**Виклад основного матеріалу.** Як уже було сказано попередньо, скорочення матеріальних затрат при виготовленні жаростійких матеріалів значною мірою вирішується завдяки використанню композиційних цементів, які одержуються на основі портландцементного клінкеру та мінеральних компонентів. Введення мінеральних додатків, які повинні зв'язувати гідроксид кальцію, не утворювати з мінералами портландцементу легкоплавких евтектик, бути стійкими до дії високих температур, що запобігає руйнуванню бетону після нагрівання і зберігання на повітрі та забезпечує підвищення термостійкості та залишкової міцності цементного каменю [4]. В технології жаростійких матеріалів передбачається введення їх в експлуатацію вже після семи діб тверднення, що не дає змоги повністю використовувати гідравлічні властивості цементів. Проблема підвищення залишкової міцності жаростійких матеріалів може бути вирішена значною мірою завдяки створенню ефективних модифікованих композиційних цементів.

Для встановлення фізико-хімічних процесів, які відбуваються в цементному камені при нагріванні, необхідними є дослідження його фазового складу і мікроструктури після дії високих температур.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу, при твердненні звичайного портландцементу ПЦ І-500 без додатків протягом 28 діб у нормальних умовах на дифрактограмах (рис. 1) фіксуються лінії основних кристалічних гідратних фаз: гідроксиду кальцію ( $d/n=0,490; 0,262; 0,190$  нм) та еtringіту ( $d/n=0,971; 0,561; 0,388$  нм). З введенням додатку золи-виносу до портландцементу інтенсивність ліній  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  зменшується (рис. 1). На дифрактограмі також присутні лінії карбонату кальцію ( $d/n=0,302; 0,384; 0,192$  нм) та  $\beta\text{-SiO}_2$  ( $d/n=0,423; 0,333; 0,245$  нм).

Після нагрівання цементного каменю на основі портландцементу без додатків і портландцементів з додатком золи-виносу до температури  $650^\circ\text{C}$  проходить обезводнення гелеподібних гідратних фаз і на дифрактограмах фіксуються лінії алітової і белітової фаз ( $d/n=0,302; 0,276; 0,274; 0,218$  нм). Продукти дегідратації портландцементного каменю після нагрівання до  $1000^\circ\text{C}$  представлені алітовою і белітовою фазами ( $d/n=0,302; 0,276; 0,274; 0,218$  нм) та оксидом кальцію ( $d/n=0,276; 0,239; 0,169$  нм), в продуктах дегідратації композиційного портландцементу з'являється ще й геленіт, що утворюється в результаті твердофазових реакції між  $\text{CaO}$  та мінеральними компонентами.



**Рис. 1.** Дифрактограми цементного каменю, гідратованого 28 діб, на основі портландцементу без додатків (а) та з додатком золи-виносу (б): 1 – в нормальних умовах тверднення, 2, 3 - після нагрівання до 650°C і 1000°C відповідно

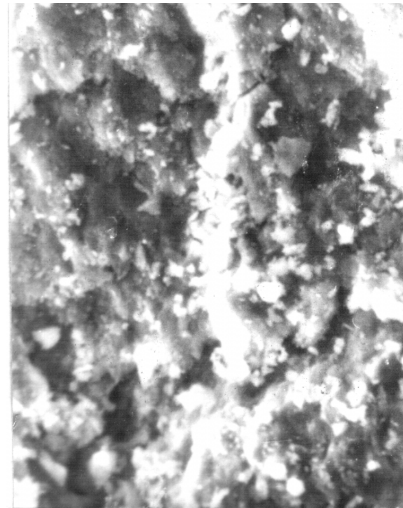
Слід відзначити, що швидкість твердофазових реакцій зв'язування СаО у силікати та алюмінати кальцію, при введенні до складу портландцементу додатку золи-виносу, залежить, значною мірою, від щільності цементного каменю. Чим щільніша структура цементного каменю, тим повніше проходить зв'язування оксиду кальцію.

Дослідження процесів дегідратації композиційних портландцементів з золою-виносом, після тверднення 28 діб у нормальних умовах, проведені за допомогою диференційно-термічного аналізу. Встановлено, що на кривій ДТА портландцементу без додатків, проявляються ендотермічні ефекти при 130°C, 520°C і 860°C, які відповідають відповідно виділенню адсорбційної води та розкладу гідроксиду і карбонату кальцію. За даними термогравіметрії (ТГ) загальні втрати маси звичайного портландцементного каменю становлять 20 мас.%, вміст Са(OH)<sub>2</sub> становить – 24 мас.%. Для композиційного портландцементу з додатком золи-виносу спостерігається зменшення загальних втрат маси до 19 мас.%.

Вивчення мікроструктури цементного каменю має важливе значення в технології виготовлення жаростійких матеріалів із покращеними термомеханічними характеристиками. Даними растрової електронної мікроскопії встановлено (рис. 2), що мікроструктура каменю на основі портландцементу, який тверднув 7 діб, характеризується однорідністю. Поряд з дрібнозернистими продуктами гідратації спостерігаються пластинки гідроксиду кальцію. При введенні додатку золи-виносу (рис. 3) структура каменю стає більш щільною і

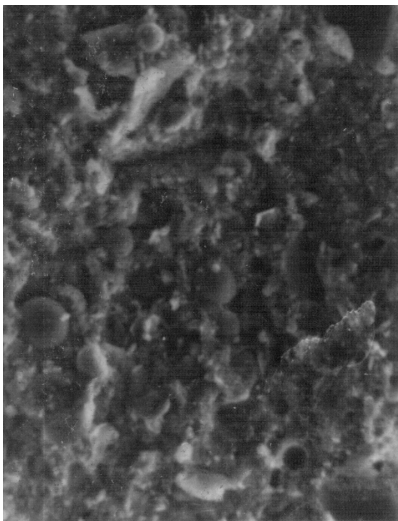


×8000



×1000

*Рис. 2. Мікроструктура каменю на основі портландцементу ПЦ І-500, гідратованого 7 діб*



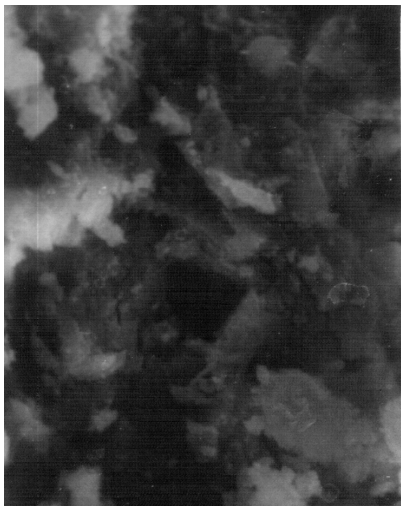
×500



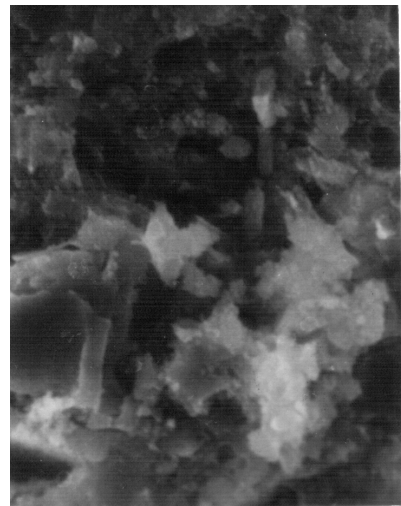
×8000

*Рис. 3. Мікроструктура каменю на основі портландцементу з додатком золи-виносу, гідратованого 7 діб*

однорідною, місцями спостерігаються склоподібні частинки сферичної форми, які підвищують щільність цементного каменю. Після нагрівання до 1240°C структура цементного каменю має крихкий характер. Поряд із дрібнозернистими продуктами дегідратації спостерігається значна кількість кристалів СаО. Структура каменю на основі композиційного портландцементу після нагрівання до 1240°C (рис. 4) є більш дрібнокристалічною та містить кристали геленіту.

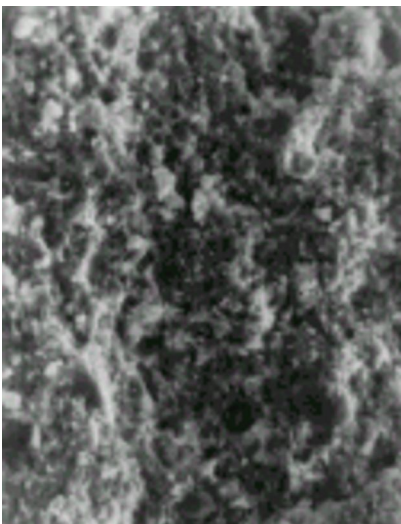


×3000

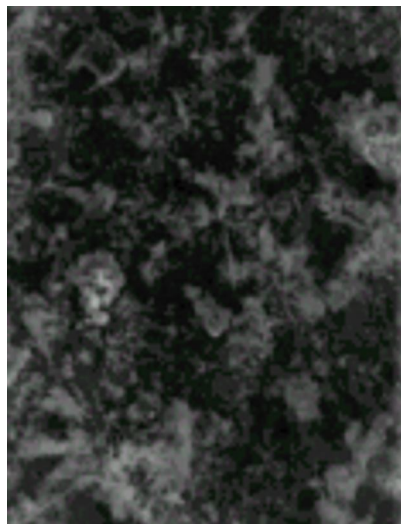


×3000

а



×500



×1000

б

*Рис. 4. Мікроструктура цементного каменю, гідратованого 7 діб, на основі звичайного портландцементу без додатків (а) та з додатком золи-виносу (б) після нагрівання до 1240°C*

**Висновки.** Методами фізико-хімічного аналізу встановлено особливості процесів формування мікроструктури і фазового складу композиційних цементів для жаростійких матеріалів. Показано, що завдяки твердофазовій хімічній реакції між додатком золи-виносу та оксидом кальцію, який утворюється при дегідратації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а також з цементними дегідратованими і негідратованими сполуками проходить ущільнення структури з утворенням геленіту і підвищення міцності цементного каменю.

### Список літератури:

1. Дворкін О.Л. Технологія бетону / О.Л. Дворкін // Навч. посібник. - Рівне: РДТУ, 2001, - 165 с.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов // Учебник.- М.: Стройиздат, 2002, - 500 с.
3. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Эффективные цементно-золевые бетоны / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин.-Рівне. УДАВГ, 2002.- 192 с.
4. Пашенко О.А. В'язучі матеріали / О.А. Пашенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська.- К.: Вища школа, 1995. - 416 с.

*О.І. Башинський, М.З. Пелешко, В.Й. Кузиляк*

## **ПРОЦЕСИ ГІДРАТАЦІЇ МЕХАНОАКТИВОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ В УМОВАХ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР**

Стаття присвячена питанням розробки фізико-механічних основ синтезу жаростійких композиційних матеріалів з використанням цементів одержаних шляхом механо-хімічної активації у вібраційному млині, які відрізняються здатністю до формування структури каменю з заданими фізико-механічними та термомеханічними характеристиками. Методами фізико-хімічного аналізу встановлено особливості процесів формування мікроструктури і фазового складу композиційних цементів для жаростійких матеріалів. Показано, що за рахунок твердофазової хімічної реакції між додатком золи-виносу та оксидом кальцію, який утворюється при дегідратації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а також з цементними дегідратованими і негідратованими сполуками проходить ущільнення структури з утворенням геленіту і підвищення міцності цементного каменю.

*Ключові слова:* механо-хімічна активація, зола-виносу, жаростійкий матеріал.

*О.И. Башинский, М.З. Пелешко, В.Й. Кузиляк*

## **ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР**

Статья посвящена вопросам разработки физико-механических основ синтеза жаростойких композиционных материалов с использованием цементов полученных путем механо-химической активации в вибрационной мельнице, что отличаются способностью к формированию структуры камня с заданными физико-механическими и термомеханическими характеристиками. Методами физико-химического анализа установлены особенности процессов формирования микроструктуры и фазового состава композиционных цементов для жаростойких материалов. Показано, что за счет твердофазовой химической реакции между добавкой золы-уноса и оксидом кальция, что образуется при дегидратации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а также с цементными дегидратированными и негидратированными соединениями проходит уплотнение структуры с образованием геленита и повышение прочности цементного

камня.

*Ключевые слова:* механо-химическая активация, зола-уноса, жаростойкий материал.

*O.I. Bashynskiy, M.Z. Peleshko, V.Y. Kuzlyak*

## **THE HYDRATION PROCESS OF MECHANICALLY ACTIVATED COMPOSITE BINDING AT HIGH TEMPERATURES**

Article is devoted to the development of physical and mechanical principles of synthesis of heat-resistant composite materials with cements obtained by mechanical and chemical activation in a vibration mill, which differ in their ability to form stone structures with given physical-mechanical and thermo mechanical properties. Physical and chemical analysis' methods determine peculiarities of the cement microstructure and phase compositions for heat-resistant materials formation processes. Process of the structure sealing and cement strength raising is shown as a result of solid phase chemical reaction between the ash and calcium oxide addition, which is formed by dehydration of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**Key words:** mechano-chemical activation, fly ash, heat-resistant material