

Д. С. Смирнов, Р. З. Рахимов, О. В. Стоянов

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МОЛОТЫХ ШЛАКОВ НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ*Ключевые слова:* жаростойкий бетон, шлак доменный, шлакопортландцемент.

Рассмотрены работы ведущих специалистов по изучению влияния гидратированных клинкерных минералов и различных заполнителей на структуру цементного камня в условиях повышенных температур. Проанализирован опыт применения цементов в составе жаростойких бетонов. Проведены исследования влияния температуры нагрева на прочность образцов, приготовленных на основе портландцемента марки ПЦ 400 и заполнителя в виде кислого шлака, молотого до удельной поверхности 2000 см²/гр.

Keywords: heat-resistant concrete, blast-furnace slag, portland slag cement.

Considered the work of leading experts on the effect of hydrated clinker minerals and various fillers on the structure of cement paste at elevated temperatures. Studied the experience of the use of cement in the composition of refractory concretes. The effect of heating temperature on the strength of the samples prepared on the basis of Portland cement PC 400 and sour slag, ground to a specific surface area 2000 sm²/gr.

Экономия ресурсов и энергосбережение важнейшая задача не только для строительства, но и в остальных отраслях промышленности, как в России, так и за рубежом.

В жилищной сфере одним из путей решения этой проблемы является сокращение расходов на отопление за счет автономного (децентрализованное) индивидуального обеспечения теплом и горячей водой каждой квартиры в многоквартирном доме [1-4]. Отопительный котел, системы подачи воздуха и дымоудаления, отопительные приборы являются основными элементами поквартирного отопления.

Ранее проведенными исследованиями было установлено, что при устройстве систем дымоудаления в случае поквартирного отопления или в индивидуальном строительстве наиболее эффективными являются модульные системы. В качестве материала таких систем может быть использован жаростойкий бетон, который имеет ряд неоспоримых преимуществ перед такими традиционными материалами как: нержавеющая сталь, керамика или пластмасса, используемыми для изготовления модульных систем.

В качестве исходных компонентов для жаростойкого бетона были предложены следующие компоненты:

1. Вяжущие – портландцемент, шлакопортландцемент, глиноземистый цемент;
2. Тонкомолотый заполнитель – шлак металлургический, бой керамического кирпича;
3. Крупный заполнитель - шлак металлургический, бой керамического кирпича;
4. Добавки – пластификаторы, добавки способствующие связыванию свободной СаО и стабилизирующие C₂S (допускается применение отходов промышленности).

Широкое распространение среди жаростойких материалов получили бетоны на основе цементов с различными заполнителями. Большой вклад в развитие технологии получения жаростойких бетонов с высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами внесли: В.М. Москвин, Г.М. Рушук, К.Д. Некрасов, А.П. Тарасова, и др. [5-8].

Известно, что после нагревания жаростойкого бетона его прочность снижается. Рассмотрение поведения при нагревании отдельных клинкерных минералов в работах, проведенных исследователями под руководством К.Д. Некрасова [5], показало, что наилучшими жаростойкими свойствами обладает гидратированный алит, который почти не снижает прочности при нагревании до 1200°C. В связи с этим авторами предлагается применение алитового портландцемента, который к тому же является высокоактивным вяжущим, характеризующийся быстрым нарастанием прочности в раннем возрасте.

В тоже время исследованиями проводимыми В.М. Москвиным, В.В. Кураевым и Г.М. Рушук [7, 8] установлено, что гидратированный C₃S после воздействия высоких температур является причиной разрушения цементного камня при вторичной гидратации СаО, образовавшейся вследствие дегидратации Са(ОН)₂ во время нагревания.

Г. М. Рушук установил, что процессы вторичной гидратации чистого портландцемента и смешанного цемента протекают различно. Результаты исследований показали, что гидроокись кальция, выделившаяся в ходе гидратации цемента, может быть связана в процессе нагрева различными тонкомолотыми добавками.

Аллотропная модификация C₂S в интервале 300-675°C является существенным препятствием для получения жаростойких бетонов на основе портландцемента. Прочность цементных систем в этом интервале температур также можно обеспечить путем введения тонкомолотого шлака или шамота.

Не рекомендуется использовать в качестве тонкомолотой добавки кварц. Несмотря на то, что увеличение содержания тонкомолотого кварца в цементном камне вызывает уменьшение содержания свободной окиси кальция, сам он недостаточно устойчив при воздействии высоких температур.

К.Д. Некрасовым установлено, что тонкомолотый гранулированный доменный шлак, вводимый в состав цементных систем, лучше связывает СаО [5]. При нагреве до температуры 100°C свободной СаО оказалось меньше, чем в образцах цементного камня с другими добавками, так как значитель-

ная часть окиси кальция связывается уже при твердении. При температуре 600°C содержание свободной окиси кальция резко возрастает. Причина этого явления К.Д. Некрасовым не выяснена. Нагревание до 800°C резко снижает содержание СаО в цементном камне. Возможно, это обусловлено повышенной активностью гранулированного шлака в пластично-вязком состоянии в интервале 750-800°C; при температуре выше 800°C связывание свободной окиси кальция проходит менее активно, чем в образцах с шамотом.

На I первом этапе лабораторных исследований изучалось влияние температуры нагрева на прочность образцов, приготовленных на основе портландцемента марки ПЦ 400 и заполнителя в виде кислого шлака, молотого до удельной поверхности 2000 см²/гр.

Ранее установлено, что при оптимизации составов в лабораторных условиях необходимо контролировать ряд показателей для жаростойких бетонов, среди которых:

1. прочность при 20°C;
2. прочность при 20°C после нагрева до 800°C;

Для определения влияния шлака на эти свойства его содержание изменялось от 10 до 50 %. Прочность и плотность образцов определялась в интервале температур от 400 до 800°C. Результаты испытаний приводятся в таблице 1.

На основании полученных результатов строим кривые отражающие изменение прочности (рис. 1) и плотности (рис. 2) в зависимости от температуры нагрева для образцов с различным содержанием шлака.

Таблица 1

№ №	Потеря массы после нагрева Δm,гр	Плотность, ρ г/см ³		R, кг/см ²	Т°С	Δm _{ср}	Δρ,%	R _{ср} , кг/см ²
		До нагрева	После нагрева					
Свойства образцов с содержанием шлака 10 %								
1	0	1,92	1,92	269,9	20	-	100	335,9
2	0	1,98	1,98	448,4				
3	0	1,94	1,94	289,3				
4	2,74	2,00	1,63	295,8	400	2,562	81,8	300,7
5	2,62	1,81	1,47	323,5				
6	2,52	1,86	1,52	326,8				
7	2,31	1,92	1,61	331,3				
8	2,62	1,87	1,51	226,1				
9	2,66	1,82	1,49	184,9	600	2,658	81,1	199,9
10	2,1	1,76	1,49	209,4				
11	2,26	1,78	1,48	188,9				

12	4,24	2,04	1,46	215,1	800	3,87	73,1	182,5
13	2,03	1,79	1,52	201,1				
14	4,2	2,32	1,64	197,3				
15	3,97	2,13	1,56	176,4				
16	3,71	2,16	1,59	148,4				
17	4,25	2,31	1,66	200,8				
18	3,22	2,17	1,65	189,3				

Свойства образцов с содержанием шлака 25 %								
1	0	1,74	1,92	305,4	20	-	100	299,7
2	0	1,89	1,98	333,5				
3	0	1,73	1,94	260,3				
4	1,22	1,69	1,53	245,1	400	2,344	82,7	274,0
5	2,77	1,94	1,55	286,3				
6	2,43	1,86	1,52	265,4				
7	2,55	1,88	1,54	281,7				
8	2,75	1,94	1,55	291,6				
9	2,09	1,74	1,47	219,2	600	2,604	81,0	205,5
10	2,96	2,00	1,58	196,8				
11	3,08	2,03	1,58	218,2				
12	2,44	1,72	1,41	184,6				
13	2,45	1,91	1,56	209,4				
14	2,71	1,96	1,54	159,2	800	3,01	75,7	184,3
15	3,01	1,81	1,36	163,9				
16	3,31	1,96	1,44	205,9				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	2,85	1,77	1,35	209,4	800	3,01	75,7	184,3
18	3,17	1,88	1,40	183,1				

Свойства образцов с содержанием шлака 50 %								
1	0	1,68	1,68	138,9	20	-	100	256,2
2	0	1,72	1,72	295,2				
3	0	1,74	1,74	334,4				
4	1,93	1,77	1,50	286,3	400	2,134	83,6	240,0
5	1,98	1,72	1,47	186,6				
6	2,33	1,76	1,45	228,7				
7	2,43	1,84	1,50	254,9				
8	2	1,78	1,50	243,5				
9	2,64	1,81	1,44	206,0	600	2,386	83,4	194,9
10	2,27	1,85	1,54	199,7				
11	2,24	1,70	1,43	183,9				
12	2,12	1,72	1,45	185,7				
13	2,66	1,98	1,59	199,5				
14	2,07	1,80	1,52	164,8	800	2,528	80,4	185,1
15	2,61	2,05	1,62	181,6				
16	2,8	2,10	1,65	188,1				
17	2,17	2,07	1,72	178,1				
18	2,99	2,16	1,65	213,0				

Анализируя полученные кривые можно отметить, что наибольшую прочность до нагрева имеют образцы цементного камня, не содержащего шлак. Однако для этих же образцов характерно более интенсивное снижение прочности и плотности после нагрева. Снижение прочности контрольных образцов, после нагрева до 800 С составило 54 %, прочность образцов с содержанием шлака 10 % сни-

зилась на 45,7 %, образцов с 25 % шлака на 38,5 %, а с 50 % шлака на 28 %. Особенно интенсивное снижение прочности образцов наблюдается в интервале температур от 400 до 600 градусов. Возможно это связано с разложением $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

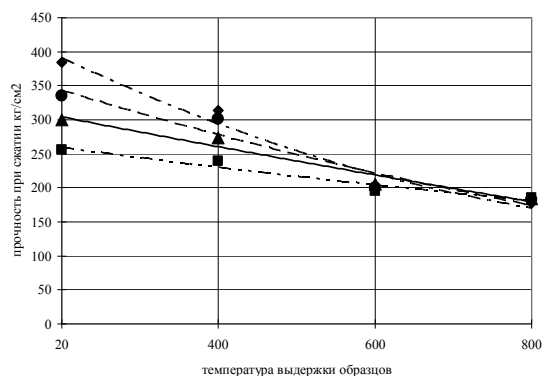


Рис. 1 - Изменение прочности в зависимости от температуры нагрева: ■ – шлака 50 %, ▲ – шлака 25 %, ● – шлака 10 %, ♦ - контрольные образцы

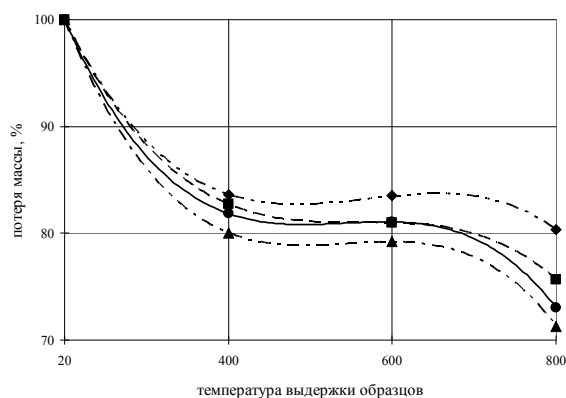


Рис. 2 - Изменение плотности в зависимости от температуры нагрева: ♦ – шлака 50 %, ■ – шлака 25 %, ● – шлака 10 %, ▲ - контрольные образцы

Интенсивное снижение плотности образцов при 400 очевидно связано с потерей свободной физически связанной воды. В интервале температур от 400 до 600 плотность образцов не меняется, но после 600 наблюдается резкое снижение плотности, что возможно, связано с диссоциацией CaCO_3 образовавшегося в твердеющей системе при частично карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также переходом низкоосновных гидросиликатов кальция в волластонит. Известно [9], что на ДТА в интервале температур 740-780 можно наблюдать эндоэффект вызванный разложением CaCO_3 и преобразование гидросиликатов в $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ при 770-800.

Для более точного описания влияния минералогического состава цемента на свойства и структурные изменения образцов после нагрева очевидна необходимость проведения дополнительных исследований.

Литература

1. Т.И. Садовская. Энергосбережение, 1, 26-30, (2003);
2. Т.А. Потапова, Тр. Братск. гос. индустр. ин-та: матер. 20 науч.-техн. конф., 2, 209-210, (1999).
3. С.А. Полищук, Строит. вестник Тюменской области, 3, 49, 42-46, (2009).
4. А.П. Попов. Доркомстрой, 9,15, 56-60, (2006).
5. К.Д. Некрасов, В кн. Жаростойкие бетоны, Стройиздат, Москва, 1974, 176 с.
6. К.Д. Некрасов, А.П. Тарасова, В кн. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе, Стройиздат, Москва, 1982, 133 с.
7. Г.М. Рушук, В кн. К вопросу о сравнительной оценке цементов с точки зрения влияния на них высоких температур ВНРШЦ, Ленинград, 1936. 120 с.
8. В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев Е.А. Гузев, В кн. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты, Стройиздат, Москва, 1980. 536 с.
9. Х. Тейлор. В кн. Химия цемента. М.: Мир, 1996, с. 249-250.