

П.В. КРИВЕНКО, докт техн. наук, ДНДІВРiМ Київ
С.Г.ГУЗІЙ Г.Ю. КОВАЛЬЧУК, канд. техн. наук, ДНДІВРiМ Київ
О.Ю. КОВАЛЬЧУК, Т.Г. ТИТАРЕНКО, аспіранти КНУБА, Київ
В.В. КОДУМБЕТ студентка, КНУБА, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ГІДРАТАЦІЇ ТА ДЕГІДРАТАЦІЇ ЛУЖНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ І ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ШТУЧНОГО КАМЕНЮ НА ЇХ ОСНОВІ

Досліджені процеси структуроутворення лужних портландцементів та шлаколужних в'язучих, модифікованих алюмо- та магнійсилікатними домішками. Показано, що для отримання жаростійкого штучного каменю, який характеризується після випалювання підвищеною залишковою міцністю (до 149%), необхідний синтез в складі продуктів дегідратації кристалохімічно подібних високотемпературних фаз: гелігніту та беліту для лужних портландцементів або гелігніту та воластоніту для шлаколужних в'язучих.

Processes of gelation heat-resisting alkaline binders, the modified alumina- and magnesium silicate are explored by additives. It is shown, that for reception of a heat-resisting synthetic stone, which is characterized after furnacing by boosted residual strength (up to 149 %), synthesis in composition of yields of dehydration crystal chemically similar high-temperature phases is necessary: gelnigite and belit for alkaline Portland cements and gelnigite with wollastonite for slag alkaline binders.

Відомо, що головною причиною зниження міцності штучного каменю під дією високих температур є дегідратація та перекристалізація гідратних новоутворень у безводні речовини, що супроводжується розвитком деструктивних напружень і втратою міцності каменю. Аналіз інформації щодо поведінки гідратних новоутворень портландцементного каменю та лужних в'язучих систем дозволив висунути наукову гіпотезу про можливість отримання бетонів підвищеної вогнестійкості за рахунок направленої формування в структурі як гідратованих лужних цементів, так і шлаколужних в'язучих продуктів твердіння, здатних до топотактичної перекристалізації у стабільні безводні кристалохімічно подібні фази за рахунок введення до їх складу алюмо- та магній силікатних речовин [1-6].

Для дослідження особливостей процесів структуроутворення модифікованих лужних портландцементних та шлаколужних в'язучих в процесі нагрівання та встановлення їх взаємозв'язку з властивостями штучного каменю в широкому діапазоні температур, було проведено фізико-хімічні дослідження в в'язучих композиціях, складі яких були оптимізовані в ході досліджень (табл. 1).

Оптимізовані складі в в'язучих композиціях та зміна їх характеристик в залежності від температури обробки.

Термомеханічні властивості модифікованих лужних портландцементів та шлаколужних в ячучих

| № системи | Тип в ячучого | Густина рідкого скла $\rho_{\text{ж}}$, кг/м ³ | Тип добавки, % | | | Міцність у віці 28 діб | Зміна залишкової міцності/лінійної усадки в ячучих композицій після температурної обробки при температурах T °C | | | | |
|-----------|----------------|--|----------------|-----|-----|------------------------|---|----------------|----------------|--------------|----------------|
| | | | зола | МК* | ГА* | | 400 | 600 | 800 | | 1000 |
| | | | | | | | ΔR , % | ΔR , % | ΔR , % | α , % | ΔR , % |
| 1 | портландцемент | 1200 | 18 | | | 78 | 131 | 90 | 48 | 2.2 | 45 |
| 2 | | 1200 | | 20 | | 31 | 92 | 73 | 150 | 6.5 | 181 |
| 3 | | 1200 | 15 | 10 | | 30 | 81 | 73 | 123 | 4.2 | 135 |
| 4 | | 1200 | | | 18 | 38 | 69 | 62 | 87 | 4.6 | 56 |
| 5 | | 1200 | | 10 | 10 | 50 | 72 | 116 | 73 | 6.2 | 60 |
| 6 | шлак | 1250 | 18 | | | 62 | 81 | 67 | 99 | 2.2 | 57 |
| 7 | | 1250 | 10 | | 10 | 29 | 171 | 85 | 120 | 4.8 | 149 |

Примітка * МК – метаксаолін, ГА – термоактивований азбест

Фазовий склад продуктів гідратації штучного каменю в тїсті нормальної густоти без наповнювача – шамоту на основі зазначених систем у віці 28 діб нормального тверднення вивчали за допомогою рентгенофазового (рис. 1) та диференційно-термічного (рис. 2) методів аналізу

Як видно з наведених даних, фазовий склад новоутворень лужних портландцементів представлений в основному слабкозакристалізованими низькоосновними гідроксид катані кальцію тоберморитової групи – тоберморитом 11.3 \AA CSH B або кеопотлітом $d = 0.306, 0.278, 0.229, 0.217, 0.210, 0.183$ нм). Це підтверджується результатами ДТА – характерна дегідратація в діапазон температур $00 - 400^\circ\text{C}$ та, для частини систем екзотермічний ефект утворення воластоніту приблизно при 850°C . На всіх рентгенограмах також присутні достатньо інтенсивні рефлекси непрогідратованих клінкерних мнералів – алїту, белїту та чотирькальцієвого алюмоферриту що свідчить про недостатній рівень їх гідратації та наявність потужних резервів підвищення міцності штучного каменю в майбутньому а отже, і високу довговічність таких систем. Особливою мірою це стосується белїту – інтенсивність рефлексів якого у порівнянні з більш прогідратованим алїтом зростає.

Вид алюмосилікатної добавки практично не впливає на фазовий склад продуктів гідратації, а лише незначною мірою обумовлює співвідношення між різними фазами штучного каменю.

Зокрема, введення метаксаолїну проявляється на рентгенограмах у дещо більшій інтенсивності вихідних рефлексів алїту (рис. 1 – кр. 2, 3, 5), що може

свідчити про відносно менший ступінь їх гідратації, що й підтверджується результатами фізико-механічних випробувань. Композиції модифіковані метакаоїном, як правило, характеризуються меншою міцністю у порівнянні з аналогами (табл. 1). З іншого боку введення золи призводить до зниження інтенсивності рефлексів гідросилікатів кальцію (рис. 1 кр. 1-3), а отриманий таким чином штучний камінь з більшим, відповідно, вмістом гелевидних фаз.

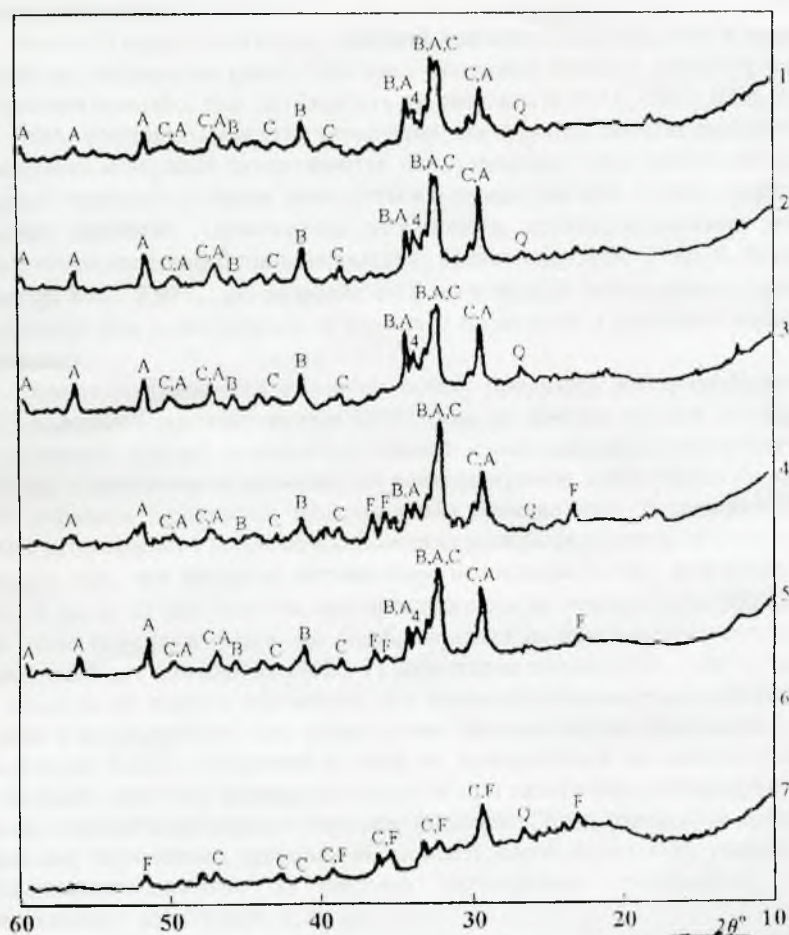


Рис. 1 Рентгенограми штучного каменю на основі оптимізованих складів в'язучих (табл. 1) після 28 діб нормального тверднення. Позначення А – аліт В – беліт С – гідросилікати кальцію. F та Q – реліктові рефлекси відповідно форстериту (зі складу термоактивованого азбесту) та кварцу (зі складу золи та метакаоїну)

характеризується підвищеною міцністю (табл. 1 № 1). Введення термоактивованого азбесту проявляється в появі на рентгенограмах реліктових рефлексів форстериту (рис. 1 кр. 4, 5), а отриманий штучний камінь характеризується середніми міцнісними показниками у віці 28 діб нормального тверднення



Рис. 2. Дериwатoгpаmи штучного каміню на основі оптимізованих складів в язучих (табл. 1) після 28 діб нормального тверднення.

Враховуючи незначні відмінності у фазовому складі продуктів гідратації поруч із достатньо значними розбіжностями в міцнісних характеристиках.

можна також висунути припущення, що досліджувані алюмосиликатні добавки в умовах нормальних температур впливають не тільки на мікро-, але й на мезоструктуру штучного каменю (фактично, взаємодію цементного каменю з наповнювачем), визначаючи отримання матриці різної гомогенності та щільності. В подальшому цей процес, напевно, нівельовуватиметься за мірою заповнення пор вторинними продуктами гідратації, зокрема, лужними гідроалюмосилікатами.

Фазовий склад продуктів гідратації шлаколужних в'язучих в цілому подібний до розглянутих раніше систем, основною фазою є низькоосновні гідросилікати кальцію, про що свідчать як результати РФА, так і ДТА. На кривих РФА, природно, відсутні характерні для лужних портландцементів лінії клінкерних мінералів. Інтенсивність фазоутворення теж приблизно подібна, міцнісні властивості також знаходяться в межах значень лужних портландцементних аналогів. Характерною особливістю дериватографічних кривих є більш чітко виражений пік кристалізації воластоніту (рис. 2, кр. 6-7) при температурі 840-850°C, що дозволяє очікувати більшу інтенсивність зазначеного процесу для шлаколужних в'язучих у порівнянні з лужними портландцементними.

Аналіз особливостей фазового складу продуктів дегідратації розроблених композицій при температурі 800°C (рис. 3) показує, що для лужних портландцементів при цій температурі повною мірою завершуються процеси дегідратації гідросилікатів кальцію: на рентгенограмах зафіксовано лише рефлекси клінкерних мінералів або кристалічних складових добавок. Проте інтенсивність рефлексів клінкерних мінералів в різних системах відрізняється: так, при введенні метакаоліну інтенсивність цих рефлексів менша (рис. 3, кр. 2, 3), що свідчить про проходження до температури 800°C реакції між ними та метакаоліном, що відображується на властивостях штучного каменю: саме для цих систем (табл. 1) характерна висока (123-150%) залишкова міцність на відміну від інших, що також підтверджується отриманими в розділі 3 результатами. Але, разом з тим, для цих систем характерна достатньо висока усушка. Введення ж золи не проявляється на рентгенограмах та обумовлює невисоку залишкову міцність при зазначеній температурі, але дозволяє отримати матеріали з низькою усушкою. Отже, отримання матеріалів з високими значеннями залишкової міцності поруч з низькою усушкою після випалювання можливе за рахунок застосування комплексної добавки "метакаолін + зола" (табл. 1 № 3).

На відміну від лужних портландцементних, в шлаколужних в'язучих завдяки особливостям мінералогічного стану вихідної складової скловидного доменного гранульованого шлаку при температурі 800°C вже починаються процеси кристалізації високотемпературних фаз (рис. 3, кр. 6, 7) теленіту C_2AS ($d = 0,425, 0,374, 0,309, 0,287, 0,246, 0,240, 0,23, 0,218, 0,204, 0,199, 0,191, 0,188, 0,183, 0,176, 0,162$ нм), воластоніту $\beta-CS$ ($d = 0,390, 0,351, 0,332, 0,309, 3,00, 0,253, 0,246, 0,231, 0,218, 0,199, 0,191, 0,183, 0,176, 0,162$ нм) та

мерв ніту C_3MS_2 $d = 0,283, 0,268, 0,191$ (нм). Домінуючою фазою є геленіт його вміст дещо підвищується при використанні виключно зольної алюмосилікатної) добавки.

Таким чином процеси гідратаційно-дегідратаційного структуроутворення лужних портландцементів та шлаколуужних в яжучих подібні між собою та в загальних рисах протікають за схемою: утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію – плавна дегідратація – синтез кристалохімічно подібних високотемпературних фаз, геленіту та беліту для лужних портландцементів або геленіту та воластоніту для шлаколуужних в яжучих.

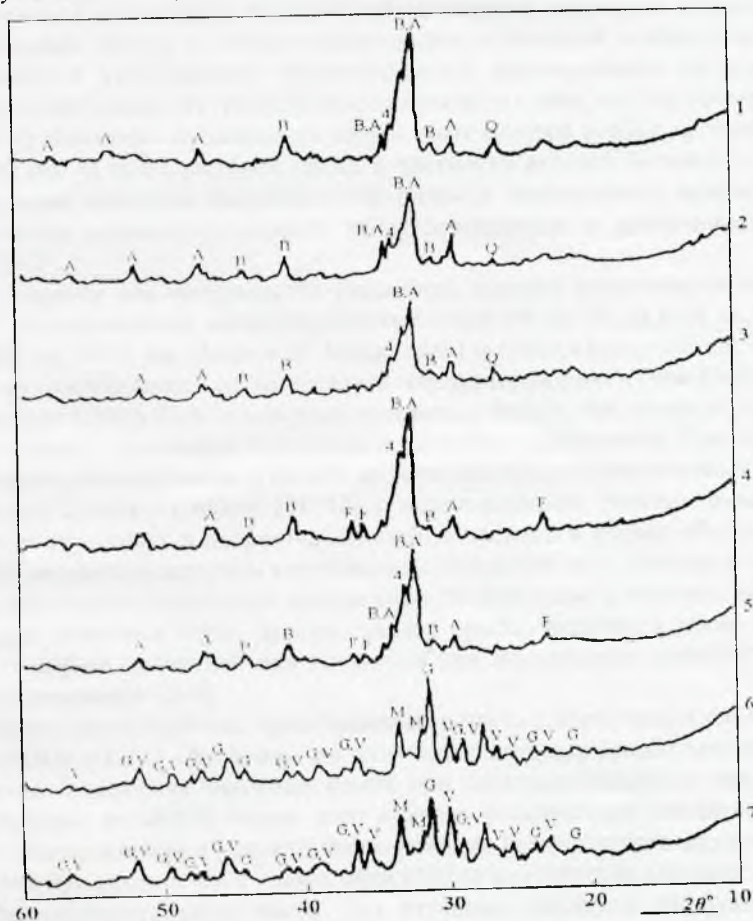


Рис 3 Рентгенограми штучного каменю на основі оптимізованих складів в яжучих табл. 1 після випалювання при 800°C . Позначення А – аліт В – беліт G – геленіт V – воластоніт М – мервініт F та Q – реліктові рефлекси відповідно форстериту та кварцу

Одержані результати підтверджують отримані раніше науковою школою ДНДІВМ ім. В.Д. Глуховського дані щодо того, що таке протікання процесу обумовлює отримання штучного каменю з підвищеними термомеханічними характеристиками, що дозволяє використати їх для розробки бетонів з підвищеною вогнестійкістю. Управляти процесом структуроутворення та властивостями штучного каменю при різних температурах обробки можна за рахунок варіювання кількості алюмо- та магнійсилікатних домішок в складі в'язучої речовини.

Список літератури. 1. Пушкарьова К.К. Жаростійкі матеріали на основі лужних в'язучих систем. Автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.23.05 / ХДТУБА. Харків, 1995. 32 с.
2. Krivenko P. I. Alkaline cements and concretes: Problems of durability // Proc. Second Intern. Conf. "Alkaline Cements and Concretes". Kyiv (Ukraine), 1999. P. 3-43.
3. Пушкарьова К.К., Мхітарян Н.М., Станецький Г.С. Жаростійкі матеріали з підвищеними термомеханічними характеристиками на базі лужних в'язучих систем // Будівництво України. – №2. 1999. С. 26-30.
4. Мхітарян Н.М., Станецький Г.С. Моделирование процессов синтеза термостойких материалов на основе модифицированных щелочных вяжущих систем // Научно-практичні проблеми моделювання та прогнозування надзвичайних ситуацій: 36. наук. статей. К., КНУБА, 1999. Вып. 2. С. 38-44.
5. Станецький Г.С. Жаростійкі лужні в'язучі і бетони підвищеної термостійкості. Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / КНУБА. К., 2000. 21 с.
6. Krivenko P. I., Titarenko T. Вплив алюмосилікатних та феритних добавок на мінералогічний склад лужного порцеляноцементного каменю // Ресурсооскономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. 36. наук. праць. Рівне: УДУВІТІ. 2003. Вып.9. С. 73-78.

Поступила в редакцію 1 01 2004

УДК 666.21

О.В. ШАЛЫГИНА мл. науч сотр. НТУ «ХПИ»
Л.Л. БРАГИНА докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»
В.В. РЕЗНИКОВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»
Н.В. БЕРДНИК, канд. техн. наук, ОЛО «Азовмаш»
В.И. ХУДЯКОВ, канд. техн. наук, ИПО «Примэкс»

СПЕЦИФИКА ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ РЕЖИМАХ «2 СЛОЯ/1 ОБЖИГ» И «2 СЛОЯ/2 ОБЖИГА»

Отримано дані щодо механізму формування одно- та двошарових склоемалевих покриттів на маловуглецевих сталях вітчизняного виробництва. Встановлено особливості механізму утворення цих покриттів та процесу газовиділення при використанні технології "2 шари - 1 випал" на відміну від традиційної технології "2 шари - 2 випали".

The data to forming mechanism one- and two-coats glass-enamel coatings on domestic low-carbon steels are obtained. The specific features of these coatings formation process and processes of gas liberation attached to use of "2 Coats 1 Firing" technology by comparison of traditional technology "2 Coats 2 Firings" are established.

Введение. Получение качественного стеклоэмалевого покрытия на изделиях из тонколистовой стали в большой степени зависит от процессов, протекающих в системе металл-грунт-покровная эмаль. Решению этой проблемы посвящены многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых [1-3].

В связи с развитием в Украине эмалировочной индустрии с применением передовых энерго- и ресурсосберегающих технологий особенно актуальным является установление закономерностей формирования двухслойных покрытий, состоящих из грунтового и покровного слоев, при их однократном обжиге. В известных публикациях зарубежных авторов в области эмалирования изделий из тонколистовой стали, в частности деталей бытовой техники, рассмотрены процессы формирования одно- и двухслойных покрытий на специальных микролегированных, обезуглероженных и алюминированных сталях [4-7].

В Украине для производства указанных изделий применяются отечественные эмалировочные малоуглеродистые стали 08 кп, 08 сп и 08 пс, производимые на ММК им Ильича г Мариуполь и ОАО «Запорожсталь» и значительно отличающиеся от зарубежных обезуглероженных типа ЕМЕ, титанистых типа ЕМЕС ТИ 1F и микролегированных 06ФБЮАР сталей по химическому составу, технологии обработки и качеству поверхности. При электростатическом эмалировании изделий из тонколистовых отечественных сталей по режиму 2 слоя—1 обжиг (2С/1F) с использованием готовых импортных порошков грунтовых и покровных эмалей, в частности фирмы «Ferro» (Голландия), не удастся получать качественные покрытия из-за большого количества дефектов, обусловленных выделением газовой фазы в процессе их обжига. К ним относятся поры, пузыри, уколы, «рыбья чешуя», а также черные точки [дефект типичный для покрытий при порошковом электростатическом эмалировании [8-9]].

Целью данной работы, представляющей часть совместных исследований ИГУ «ХИИ» и ОАО «Азовмаш» по разработке научных основ синтеза и промышленного освоения эмалевых фритт при электростатическом эмалировании стальных деталей бытовых плит явилось установление специфики процессов газовыделения и условий формирования бездефектного двухслойного покрытия при раздельном и совместном обжиге покрытия на металле.

Экспериментальная часть. Для изучения процессов диффузии газов при формировании двухслойного покрытия и их влияния на качество получаемого эмалевого слоя были проведены металлографические исследования поперечных шлифов образцов из стали 08кп с покрытиями, состоящими из легкоплавкого грунта Ф-3F разработанного нами для электростатического