

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ ДО ДІЇ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР**MIX DESIGN APPROACH FOR HIGH TEMPERATURE RESPONSE FOR OPC**

Кривенко П.В., д.т.н, проф.; Константиновський О.П., к.т.н, доц.; Онатій В.І., аспірант (Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури, м. Київ)

Kryvenko P.V., DSc., professor, Konstantynovskiy O.P., PhD, associate professor, Onatii V.I., postgraduate student (V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials, Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture)

Доведено можливість підвищення жаростійкості портландцементів шляхом часткової заміни клінкеру алюмосилікатною добавкою на прикладі золи-винесення з одночасним введенням натрієвого рідинного скла. Це обґрунтовано особливостями фазового складу продуктів гідратації лужно-активованого портландцементу: відсутність портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$, формування C-A-S-H фаз типу катіту $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і цеолітоподібних N-C-A-S-H фаз типу гідронефеліну $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та жисмондину $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Відповідно, жаростійкість такого цементу обумовлена відсутністю регідратації CaO , формуванням високотемпературної фази геленіту $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ внаслідок плавлення C-A-S-H-фаз і перекристалізацією сформованих цеолітоподібних фаз в нефелін $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ й анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ без руйнування структури. Вказані процеси забезпечують підвищення залишкової міцності розчину на основі запропонованого цементу до 41,6...90,6 % у порівнянні з 5...35 % для аналогів на основі ПЦ І (СЕМ І). Область оптимізованих складів лужно-активованого портландцементу, отриманого на основі ПЦЦ IV/A-400 (СЕМ IV/A 32,5N), характеризується залишковою міцністю ≥ 70 % при підвищенні активності на 28 добу до значень міцності на стиск ≥ 50 МПа.

Substitution a part of the clinker with fly-ash (further, FA) and application of alkali metal compounds are considered as the main factors to enhance the heat resistance of portland cement. This modification allows hydrates of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ hybrid system to be synthesized without undergoing structural destruction at high temperatures. The possibility of

increasing the heat resistance of portland cements by using an aluminosilicate admixture of the fly ash type with the simultaneous use of sodium water glass has been proved. Methods of physico-chemical analysis revealed the peculiarities of the microstructure of alkali-activated FA-containing portland cements, such as the absence of portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in hydration products as well as the synthesis of C-A-S-H phases of katoit and zeolite-like N-C-A-S-H phases of hydronepheline $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and gismondine $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Thus, heat resistance of such cement, in contrast to portland cement CEM I, was caused by the smooth course of structure formation processes at high temperatures with increased fragmentation by prevention of rehydration of CaO, formation of the high-temperature phase of gehlenite $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ by sintering of C-A-S-H phases, and recrystallization of zeolite-like phases into nepheline $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and anorthite $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ without structural destruction. These processes resulted in increasing the residual strength of the mortar based on proposed alkali-activated portland cement up to 41.6...90.6 % compared to 5...35 % of analogues based on CEM I. The optimized composition region of alkali-activated fly ash portland cement based on CEM IV/A 32.5N was determined: fly ash – 28...30 wt. %, density of water glass – 1150...1160 kg/m³. The proposed cement was characterized by residual strength ≥ 70 % while increasing of compressive strength after 28 days of hardening ≥ 50 MPa.

Ключові слова: портландцемент, лужна активація, зола-винесення, рідинне скло, жаростійкість, залишкова міцність
Portland cement, alkali activation, fly ash, water glass, heat resistance, residual strength

Вступ. Інноваційним напрямком у сучасному матеріалознавстві є розробка конструкційних матеріалів нового покоління з високими експлуатаційними властивостями в умовах високих температур, які можуть бути використані в цементній, гірничодобувній, металургійній, енергетичній галузях промисловості, а також для захисту об'єктів критичної інфраструктури під час воєнного стану [1].

Мікроструктура цементної матриці є основним чинником, який обумовлює термомеханічні властивості бетонів. Відомо, що портландцементний бетон суттєво знижує міцність вже при нагріванні до 600 °C [2]. Це обумовлено тим, що основними продуктами гідратації портландцементу є портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який поступово перетворюється в кальцит CaCO_3 , а також гідросилікати кальція (переважно високоосновні) і стрінгіт $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. При нагріванні до $t \geq 500$ °C ці гідрати руйнуються, виділяючи хімічно зв'язану воду і CO_2 , та поступово перекристалізуються в CaO, β -CS, сингонія і параметри кристалічної решітки яких відрізняються від вихідних гідратів [3]. Це призводить до розшарування структури цементного конгломерату за рахунок

деформаційних напружень. Крім того, повторна гідратація CaO також обумовлює деградацію структури [2].

Цих недоліків позбавлений, наприклад, глиноземистий цемент, який характеризується стійкістю до впливу високих температур і найбільш масово використовується для виготовлення жаростійких бетонів. Відомо, що продукти гідратації глиноземистого цементу не містять портландит Ca(OH)_2 [4]. Гідроалюмінати при нагріванні дегідратуються і топотактично переходять в безводну форму без руйнування структури. Однак, висока вартість глиноземистого цементу, обумовлена відсутністю вітчизняних виробників, а також нестабільністю міцності залежно від температурних умов.

Вказане обумовлює необхідність запровадження альтернативних цементних систем, які б характеризувалися стабільними властивостями в умовах дії високих температур.

Аналіз останніх досліджень. Підвищеною жаростійкістю при дії підвищених температур характеризуються портландцементи, клінкерна складова яких частково замінена Al_2O_3 -вміщуючими добавками, такими як зола-винесення, гранульований доменний шлак, червоний шлам, метаколін тощо [5]. Використання таких добавок, які є побічними продуктами виробництва, відповідає тенденціям сталого розвитку людства з огляду на зменшені об'єми природної сировини і енергоресурсів, зниження емісії CO_2 [6].

Введення алюмосилікатної добавки обумовлює часткове зв'язування портландиту Ca(OH)_2 , дегідратація якого при дії $t = 500^\circ\text{C}$ в CaO призводить до руйнування структури внаслідок подальшої регідратації оксиду після охолодження. При цьому, така модифікація обумовлює формування в продуктах гідратації C-A-S-H фаз внаслідок поглинання гідросилікатами кальцію додаткового алюмінію [5, 7]. Спікання C-A-S-H фаз за $t = 800^\circ\text{C}$ забезпечує формування ущільнюючих структуру високотемпературних фаз типу геленіту $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, анортиту $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, волластоніту $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ тощо [8].

Однак портландцементи, отримані при значному зменшенні клінкерної складової, характеризуються сповільненням гідратаційних процесів, що негативно позначається на ранній міцності. Використання сполук лужних металів, які забезпечують високе значення рН (силікати, гідроксиди, карбонати), є ключовим чинником підвищення гідратаційної активності алюмосилікатної складової [9]. Відомо, що найбільш ефективними активаторами є силікати, аніони яких аналогічні гідратованим первинним продуктам деструкції алюмокремнекисневого каркасу, і служать їх додатковим резервом.

Продукти гідратації лужно-активованих цементних систем – лужні- та лужно-лужноземельні гідроалюмосилікати (гідронефелін $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{A}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, анальцим $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{A}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гмеленіт $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{A}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тощо), характеризуються спроможністю до топотактичної перекристалізації [10]. Вказані сполуки систем $\text{Na(K)}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

$\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ і $\text{CaO-Na(K)}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при випалюванні за $t = 800 \dots 1000$ °C перекристалізуються в алюмосилікати структури фельдшпатодів $\text{Na}_2(\text{K})\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і $\text{CaO-Na(K)}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, які переходять в розплав за $t > 1100$ °C. Присутність у фазовому складі цементу сполук лужних металів сприяє утворенню при $t = 700 \dots 1000$ °C евтектичних розплавів, які забезпечують самоармування структури внаслідок кристалізації новоутворень однієї фази в матриці іншої з високою ступеню фрагментарності конгломерату [11]. Слід зазначити, що жаростійкість лужно-активованих цементів також обумовлена відсутністю в складі продуктів гідратації портландиту Ca(OH)_2 внаслідок зниження його розчинності в високолужному гідратаційному середовищі [9].

Таким чином, для підвищення стійкості портландцементу до дії високих температур необхідно максимально замінити частину клінкеру алюмосилікатною добавкою з одночасним введенням сполук лужних металів.

Мета і задачі дослідження. Визначити можливість підвищення жаростійкості портландцементу шляхом заміни частини клінкерної складової алюмосилікатною добавкою з одночасним введенням натрієвого рідинного скла, що забезпечить зміни в фазовому складі гідратів і формування їх в системі $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

- дослідити вплив температури на особливості процесів структуроутворення лужно-активованого портландцементу (далі, лужно-активований портландцемент);
- дослідити вплив складу лужно-активованого портландцементу на жаростійкість.

Матеріали та методи дослідження. В якості основи лужно-активованого портландцементу використано портландцемент СЕМ І 42,5 N виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» згідно з ДСТУ Б EN 197-1:2015 (вміст оксидів, % за масою: $\text{CaO} - 66,69$; $\text{SiO}_2 - 20,80$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,12$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3,99$; $\text{MgO} - 0,78$; $\text{SO}_3 - 0,87$; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} - 0,78$; в.п.п. - $0,97$), питома поверхня (S) = $390 \text{ м}^2/\text{кг}$ (за Блейном).

В якості алюмосилікатної добавки використано золу-винесення (Ладизинська ТЕЦ, Україна) (вміст оксидів, %: $\text{CaO} - 2,94$, $\text{SiO}_2 - 52,38$, $\text{TiO}_2 - 0,97$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 25,25$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 13,62$, $\text{MgO} - 2,04$, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} - 0,71$, $\text{SO}_3 - 0,41$; в.п.п. - $1,65$ %), фракція $\leq 0,16$ мм. Вміст золи-винесення становить до 30 мас. %, що відповідає традиційним типам портландцементів, широко представлених на ринку України.

В якості лужного активатора використано натрієве рідинне скло (далі, рідинне скло) (ТМ «Клебріг», Україна) згідно з CAS 1344-09-8, силікатний модуль $M_s = 2,8$, густина $\rho = 1100 \dots 1400 \text{ кг/м}^3$.

Тринатрійфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ТМ «Клебріг», Україна) згідно з CAS 7601-54-9 використано для регулювання строків тузавлення. Тринатрійфосфат попередньо розчиняли в рідинному склі. Вміст

тринатрійфосфату був 10 % від маси рідинного скла.

В якості наповнювача при оптимізації складу лужно-активованого портландцементу в розчині використано шамот (вміст оксидів, %: CaO – 0,29, SiO_2 – 60,95, Al_2O_3 – 35,30, Fe_2O_3 – 0,80, MgO – 0,31, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 2,13; в.п.п. – 0,22 %), розмелений до питомої поверхні $510 \text{ м}^2/\text{кг}$ за Блейном.

Для вивчення особливостей структуроутворюючих процесів цементів розглянуто:

- портландцемент СЕМ І 42,5 N, замішаний водою (контрольний склад);
- лужно-активований портландцемент (компоненти, мас. %: портландцемент СЕМ І 42,5 N – 70, зола-винесення – 30), замішаний рідинним склом з густиною $\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$.

Структуроутворення цементних систем вивчали на зразках, отриманих з тіста нормальної густоти, за допомогою методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий аналіз (РФА) – на дифрактометрі ДРОН-3М, диференційно-термічний аналіз (ДТА) – на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми МОМ (Будапешт, Угорщина), електронна мікроскопія – на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА 102-02 (Суми, Україна).

Оптимізацію складу лужно-активованого портландцементу в розчині здійснювали в програмному середовищі Statistica 14.0. Жаростійкість лужно-активованого портландцементу вказаного плану-експерименту оцінювали за залишковою міцністю на зразках розміром $70 \times 70 \times 70 \text{ мм}$, виготовлених із суміші цементу і шамоту, взятих в співвідношенні 1:1. Зразки-куби зберігали в нормальних умовах ($t = 20 \pm 1^\circ \text{C}$, $\text{RH} \geq 90\%$) (далі, н.у.) впродовж 28 діб.

Міцність на стиск зразків визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-224:2009.

Залишкову міцність визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-249:2011.

Результати досліджень. Вплив температури на структуроутворення цементного каменю. Порівняння фазового складу продуктів гідратації портландцементу СЕМ І 42,5 N і лужно-активованого портландцементу у віці 28 діб нормального тверднення зроблено за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 1).

Склад продуктів гідратації портландцементу представлено портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 0,491; 0,263; 0,311; 0,169 \text{ нм}$), еtringітом $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,965; 0,561; 0,386 \text{ нм}$) і гідромоносильоалюмінат кальція $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,792; 0,287; 0,245 \text{ нм}$) (рис. 1, крива 1). Високоосновні гідросилікати кальцію структури CSH(II), які є основними продуктами гідратації портландцементу, за допомогою рентгенофазового аналізу не ідентифікуються через їх гелеподібний стан. Серед виявлених продуктів гідратації також спостерігаються кристали непрогідратованих клінкерних мінералів аліту $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 0,303; 0,278; 0,261; 0,179; 0,177; 0,163 \text{ нм}$), беліту $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 0,312; 0,279; 0,229; 0,224; 0,198 \text{ нм}$) і трикальцієвого алюмінату кальцію

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d = 0,426; 0,193; 0,154$ нм). Ідентифіковані новоутворення є типовими продуктами гідратації портландцементу [12].

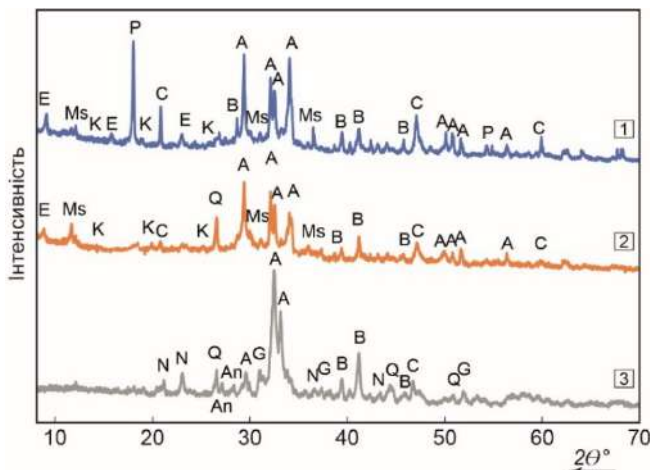


Рис. 1. Рентгенограми продуктів гідратації: 1 – портландцемент після 28 діб тверднення; 2 – лужно-активованний цемент після 28 діб тверднення; 3 – портландцемент після 28 діб тверднення і нагрівання до $t = 800$ °C. Умовні позначення: А – аліт, В – беліт, С – трикальцієвий алюмінат кальцію, Р – портландит, Е – еtringіт, Мs – гідромоносульфоалюмінат кальцію; К – катойт; Q – кварц; G – геленіт; N – нефелін; An – анортит.

Результати електронної мікроскопії підтверджують присутність гелеподібних гідросилікатів кальцію структури CSH(II), гексагональних пластинок портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і голчастих кристалів еtringіту (належить до AFt-фаз) (рис. 2 а).

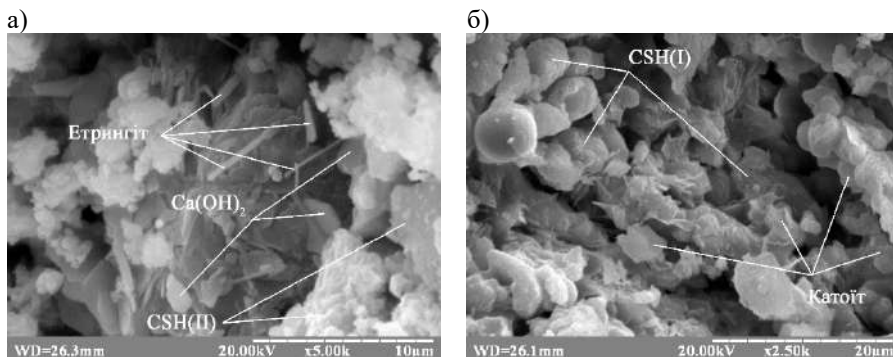


Рис. 2. Електронні мікрофотографії поверхні сколу портландцементу (а) і лужно-активованний портландцемент (б) після 28 діб тверднення

Дані ДТА доповнюють результати РФА і електронної мікроскопії та висвітлюють дві основні причини зміни термічної деструкції цементної матриці, отриманої при твердненні портландцементу (рис. 3, крива 1). Перший ендотермічний ефект на кривій ДТА при дії $t=160$ °С свідчить про дегідратацію високоосновних гідросилікатів кальцію. Другий ендотермічний ефект на кривій ДТА при дії $t= 580$ °С пов'язаний з дегідратацією вільного гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до оксиду CaO , подальша регідратація якого при охолодженні супроводжується збільшенням об'єму та, відповідно, втратою міцності [12]. Подальший підйом до $t= 600\ldots 800$ °С вже не поглиблює вказані процеси, що підтверджується відсутністю ефектів на кривій.

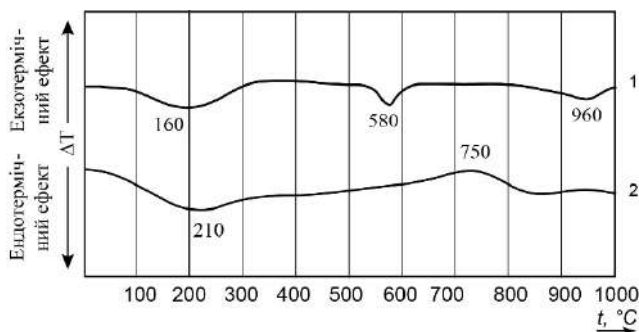


Рис. 3. Криві диференційно-термічного аналізу цементів після 28 діб тверднення: 1 – портландцемент; 2 – лужно-активований портландцемент

Третій ендотермічний ефект при дії $t= 960$ °С є менш вираженим і пов'язаний із декарбонізацією карбонату кальцію CaCO_3 (який утворюється при карбонізації первинного гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Це є не тільки самостійним деструктивним фактором (руйнується складова цементного каменю), але й призводить до появи додаткової кількості оксиду кальцію CaO . При подальшому підвищенні температури криві вирівнюються, що свідчить про стабілізацію в'язучої системи.

Введення до складу портландцементу золи-винесення при лужній активації обумовлює відсутність серед продуктів гідратації на 28 добу портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис.1, крива 2), що є характерним для лужно-активованих цементів [9], а також може бути результатом додаткового зв'язування портландиту алюмосилікатом [5]. За допомогою електронної мікроскопії зафіксовано підвищений вміст гелевих фаз, переважно низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH(I), порівняно з портландцементом, що також є характерною особливістю мікроструктури лужно-активованих систем (рис. 2 б).

Збільшення вмісту Al^{3+} в системі при введенні золи-винесення супроводжується формуванням гідроалюмінатів кальцію у вигляді катоїту $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0.512; 0.444; 0.36$ нм), зафіксованих на кривій РФА (рис. 1, крива 2). Це корелює з результатами роботи [13], де вказано що при

співвідношенні $Al/Si < 0,1$ в присутності сполуки лужного металу (KOH) в системі відбувається поглинання алюмінію гідросилікатами кальцію з формуванням C-A-S-H фаз. З підвищенням співвідношення Al/Si до 0,1 наряду з C-A-S-H фазами в продуктах гідратації спостерігається формування катоїту $3CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 12H_2O$. Збільшення співвідношення Al/Si до 0,2 обумовлює додаткове формування в системі гідроалюмосилікату стратлінгіту (гідрогеленіт) $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ [14]. Фіксування в продуктах гідратації досліджуваного лужно-активованого портландцементу тільки катоїту свідчить про недостатню для формування стратлінгіту концентрацію алюмінію в системі. Результати електронної мікроскопії підтверджують присутність катоїту у вигляді тонких гексагональних пластинок (рис. 2 б).

Крім того, на кривій РФА спостерігається значне зменшення інтенсивності дифракційних піків, пов'язаних з еtringітом $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (рис.1, крива 2). Брак еtringіту пов'язаний зі зміною його морфології в гідратаційному середовищі лужно-активованого портландцементу з нитчастої, голчастої форми на призматичну, пластинчасту [15].

В складі продуктів гідратації лужно-активованого портландцементу не вдалось зафіксувати цеолітоподібні лужні гідроалюмосилікати системи N-C-A-S-H, сформовані за участю іонів Al^{3+} і Si^{2+} в присутності іонів Na^+ , що обумовлено їх субмікрокристалічним станом [9].

При випалюванні лужно-активованого портландцементу (рис.1, крива 3) за $t = 800^\circ C$ в складі продуктів дегідратації зафіксовано натрієвий і кальцієвий алюмосилікати групи фельдшпатоїдів – нефелін $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($d = 0.42; 0.380; 0.307; 0.245; 0.212$ nm) й анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($d = 0.319; 0.312; 0.318$ nm). Ідентифіковані алюмосилікати утворені внаслідок топодатичної перекристалізації цеолітоподібних гідроалюмосилікатів –гідронфеліну $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ і жисмондину $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$. Дані електронної мікроскопії підтверджують наявність гексагональних призм гідронфеліну, октогональних призм анортиту і тетрагональних призм геленіту (рис. 4).

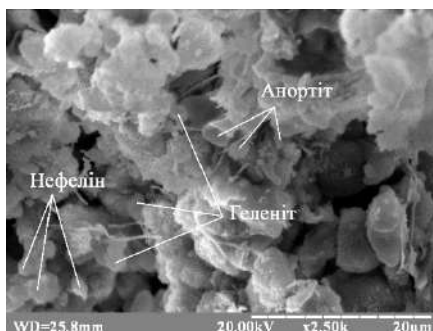


Рис. 4. Електронні мікрофотографії поверхні сколу лужно-активованого портландцементу після 28 діб тверднення і нагрівання до $t = 800^\circ C$

Крім того, за $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в матриці починаються процеси перекристалізації C-A-S-H-фаз у високотемпературну фазу у вигляді геленіту $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d = 0.289; 0.241; 0.175\text{ нм}$). Присутність геленіту в системі підтверджує екзоэффект при дії $t = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кристалізація) на кривій ДТА (рис. 3, крива 2).

Вказані кристалічні фази є типовими продуктами дегідратації лужно-активованих портландцементів, що містять золу-винесення [5, 11].

Порівняльний аналіз свідчить про якісну різницю між процесами трансформації мікроструктури портландцементу і лужно-активованого портландцементу після нагрівання до $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$: відсутність ефекту дегідратації гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до оксиду CaO , топотактична перекристалізація N-C-A-S-H-фаз у нефелін і анортит без зміни морфології, а також синтез високотемпературних фаз геленіту. Це обумовлено відсутністю в складі продуктів гідратації гідроксиду кальцію і присутністю цеолітоподібних лужних-лужноземельних гідроалюмосилікатів. Вказане є підставою для застосування такого лужно-активованого портландцементу в високотемпературних матеріалах.

Вплив складу цементу на жаростійкість. Для оптимізації складу лужно-активованого портландцементу реалізовано повний факторний експеримент типу 2^3 . В якості змінних факторів обрано вміст золи-винесення – $10 \dots 30\text{ мас. \%}$ з інтервалом $10\text{ мас. \%}$ і густину рідинного скла – $1150 \dots 1250\text{ кг/м}^3$ з інтервалом 50 кг/м^3 . Розчино-тверде співвідношення цих складів (співвідношення між об'ємом рідинного скла, модифікованого тринатрійфосфатом, і масою цементної системи) змінювалось в діапазоні $0,44 \dots 0,51$. Консистенція розчинових сумішей становила $106 \dots 115\text{ мм}$ згідно з ДСТУ Б В.2.7-181:2009.

В якості критеріїв оптимізації були обрані наступні характеристики розчину: міцність на стиск ($R_{\text{ст}}$) після 28 діб тверднення в нормальних умовах ($t = 20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R.H. = 95 \pm 5\text{ \%}$); залишкова міцність ($R_{\text{зал}}$) після 28 діб тверднення в н.у. і послідууючої температурної обробки при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Область допустимих значень залишкової міцності була обмежена запланованим рівнем – не менше $70\text{ \%}$. В результаті математичної обробки результатів експерименту отримано рівняння регресії, за якими побудовано поверхні відгуку зміни характеристик (рис. 5).

Ізолнії максимальної міцності на стиск розчину після 28 діб тверднення (рис. 5 а) переміщуються з нижнього правого кута факторного простору в верхній лівий кут факторного простору в область, яка обмежена вмістом золи-винесення від $10 \dots 17\text{ \%}$ і густиною рідинного скла від $1225 \dots 1250\text{ кг/м}^3$. Збільшення густини розчину від 1150 кг/м^3 до 1250 кг/м^3 при зменшенні вмісту золи-винесення від $30\text{ мас. \%}$ до $10\text{ мас. \%}$ обумовлює збільшення міцності на стиск від $53,75\text{ МПа}$ до $84,67\text{ МПа}$ (на $36,5\text{ \%}$).

Ізолнії максимальної залишкової міцності після нагрівання до $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ переміщуються з нижньоцентральної області факторного простору в правий нижній кут. Збільшення вмісту золи-винесення від $20\text{ мас. \%}$ до $30\text{ мас. \%}$

при густині 1150 кг/м³ обумовлює зміну залишкової міцності від 29,9 % до 90,6 %. Область, обмежена вмістом золи-винесення 28...30 мас. % і густиною рідинного скла 1150...1160 кг/м³, відповідає запланованому рівню (≥ 70 %).

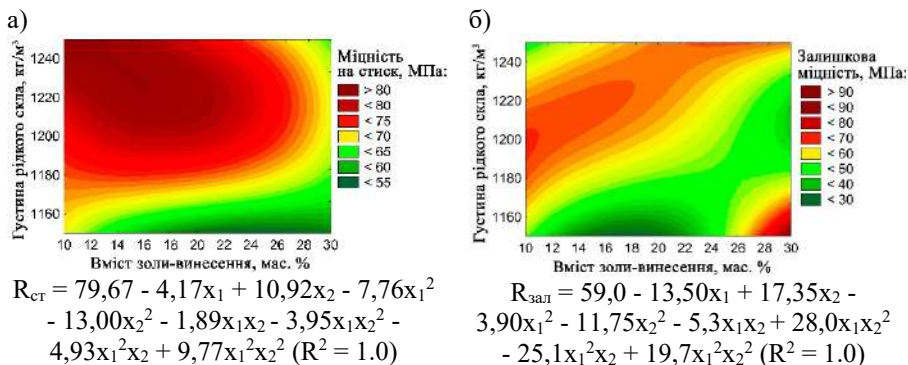


Рис. 5. Діаграма зміни міцності на стиск (МПа) після 28 діб тверднення в нормальних умовах (а) і залишкової міцності (%) після нагрівання до $t = 800$ °С (б) лужно-активованого портландцементу

Наведені результати висвітлюють особливості складів лужно-активованого портландцементу при забезпеченні максимальної міцності на стиск у віці 28 діб і залишкової міцності після нагрівання до $t = 800$ °С. Визначено, що найбільша міцність на стиск забезпечується при мінімальному вмісті золи-винесення і максимальній густині рідинного скла, що свідчить про формування в цій області складів більшого об'єму гелевих фаз, ущільнюючого структуру. При цьому, найбільші значення залишкової міцності забезпечуються при максимальному вмісті золи-винесення і мінімальній густині рідинного скла, що визначає більшу його реакційну здатність. Це обумовлює більший вміст цеолітоподібних фаз системи N-C-A-S-H, які й визначають підвищену жаростійкість лужно-активованого портландцементу.

Суміщення шляхом накладання отриманих діаграм зміни міцності на стиск на 28 добу і залишкової міцності дозволяє знайти область складів лужно-активованого портландцементу, які забезпечують отримання розчинів з міцністю на стиск на 28 добу тверднення ≥ 50 МПа і залишковою міцністю ≥ 70 % при дії $t = 800$ °С. Виконання поставлених вимог досягається при використанні в'язучих композицій, які включають золу-винесення в кількості 28...30 мас. % та рідинне скло густиною 1150...1160 кг/м³.

Висновки.

1. Доведено можливість підвищення жаростійкості портландцементу за рахунок направленою формування у складі цементного каменю більш стійких до дії високих температур фаз в порівнянні з фазами портландцементу.

2. Показано, що заміна частки клінкеру Al-вміщуючою складовою з одночасним введенням лужного активатора дає можливість сформувати фази $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, які здатні при дії високих температур трансформуватись в безводні без руйнування структури.

3. Вивчено області складів лужно-активованого золівміщуючого портландцементу ПЦЦ IV/A-400 (СЕМ IV/A 32,5 N). Встановлено, що при вмісті золи-винесення 10...30 % і використанні рідинного скла густиною 1150...1250 кг/м³ запропонований цемент характеризувався міцністю на стиск на 28 добу тверднення 54...85 МПа і залишковою міцністю після випалу при $t = 800^\circ\text{C}$ 42...91 %, що перевищує залишкову міцність портландцементу (5...35 %).

4. Вивчені процеси структуроутворення таких цементів при гідратації і після випалювання та показано, що їх особливостями є відсутність в продуктах гідратації вільного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, формування C-A-S-H-фаз типу катойту $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а також цеолітоподібних N-C-A-S-H-фаз типу гідроніфеліну $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і жисмондину $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При дії високих температур виявлено плавне протікання структуроутворюючих процесів з відсутністю $\text{Ca}(\text{OH})_2$, кристалізацією високотемпературної фази геленіту $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ та топотактичною перекристалізацією N-C-A-S-H-фаз в нефелін $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ й анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Подяка. Автори висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку проєкту з реєстраційним № 0125U001534, який виконується за рахунок бюджетного фінансування у 2025...2028 рр.

1. Lahoti M., Tan K. H., Yang E.-H. A critical review of geopolimer properties for structural fire-resistance applications. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 221. P. 514–526. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076>.

2. Khoury G. A. Passive fire protection of concrete structures. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Structures and Buildings*. 2008. Vol. 161, no. 3. P. 135–145. URL: <https://doi.org/10.1680/stbu.2008.161.3.135>.

3. The microstructural change of C-S-H at elevated temperature in Portland cement/GGBFS blended system / Z. Jia et al. *Cement and Concrete Research*. 2019. Vol. 123. P. 105773. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.018>.

4. The role of calcium aluminate cement in developing an efficient ultra-high performance concrete resistant to explosive spalling under high temperatures / M. Khan et al. *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 384. P. 131469. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131469>.

5. Song Q., Guo M.-Z., Ling T.-C. A review of elevated-temperature properties of alternative binders: Supplementary cementitious materials and alkali-activated materials. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 341. P. 127894. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127894>.

6. Evolution to Emergence of Green Buildings: A Review / J. Khan et al. *Administrative Sciences*. 2019. Vol. 9, no. 1. P. 6. URL: <https://doi.org/10.3390/admsci9010006>.

7. Characterization of morphology and hydration products of high-volume fly ash paste by monochromatic scanning x-ray micro-diffraction (μ -SXRD) / S. Bae та ін. Cement and Concrete Research. 2014. T. 59. C. 155–164. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.001>.
8. High temperature resistance of a very high volume fly ash cement paste / S. Donatello et al. Cement and Concrete Composites. 2014. Vol. 45. P. 234–242. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.010>.
9. Alkali-activated cements as sustainable materials for repairing building construction: a review / P. Kryvenko et al. Journal of Building Engineering. 2024. P. 109399. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.109399>.
10. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К. Довговічність шлаколужного бетону: Монографія. Київ: Будівельник, 1993. 224 с.
11. Tu W., Zhang M. Behaviour of alkali-activated concrete at elevated temperatures: A critical review. Cement and Concrete Composites. 2023. P. 104961. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104961>.
12. Scrivener K. L., Juilland P., Monteiro P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research. 2015. Vol. 78. P. 38–56. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>.
13. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates / E. L'Hôpital et al. Cement and Concrete Research. 2015. Vol. 75. P. 91–103. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.007>.
14. Hydration states of AFm cement phases / L. G. Baquerizo et al. Cement and Concrete Research. 2015. Vol. 73. P. 143–157. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011>.
15. Kharchenco I., Alekseev V. Effect of ettringite morphology on the properties of expanding cement systems. E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 110. P. 01037. URL: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911001037>.