

УДК 666.974.2

Т. П. КИЦЕНКО, А. В. КУЛИШ

ГООУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ОГНЕУПОРНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ

Аннотация. Исследованы термомеханические свойства огнеупорных алюмосиликатных жидкостекольных бетонов с добавками шамотно-каолиновой пыли и термоактивированного каолина с отвердителями, не являющимися плавнями по отношению к заполнителям. Установлено, что ввод в состав бетона добавки шамотно-каолиновой пыли не снижает его термомеханические свойства. Разработанные алюмосиликатные бетоны характеризуются высокими термомеханическими свойствами и низкой себестоимостью по сравнению с рядовыми шамотными бетонами.

Ключевые слова: алюмосиликатные огнеупорные бетоны, жидкое стекло, термомеханические свойства, шамотно-каолиновая пыль, шамот, отвердитель.

ВВЕДЕНИЕ

Заполнители являются носителями огнеупорных свойств бетонов. Роль вяжущего сводится к обеспечению прочностных свойств, необходимых для транспортирования, монтажа и первого разогрева после твердения и сушки. Вяжущее в огнеупорных бетонах содержит, как правило, инородные по отношению к заполнителю оксиды, которые образуют с ними легкоплавкие эвтектики и снижают термомеханические свойства бетона по сравнению со свойствами заполнителей. Поэтому одним из основных направлений современной технологии огнеупорных бетонов является разработка низко- и особо низкоцементных бетонов (стандартами США (ASTM C-401-91) и Европейского Союза (ENV-1402) к ним отнесены композиции, содержащие не более 2,5 % CaO) [1, 2].

Одними из наиболее распространенных в отечественной промышленности являются алюмосиликатные жидкостекольные огнеупорные бетоны. Недостатком жидкостекольных бетонов является то, что отвердители жидкого стекла (кремнефторид натрия, металлургические шлаки) содержат 0,5–5,0 % плавней. Поэтому в разработках [3, 4] в качестве отвердителя жидкого стекла предлагается использовать термоактивированный каолин (ТАК). Однако вяжущие с использованием ТАК имеют два существенных недостатка: требуется предварительный обжиг ТАК при температуре 600...750 °С и он характеризуется высокой водопотребностью, что увеличивает расход жидкого стекла, стоимость бетона и ввод в него плавня – оксида натрия.

В то же время известно, что при обжиге кускового шамота образуется значительное количество шамотно-каолиновой пыли (ШКП), осаждаемой на электрофильтрах вращающихся печей. Учитывая опыт обжига во вращающихся печах извести, портландцементного клинкера, можно было предположить, что процессы дегидратации и минералообразования в пыли-унос не соответствуют конечной температуре обжига шамота (около 1 400 °С), некоторая ее часть по морфологии близка к термоактивированному каолину и будет проявлять такое же структурообразующее влияние на жидкостекольные композиции.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для изготовления вяжущих композиций использовались тонкомолотый шамот марки ШКН-2; ШКП с электрофильтров вращающихся печей Владимирского огнеупорного завода (Донецкая обл.), полученная при обжиге обжига шамота марки ШКВ-1. В сравнительных исследованиях использовался термоактивированный Новоселецкий каолин марки НК-1, обожженный при температуре 700 °С до полной потери связанной воды.

© Т. П. Киценко, А. В. Кулиш, 2017

Для затворения вяжущих смесей использовали стекло натриевое жидкое с силикатным модулем $M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,9$. Изменение силикатного модуля жидкого стекла осуществляли с учетом данных [5] добавлением соответствующего количества раствора гидроксида натрия.

В работах [3, 6] установлено, что жидкостекольные вяжущие композиции на основе ТАК проявляют достаточно высокую активность только при использовании жидких стекол с силикатным модулем 1,0–1,5 и плотностью не ниже 1,25 г/см³. Поэтому в сравнительных исследованиях влияния содержания добавок ТАК и ШКП на водопотребность и прочностные свойства камня вяжущих использовалось жидкое стекло с силикатным модулем 1,5 и плотностью 1,3 г/см³.

Результаты исследования влияния структурообразующих добавок на нормальную плотность смешанных вяжущих показывают, что увеличение содержания обеих добавок влечет прямопропорциональный рост нормальной плотности теста вяжущих. Однако повышение водопотребности от введения ШКП значительно ниже, чем от ТАК, т. к. нормальная плотность самих этих добавок составляет соответственно 37,5 и 62,0 %.

Структурообразующая способность ТАК существенно выше, чем ШКП. Уже при его введении в количестве 10 % активность вяжущих нормального твердения составляет около 30 МПа, незначительно возрастая при дальнейшем увеличении содержания добавки до 20–30 % (рис.). Последующее повышение содержания ТАК влечет снижение прочности камня смешанных вяжущих. Связано это с поризацией камня вяжущего вследствие значительного повышения водопотребности.



Рисунок – Влияние содержания добавок ШКП и термоактивированного каолина на предел прочности камня вяжущих при сжатии: 1, 2 – соответственно вяжущие с добавками ШКП и термоактивированного каолина после 28 суток нормального твердения; 3, 4 – то же и сушки при 110 °С.

При использовании ШКП в качестве отвердителя жидкого стекла активность вяжущих нормального твердения непрерывно растет до 50%-ного содержания добавки. Дальнейшее увеличение добавки ШКП практически не влияет на прочность затвердевшего камня.

При оптимальном содержании 10...20 % ТАК и 25...35 % ШКП сушка вызывает увеличение прочности камня вяжущих соответственно до 45...50 и 40...42 МПа.

Смешанные вяжущие на основе шамота и ШКП способны к длительному твердению в нормальных условиях (табл. 1). В ранние сроки вяжущие с повышенным содержанием ШКП характеризуются более высокой относительной скоростью твердения. Прирост прочности вяжущих с меньшим содержанием ШКП после 28 суток твердения наоборот выше.

Таблица 1 – Зависимость активности вяжущих от времени твердения в нормальных условиях, вида и количества структурирующих добавок

№ п/п	Состав вяжущего, % массы			Предел прочности при сжатии, МПа – перед скобками, % – в скобках, при времени твердения в сутках			
	шамот	ШКП	ТАК	7	28	90	360
1	75	25	–	10,4 (69)	15,0 (100)	17,8 (119)	19,6 (131)
2	50	50	–	13,8 (74)	18,7 (100)	20,9 (112)	22,1 (118)
3	75	–	25	24,5 (80)	30,5 (100)	33,6 (110)	35,4 (116)

Так, после 7 суток нормального твердения относительная к 28-дневной прочность камня вяжущего с 25 и 50 % ШКП составила соответственно 69 и 75 %, а после 180...360 суток 119...131 и 112...118 %.

Исследовано влияние температуры нагрева на прочностные свойства, объемную усадку и открытую пористость камня вяжущих (табл. 2). Установлено, что для камня вяжущих с 25 % ШКП и ТАК после прогрева в температурном интервале 300...500 и 300...700 °С характерно снижение прочности соответственно на 8...23 и 9...20 %. Дальнейший подъем температуры прогрева до 800 °С ведет к существенному повышению прочности камня: при введении ТАК – до 106, а ШКП – до 202 % от исходной прочности образцов, просушенных при температуре 110 °С. Увеличение содержания ШКП с 25 до 50 % влечет еще большее, почти в 2,5 раза, упрочнение камня, обожженного при 800 °С.

Таблица 2 – Зависимость физико-механических свойств камня вяжущих от температуры прогрева, вида и количества структурирующих добавок

Показатели свойств	№ п/п составов по табл. 1	Температура прогрева, °С					
		110	300	500	600	700	800
Предел прочности при сжатии, МПа – числитель, % – знаменатель	1	<u>38,8</u> 100	<u>30,1</u> 77	<u>35,7</u> 92	<u>41,5</u> 107	<u>46,2</u> 119	<u>76,4</u> 202
	2	<u>39,6</u> 100	<u>37,6</u> 95	<u>43,7</u> 110	<u>44,8</u> 113	<u>49,4</u> 125	<u>92,1</u> 232
	3	<u>45,5</u> 100	<u>38,7</u> 85	<u>40,5</u> 89	<u>36,6</u> 80	<u>41,4</u> 91	<u>48,2</u> 106
Объемная усадка, %	1	0	0,60	0,71	0,76	0,96	2,42
	2	0	1,05	1,65	2,04	2,63	6,87
	3	0	0,92	0,98	1,08	1,63	4,21
Открытая пористость, %	1	32,5	32,0	31,3	30,6	28,5	22,2
	2	34,5	34,1	33,7	33,4	32,9	22,5
	3	30,8	30,7	30,1	29,2	28,1	26,1

Прогрев сопровождается непрерывной объемной усадкой образцов. Наиболее заметное их сокращение происходит после прогрева при 300 °С (0,60...1,05 %) и, особенно в температурном интервале 700...800 °С (1,46...4,24 %). Первый скачок усадки связан с дегидратацией связки камня вяжущих, второй – с интенсивным ее спеканием. Интенсивное спекание композиций при 800 °С, особенно с добавкой ШКП, сопровождается значительным сокращением открытой пористости. Это сокращение открытой пористости тем выше, чем выше содержание ШКП.

На основе исследуемых вяжущих с использованием в качестве заполнителя шамота ШКН-2 и муллитокорунда подобраны составы виброформованных бетонов, основные термомеханические свойства которых приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Основные термомеханические свойства алюмосиликатных бетонов

Предел прочности при сжатии, МПа				Средняя плотность, кг/м ³	Открытая пористость, %	Огнеупорность, °С	Температура деформации под нагрузкой, °С			
20	110	800	1 400				начало	40 %		
после прогрева при температуре, °С										
20	110	800	1 400	110	1 400					
Шамотный бетон										
14,7	27,6	33,5	37,8	2 119	2 064	22,5	18,2	1 760	1 305	1 360
Шамотный бетон с добавкой ШКП										
12,4	25,2	26,5	34,8	2 104	2 049	22,3	18,4	1 750	1 305	1 360
Муллитокорундовый бетон										
16,4	26,7	30,7	39,0	2 760	2 720	24,2	21,5	1 950	1 420	1 780

Проведенные исследования показали, что дополнительное введение Na₂O в количестве 1,25–1,80 % практически не сказывается на огнеупорности алюмосиликатных бетонов. Например, по сравнению с огнеупорностью бетона на шамотном заполнителе, которая составляет 1 760 °С, огнеупорность бетона с добавкой ШКП ниже всего на 10 °С. Связано это, вероятно, с относительным снижением содержания глинозема.

Огнеупорность и температура деформации под нагрузкой алюмосиликатных бетонов соизмерима с аналогичными показателями алюмосиликатных обжиговых материалов примерно с таким же содержанием глинозема. Регулирование содержания глинозема позволяет получать бетоны с одинаковыми огневыми свойствами заполнителей и вяжущей матрицы.

После твердения в нормальных условиях в течение 28 суток все бетоны характеризуются невысокой прочностью, равной 12,4...16,4 МПа. После сушки до постоянной массы при температуре 110 °С предел прочности бетонов увеличивается практически в 2 раза. Характерно, что чем ниже гидравлическая активность бетонов в нормальных условиях, тем выше относительный прирост их прочности при сушке. После обжига при температуре 800 °С прочность бетона состава на рядовых шамотных наполнителе и заполнителях увеличивается на 105 %. Испытания алюмосиликатных бетонов в холодном состоянии после обжига при температуре 1 400 оС показали, что их прочность существенно возрастает от 137...138 % для шамотных до 146...152 % для муллитокорундовых составов.

Средняя плотность шамотного бетона после сушки составляет 2 104...2 119 кг/м³, после прогрева при 1 400 °С она снижается до 2 049...2 064 кг/м³. Снижение средней плотности происходит за счет удаления воды, связанной гидросиликатами связки и содержащейся в ШКП. Аналогичное снижение средней плотности от 2 760 до 2 720 кг/м³ характерно и для муллитокорундовых бетонов.

Открытая пористость алюмосиликатных бетонов после сушки равна 22,3...22,5 %, понижаясь после обжига соответственно на 3,9...4,3 % у шамотных и 2,7 % у муллитокорундовых бетонов.

Также установлено, что алюмосиликатные бетоны отличаются высокой термостойкостью. Так, после 50 циклов водных теплосмен 800 °С↔20 °С шамотный бетон сохраняет свою исходную прочность. Муллитокорундовый бетон имеет более низкую термостойкость. Однако она несоизмеримо выше, чем, например, термостойкость шамотного бетона на жаростойком портландцементе. После 50 водных теплосмен бетон сохраняет 50 % исходной прочности. Предварительный обжиг алюмосиликатных бетонов при температуре 1 400 °С ведет к заметному снижению их термостойкости, что связано, вероятно, с уплотнением бетонов.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что ШКП играет активную структурообразующую роль при твердении и особенно при нагреве алюмосиликатных вяжущих с шамотным наполнителем, затворенных низкомолекулярным жидким стеклом.

2. После 28 суток нормального твердения прочность камня вяжущего из теста нормальной густоты составляет 15...20 МПа, после сушки она увеличивается в 2,0–2,8 раза, а после прогрева при 800 °С достигает 76...92 МПа.

3. В результате интенсивного спекания уже при средней температуре 800 °С камень вяжущих претерпевает значительное уплотнение, его открытая пористость снижается примерно в 1,5 раза.

4. Разработанные алюмосиликатные бетоны на основе модифицированных вяжущих характеризуются высокими термомеханическими свойствами. Ввод в состав бетона добавки ШКП не снижает его термомеханические свойства по сравнению с рядовыми шамотными бетонами.

5. С разработанными вяжущими в состав бетонов будет вводиться 1,5...2,0 % Na₂O, это позволяет отнести их к разряду «низкоцементных» и прогнозировать успешное использование в огнеупорных бетонах взамен дефицитного и дорогого высокоглиноземистого цемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивинский, Ю. Е. Керамобетоны – заключительный этап эволюции низкоцементных огнеупорных бетонов (часть I) [Текст] / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 1. – С. 11–15.
2. Пивинский, Ю. Е. Новые огнеупорные бетоны и вяжущие системы – основополагающее направление в разработке, производстве и применении огнеупоров в XXI веке. Часть I. Тенденции развития, вяжущие системы [Текст] / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 2. – С. 4–13.
3. Деркач, М. В. Алюмосиликатные и кремнеземистые огнеупорные бетоны с повышенными термомеханическими свойствами [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / М. В. Деркач ; ДонГАСА. – Макеевка, 2002. – 22 с.
4. Патент 43748 Україна, С 04 В 28/26. Вогнетривка бетонуна суміш [Текст] / Єфремов О. М., Братчун В. І., Деркач М. В. [та ін.] ; патентовласник Донбаська державна академія будівництва і архітектури. – № 2001075443 ; заявл. 31.17.2001 ; опубл. 17.12.2001, Бюл. № 11. – 3 с.
5. Григорьев, П. Н. Растворимое стекло [Текст] / П. Н. Григорьев, В. И. Матвеев. – М. : Промстройиздат, 1956. – 443 с.

6. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях [Текст] / Под ред. В. Д. Глуховского. – К. : Вища шк., 1981. – 224 с.

Получено 05.12.2016

Т. П. КИЦЕНКО, А. В. КУЛИШ
ВОГНЕТРИВКІ АЛЮМОСИЛІКАТНІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ
МОДИФІКОВАНИХ ЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ
ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Досліджено термомеханічні властивості вогнетривких алюмосиликатних рідкоскляних бетонів з домішками шамотно-каолінового пилу і термоактивованого каоліну з отверджувачами, що не є плавнями до заповнювачів. Встановлено, що введення у склад бетону домішки шамотно-каолінового пилу не знижує його термомеханічні властивості. Розроблені алюмосиликатні бетоны характеризуються високими термомеханічними властивостями та низькою собівартістю у порівнянні з рядовими шамотними бетонами.

Ключові слова: алюмосиликатні вогнетривкі бетоны, рідке скло, термомеханічні властивості, шамотно-каоліновий пил, шамот, отверджувач.

TATYANA KITSENKO, ANASTASIYA KULISH
FIRE-RESISTANT ALUMINA-SILICATE CONCRETES BASED ON MODIFIED
ALKALINE BINDERS
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. Thermo mechanical properties of fire-resistant alumina-silicate liquid-glass concrete with additives of kaolin fag and thermo activated kaolin with the hardeners that are not fluxes for aggregates, have been examined. It has been established that input of admixture of kaolin fag in the structure of concrete does not reduce its thermo mechanical properties. The developed alumina-silicate concrete is characterized by high thermo mechanical properties and the low cost price in comparison with ordinary kaolin concrete.

Key words: alumina-silicate fire-resistant concrete, liquid glass, thermo mechanical properties, kaolin fag, chamotte, hardener.

Киценко Татьяна Петровна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

Кулиш Анастасия Владимировна – магистрант кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: огнеупорные бетоны.

Киценко Тетяна Петрівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: вогнетривкі в'язучі та бетоны.

Куліш Анастасія Володимирівна – магістрант кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: вогнетривкі бетоны.

Kitsenko Tatyana – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fire-resistant binders and concretes.

Kulish Anastasiya – Master's student, Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fire-resistant concretes.