



П. Зданявичус¹, д. т. н. В. Антонович¹, д. т. н. Р. Борис¹,
д. т. н. Р. Стонис¹ (✉), д. т. н. Р. Шукис², д. т. н. Е. Витек³

¹ Институт строительных материалов, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Литва

² Кафедра строительных материалов и пожарной безопасности, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Литва

³ Отдел огнеупорных материалов в Гливице, Институт керамики и строительных материалов, Польша

УДК 666.974.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖАРОСТОЙКОГО БЕТОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОРТА ШАМОТНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Исследованы свойства традиционного жаростойкого бетона, модифицированного добавкой микрокремнезема и дефлокулянта, с шамотными заполнителями разных сортов. Установлено, что бетон с шамотным заполнителем марки Бос145 (содержание Al_2O_3 ~44 %) характеризуется меньшей открытой пористостью, высокими плотностью и пределом прочности при сжатии по сравнению с характеристиками бетонов с заполнителями марок Бос125 и Бос135 (содержание Al_2O_3 ~26 и ~37 % соответственно). Также установлено, что независимо от сорта шамотного заполнителя дополнительная добавка на основе SiO_2 способствует увеличению щелочной стойкости бетона в 5 раз и более. Показано, что применение такой добавки эффективно при температурах до 1100 °С, при 1200 °С пористость шамотного бетона увеличивается и стойкость материала к щелочному расплаву значительно падает.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, шамотный заполнитель, щелочная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные жаростойкие бетоны с глиноземистым цементом (количество в бетоне 15–30 %) и шамотными заполнителями широко применяются в тепловых агрегатах энергетической промышленности. Причинами этого являются простота в изготовлении (часто такие бетоны изготавливаются прямо на рабочих площадках путем смешивания шамотного заполнителя и цемента), хорошие технологические свойства (легкость смешивания, хорошая удобоукладываемость и живучесть смеси), а также низкая стоимость (применяются недорогие сорта цемента с $Al_2O_3 \leq 40$ % и шамотного заполнителя с $Al_2O_3 < 30$ %). Основным недостатком такого бетона — его низкие механические свойства после обжига при 800–1100 °С (например, предел прочности при сжатии < 20 МПа). Прочность традиционного жаростойкого бетона можно улучшить, модифицируя его состав ультрадисперсной добавкой микрокремнезема и дефлокулянта [1].

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 апреля 2018 г., Москва).



Р. Стонис

E-mail: rimvydas.stonys@vgtu.lt

Шамотные заполнители, применяемые для бетона, изготавливают путем обжига каолиновой глины, также исходным материалом может служить бой или лом огнеупорных изделий. Шамотные заполнители классифицируются по содержанию Al_2O_3 (содержащие не менее 28 % и не менее 32 %). Алюмосиликатные заполнители с содержанием Al_2O_3 от 14 до 28 % относятся к типу полукислых заполнителей [2].

Проблемы футеровки энергетических котлов (топочных камер) из шамотного материала возникают при применении альтернативных сортов топлива: древесины, соломы, торфа и др. [3, 4]. Следует отметить, что к быстрому разрушению материала приводят щелочные соединения калия и натрия в продуктах горения альтернативного топлива, вызывающие процессы химической коррозии алюмосиликатного материала, к которому относится шамот. В результате щелочной реакции могут образоваться новые минералы: калсилит $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, полевоый шпат $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и др. Процесс коррозии сопровождается изменением объема минералов (до 30 об. %), вследствие чего происходит разрушение материала [5]. Еще один фактор, влияющий на процесс разрушения материала, — наличие в нем некоторого количества Fe_2O_3 и, как следствие, присутствие в продуктах горения CO

(в интервале 400–800 °С в процессе редукиции Fe_2O_3 и образования Fe_3C выделяется углерод [3, 6]). Дополнительный негативный фактор — термические напряжения в материале из-за частых остановок — пусков энергетических котлов для их очистки от золы и шлаков. В таких условиях долговечность традиционных шамотных бетонов из-за их низкой термической стойкости (10–15 водяных теплосмен при нагреве до 800 °С) довольно низкая.

В случае применения шамотного бетона для агрегатов, работающих с альтернативными сортами топлива, рекомендуются следующие параметры бетона [5]: содержание, %: Al_2O_3 более 50, Fe_2O_3 менее 1; предел прочности при сжатии не менее 60 МПа; плотность не ниже 2200 кг/м³; термостойкость не менее 30 циклов (по DIN 51068/1).

Для увеличения щелочной стойкости в состав бетона могут быть введены различные добавки, создающие защитный барьер, который предотвращает проникновение щелочных соединений в глубь материала, такие как SiO_2 [7] и добавки карбидкремниевый заполнителя [8]. Также используется пропитка материала гелем SiO_2 . Термостойкость бетона может быть увеличена за счет применения различных волокон [9], уменьшения количества цемента [10] и др.

Цель данной работы — исследование как основных свойств, так и щелочной стойкости модифицированного традиционного жаростойкого бетона с различными сортами шамотного заполнителя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были использованы следующие материалы: глиноземистый цемент Istra-40 (состав, %: Al_2O_3 38–42, CaO 37–40, Fe_2O_3 13–17 и др.; $S_{\text{уд}} = 295 \text{ м}^2/\text{кг}$; огнеупорность 1250 °С) фирмы Calusem GmbH (Германия), шамотный заполнитель фракции <6 мм марок Бос125, Бос135 и Бос145 (табл. 1) фирмы Tabex Ozmo (Польша), молотый дисперсный заполнитель (те же шамотные заполнители, моло-

тые в течение 1 ч в шаровой мельнице, $S_{\text{уд}} \sim 370 \text{ м}^2/\text{кг}$), микрокремнезем (состав, %: SiO_2 96,1, Al_2O_3 0,20, Fe_2O_3 0,05, C 0,60, CaO 0,25, MgO 0,40, K_2O 1,20, Na_2O 0,10, SO_3 0,35) марки RW-Fuller фирмы RW Silicium GmbH (Германия), дефлокулянт поликарбоксилатный эфир марки Castament FS30 фирмы BASF Construction Solutions GmbH (Германия), разработанная авторами работы для повышения щелочной стойкости бетона добавка (ДК) на основе SiO_2 ($S_{\text{уд}} = 490 \text{ м}^2/\text{кг}$), карбонат калия K_2CO_3 (99,0 %) — химический реагент компании Sigma-Aldrich (США). Составы бетонов приведены в табл. 2. В составах бетонов Б1–Б3 использовались добавки микрокремнезема и дефлокулянта, в составах Б1–Д÷Б3–Д дополнительно добавка на основе SiO_2 .

Сухие компоненты бетона смешивали в планетарном смесителе Хобарта в течение 5 мин и в течение 4 мин с водой. Изготавливали образцы-кубы с ребром 70 мм. Сушку при $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ и обжиг при 1100 и 1200 °С образцов проводили в соответствии с требованиями LST EN ISO 1927-5:2013 [11]. Основные физические и механические свойства установлены в соответствии с требованиями LST EN ISO 1927-6:2013 [12]. Термическую стойкость бетона определяли по ГОСТ 20910-90:1991 путем нагрева до 950 °С и охлаждения в воде [13], теплосмены продолжали до потери 20 % массы образца. Кажущаяся пористость бетона установлена в соответствии с требованиями LST EN ISO 10545-3:2000 [14].

Таблица 1. Характеристики используемых шамотных заполнителей

Показатели	Марка заполнителя		
	Бос125	Бос135	Бос145
Содержание, %:			
Al_2O_3	26,31	36,60	44,30
SiO_2	59,18	53,70	49,50
CaO	2,05	3,05	0,60
Fe_2O_3	2,90	3,33	2,07
Насыпная плотность, кг/м ³	1350	1420	1510
Огнеупорность, °С	1690	1710	1750

Таблица 2. Составы исследуемых бетонов (мас. %)

Состав	Марка бетона					
	Б1	Б2	Б3	Б1–Д	Б2–Д	Б3–Д
Заполнитель:						
Бос125	60	–	–	60	–	–
Бос135	–	60	–	–	60	–
Бос145	–	–	60	–	–	60
Цемент	25	25	25	25	25	25
Микрокремнезем	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Молотый заполнитель:						
Бос125	12,5	–	–	10	–	–
Бос135	–	12,5	–	–	10	–
Бос145	–	–	12,5	–	–	10
ДК	–	–	–	2,5	2,5	2,5
Дефлокулянт	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Вода*	10,4	10,4	8,5	10	10	8,5

* Сверх 100 % сухой смеси.

Для испытаний щелочной стойкости бетона использовали метод «тигля» в соответствии с требованиями ASTM C 454-83:2007 [15]. Были изготовлены образцы-кубы с ребром 70 мм с цилиндрическим отверстием диаметром 20 и глубиной 40 мм. Образцы сушили при 110 °С, далее отверстие наполняли 9 г K_2CO_3 и обжигали в течение 5 ч при 1100 и 1200 °С. Степень разрушения образцов определяли визуально после многочисленных повторений теста (тепловых), наблюдая за возникновением и развитием трещин. Некоторые из образцов разрезали на две части и анализировали площадь проникновения щелочного расплава. Температура деформации под нагрузкой установлена в соответствии с требованиями EN ISO 1893:2009 [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали модифицированные эффективными добавками составы традиционного бетона (см. табл. 2), в которых применялись различные сорта шамотного заполнителя с содержанием Al_2O_3 ~26, ~37 и ~44 %. Следует отметить, что для изготовления смеси нормальной консистенции для бетонов БЗ и БЗ-Д потребовалось примерно на 2 % меньше воды по сравнению с другими составами. Это можно объяснить большей плотностью (меньшей пористостью) заполнителя марки Бос145, использованного в бетонах БЗ и БЗ-Д, по сравнению с другими марками шамотного заполнителя (см. табл. 1).

Результаты показали, что несмотря на различия в химическом составе и плотности заполнителей Бос125 и Бос135 полученные физико-механические и термические свойства бетонов Б1 и Б2 с этими заполнителями в основном одинаковы или незначительно отличаются между собой (табл. 3). Из-за меньшей водопотребности бетонной смеси и свойств заполнителя Бос145 бетон БЗ, изготовленный и обожженный при 1100 °С, характеризуется меньшей открытой по-

ристостью (на ~13,5 %), более высокими плотностью (на ~8,5 %) и пределом прочности при сжатии (на ~50 %) по сравнению с такими же характеристиками бетонов Б1 и Б2. Также установлено, что термостойкость бетона БЗ в 2 раза выше, чем у бетонов Б1 и Б2, в которых использовались заполнители с меньшим содержанием Al_2O_3 (см. табл. 3).

Следует отметить достаточно высокие для традиционного бетона с шамотными заполнителями механические свойства модифицированных бетонов Б1-БЗ (предел прочности при сжатии >40 МПа после обжига при 1100 °С), а также характерное для них снижение прочности после обжига (44–66 МПа) по сравнению с этим показателем после сушки (71–109 МПа). Зафиксированное снижение прочности бетона после обжига при 1100 °С (примерно на 38 %) связано с рекристаллизацией минералов цемента, произошедшей в интервале 800–1100 °С по схеме $C_{12}A_7 \rightarrow CA \rightarrow CA_2$ ($C = CaO$; $A = Al_2O_3$) [17]. В ходе этого процесса в бетоне с большим содержанием цемента значительно увеличивается пористость материала и снижается его прочность.

Для увеличения щелочной стойкости бетонов применяли комплексную добавку ДК на основе SiO_2 . Такая добавка незначительно увеличила плотность и предел прочности бетонов, в которых использовали заполнители с меньшим содержанием Al_2O_3 (Б1-Д и Б2-Д), и в то же время незначительно снизила эти показатели у бетона БЗ-Д с заполнителем Бос145 (см. табл. 3). Более заметное влияние добавки ДК наблюдается при исследовании усадки, открытой пористости и термостойкости бетонов. Из-за полиморфных превращений кварца, содержащегося в добавке, происходит расширение этого минерала и, как следствие, уменьшение усадки и пористости бетона (положительное воздействие), а также не критично снижается термостойкость бетонов Б1-Д÷БЗ-Д (на 10–15 %).

Исследование температур деформации бетонов Б1-Д÷БЗ-Д под нагрузкой показало, что на температуры деформации $T_{0,5}$ и T_5 в значительной

Таблица 3. Свойства исследуемых бетонов

Свойства	Марка бетона					
	Б1	Б2	БЗ	Б1-Д	Б2-Д	БЗ-Д
Плотность, кг/м ³ , после:						
сушки при 110 °С	2080	2080	2260	2090	2100	2240
обжига при 1100 °С	1960	1960	2140	1970	1990	2120
Предел прочности при сжатии, МПа, после:						
сушки при 110 °С	71	71	109	73	76	105
обжига при 1100 °С	44	44	66	46	51	67
Термостойкость, тепловых (950 °С – вода)	9	11	20	8	10	17
Усадка, %, после обжига при 1100 °С	0,06	0,06	0,06	0	0	0
Кажущаяся пористость, %, после обжига при температуре:						
1100 °С	26,2	27,2	23,0	24,5	24,0	22,2
1200 °С	–	–	–	26,4	25,3	23,1
Температура деформации под нагрузкой*, °С:						
$T_{0,5}$	–	–	–	1150	1200	1200
T_5	–	–	–	1270	1290	1300

* $T_{0,5}$ и T_5 — деформации 0,5 и 5 % под нагрузкой.

Таблица 4. Макроскопическая оценка образцов бетона, подверженных воздействию K_2CO_3

Марка бетона	Температура испытания, °C	Количество теплосмен до появления трещин шириной > 0,4 мм	Количество теплосмен до разрушения образца на два или больше фрагментов
Б1	1100	1	4
Б2	1100	1	4
Б3	1100	1	4
Б1-Д	1100	5	>20
	1200	1	2
Б2-Д	1100	5	>20
	1200	1	2
Б3-Д	1100	5	>20
	1200	1	2

мере влияет довольно низкая огнеупорность использованного глиноземистого цемента с содержанием $Al_2O_3 \sim 40\%$ (1250 °C). Поэтому интервал температур деформации T_5 незначителен (10–30 °C) и мало зависит от марки применяемого заполнителя, огнеупорность которого составляет 1690–1750 °C. Результаты исследования щелочной стойкости бетонов представлены в табл. 4.

Установлено, что в образцах бетонов Б1–Б3 без добавки ДК трещины шириной более 0,4 мм появляются после 1 теплосмены (1100 °C – охлаждение). Применяемый в исследовании реагент K_2CO_3 плавится при 891 °C и легко впитывается довольно пористой структурой шамотного бетона (рис. 1, а–в). После 4 теплосмен образцы бетона Б1–Б3 разрушились и стали непригодны для дальнейших испытаний (рис. 1, г–е).

При применении в бетоне ДК вследствие ее реакции с K_2CO_3 при 1100 °C образуется слой вязкого стекла — поверхностный защитный барьер, который предотвращает проникновение щелочного расплава вглубь материала (рис. 2, а–в). Трещины шириной более 0,4 мм в образцах такого бетона вне зависимости от сорта шамота появляются только после 5 теплосмен, образцы не разрушаются и выдерживают 20 теплосмен (после 20 теплосмен эксперимент остановлен).

Несмотря на использование ДК, увеличение температуры испытания до 1200 °C приводит к значительному растрескиванию образцов бетона Б1-Д–Б3-Д уже после 1 теплосмены (рис. 2, а–в) и к разрушению после 2 теплосмен. Установлено, что при увеличении температуры с 1100 до 1200 °C пористость образцов увеличивается на 4,0–7,8 % в зависимости от марки использованного заполнителя (см. табл. 3). Можно предположить, что вязкость стекла в поверхностном защитном барьере при увеличении температуры уменьшается. Увеличение пористости модифицированного традиционного бетона до 23–26 % и уменьшение вязкости образующегося стекла приводят к беспрепятственному проникновению как стекла, так и щелочного расплава вглубь материала, из-за чего происходит разрушение образцов бетона.

В котлах, работающих на биотопливе, рабочие темпера-

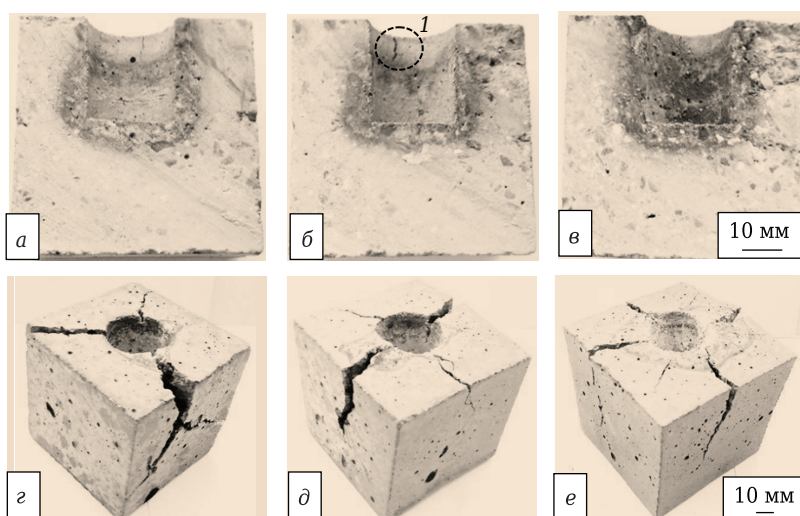


Рис. 1. Вид образцов после испытаний на щелочную стойкость при 1100 °C: а–в — поверхность разреза образцов после 1 теплосмены; г–е — разрушенные образцы после 4 теплосмен; а, г — Б1; б, д — Б2; в, е — Б3; 1 — трещина шириной более 0,4 мм

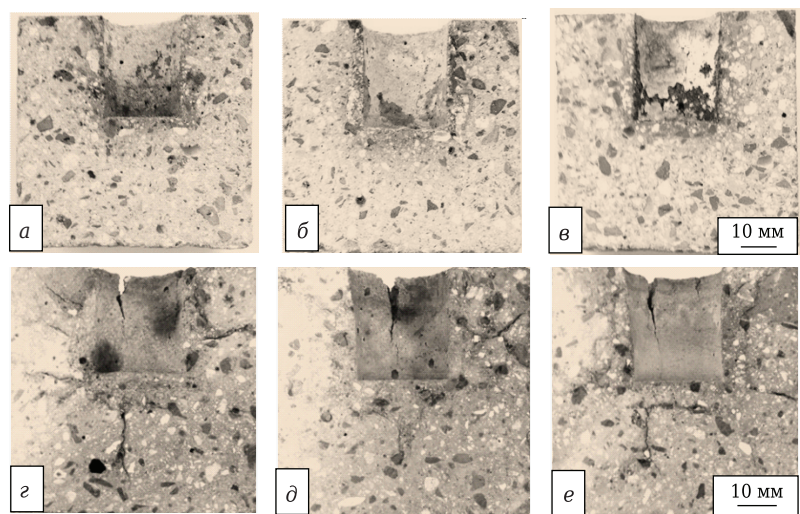


Рис. 2. Вид поверхности разреза образцов бетона с комплексной добавкой ДК после 1 теплосмены при 1100 (а, б, в) и 1200 °C (г, д, е); а, г — Б1-Д; б, д — Б2-Д; в, е — Б3-Д

туры обычно не превышают 1100 °С, поэтому при строгом соблюдении режима эксплуатации традиционные модифицированные бетоны могут применяться в некоторых зонах котла (не рекомендуется в зонах подачи вторичного воздуха и своде топочной камеры).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение плотного шамотного заполнителя с содержанием Al_2O_3 ~44 % в традиционном жаростойком бетоне, модифицированном добавками микрокремнезема и дефлокулянта, позволяет уменьшить водопотребность бетонной смеси. Такой бетон характеризуется меньшей откры-

той пористостью, большей плотностью, почти на 50 % большим пределом прочности при сжатии по сравнению с такими же характеристиками бетонов с заполнителем, в которых содержание Al_2O_3 составляло ~26 и ~37 % соответственно.

Разработанная авторами добавка на основе SiO_2 при испытании при 1100 °С способствует увеличению щелочной стойкости традиционного модифицированного бетона более чем в 5 раз вне зависимости от марки шамотного заполнителя. Установлено, что при увеличении температуры испытания с 1100 до 1200 °С на 4,0–7,8 % увеличивается его пористость, а щелочная стойкость уменьшается до 2 теплосмен.

Библиографический список

1. **Антонович, В.** Влияние дефлокулянта новой генерации и количества микрокремнезема на свойства традиционного жаростойкого бетона с шамотным заполнителем / В. Антонович, С. Гоберис, И. Пундене, Р. Стонис // Новые огнеупоры. — 2006. — № 5. — С. 44–48.
2. **Antonovič, V.** A new generation of deflocculants and microsilica used to modify the properties of a conventional refractory castable based on a chamotte filler / V. Antonovič, S. Goberis, I. Pundienė, R. Stonys // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 3. — P. 178–182.
3. **Керене, Я.** Action of the products of biofuel combustion on the phase composition and structure of refractory material / J. Kerienė, R. Boris, V. Antonovič, R. Stonys, J. Škamat // Glass and ceramics. — 2016. — Vol. 72, № 9/10. — P. 345–350.
4. **Борис, Р.** Исследование щелочной стойкости огнеупорных материалов, используемых в котлах, работающих на древесном топливе / Р. Борис, В. Антонович, Я. Керене [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 42–45.
5. **Борис, Р.** Study of alkali resistance of refractory materials used in boilers operating on wood fuel / R. Boris, V. Antonovič, J. Kerienė [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 651–654.
6. **Алибаси, Е.** Design of castables and their relevance to alkali resistance applications / E. Alibasic, J. Oldin, S. Kannabiran, A. Yiakoum // 57th International Colloquium on Refractories, Eurogress. — 2014. — P. 67–69.
7. **Роучка, Г.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Г. Роучка, Х. Вутнау, Й. Аллеништейн ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — С. 392.
8. **Борис, Р.** Исследование стойкости огнеупорных материалов к воздействию щелочных солей / Р. Борис, В. Антонович, Я. Керене [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 52, 53.
9. **Сzczerba, J.** Badania oddziaływania soli alkaliów na beton wysokoglinowy bez i z dodatkami / J. Szczerba, A. Boczoń, B. Studencka // Ceramika. — 2005. — Vol. 88. — P. 158–172.
10. **Antonovič, V.** The effect of carbon and polypropylene fibers on thermal shock resistance of the refractory castable / V. Antonovič, J. Witek, R. Mačiulaitis [et al.] // Journal of Civil Engineering and Management. — 2017. — Vol. 23, № 5. — P. 672–678.
11. **Гоберис, С.** О некоторых особенностях пластификации низкоцементного жаростойкого бетона раствором силиката натрия / С. Гоберис, В. Антонович // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 48–51.
12. **Goberis, S.** Improving the structure and properties of a refractory castable containing porous chamotte fillers / S. Goberis, V. Antonovič // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 6. — P. 446–449.
13. LST EN ISO 1927-5:2013 Monolithic (unshaped) refractory products – Part 5: Preparation and treatment of test pieces ; опублик. 2013.
14. LST EN ISO 1927-6:2013 Monolithic (unshaped) refractory products – Part 6: Measurement of physical properties. — Vilnius, 2013. — 14 p.
15. ГОСТ 20910–90:1991. Бетоны жаростойкие. Технические условия. — Москва, 1991. — 18 с.
16. LST EN ISO 10545-3:2000 Ceramic tiles – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. — Vilnius, 2000. — 6 p.
17. ASTM C 454-83:2007 Standard practice for disintegration of carbon refractories by alkali. American Technical Standard, 2007. — 2 p.
18. ENISO 1893:2009 Refractory products - determination of refractoriness under load - differential method with rising temperature. International Standard Organization, 2009. 18 p.
19. **Parr, C.** The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castable / C. Parr, F. Simonin, B. Touzo [et al.] // Kerneos Aluminate Technologies. Technical Paper. Reference TP-GB-RE-LAF-043. — 2004. — P. 17. ■

Получено 24.05.18

© П. Зданявичус, В. Антонович, Р. Борис, Р. Стонис, Р. Шукис, Е. Витек, 2018 г.