

Д. т. н. В. Антонович¹ (✉), П. Зданявичюс¹, д. т. н. Р. Стонис¹, д. т. н. Э. Спудулис¹,
д. т. н. А. Корякин², д. т. н. Г. Шахменко², д. т. н. А. Татаринов²

¹ Институт строительных материалов, Вильнюсский технический университет имени Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

² Институт материалов и конструкций, Рижский технический университет, г. Рига, Латвия

УДК 666.762:666.362

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ЖАРОСТОЙКОГО ШАМОТНОГО БЕТОНА ПРИ ЕГО РЕЗКОМ НАГРЕВЕ И ОХЛАЖДЕНИИ

Исследована деструкция жаростойкого шамотного бетона различного класса: низкоцементного и среднецементного с добавкой кварцевого песка (для увеличения щелочной стойкости) и с добавкой металлической фибры (для уменьшения трещинообразования) после воздействия термических ударов. Использованы два метода определения термостойкости бетона, в которых деструкцию материала оценивали с помощью ультразвука методом водоохлаждаемой плиты и методом одностороннего нагрева-охлаждения. Исследования, проведенные с помощью метода одностороннего нагрева – охлаждения, выявили образование макротрещины в образцах низкоцементного бетона. Данный метод оказался более чувствительным и при оценке деструкции бетона.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, термическая стойкость, ультразвуковые исследования.

ВВЕДЕНИЕ

Резкие изменения температуры приводят к термическим напряжениям в огнеупорном материале и, как следствие, к образованию микро- и макротрещин, а также к уменьшению его механических характеристик. Резкие изменения температуры (термический удар) создают большой температурный градиент в футеровке теплового агрегата, что приводит к высокому термическому напряжению в огнеупорном материале. Термическое напряжение связано с градиентом температур и свойствами материала [1]:

$$\sigma = \frac{E\alpha}{1 - \mu} \Delta T,$$

где σ — напряжение; μ — коэффициент Пуассона; E — модуль Юнга; ΔT — разница температур; α — коэффициент теплового расширения

Данное уравнение показывает, что термическое напряжение возрастает с увеличением температурного градиента, модуля упругости и коэффициента теплового расширения использованного материала.

В зависимости от скорости, с которой происходит нагрев – охлаждение, и их частоты терми-

ческое напряжение приводит к образованию трещин в материале и, в конечном итоге, к отслоению относительно толстых поверхностных слоев футеровки. В качестве примера на рис. 1 показаны слу-

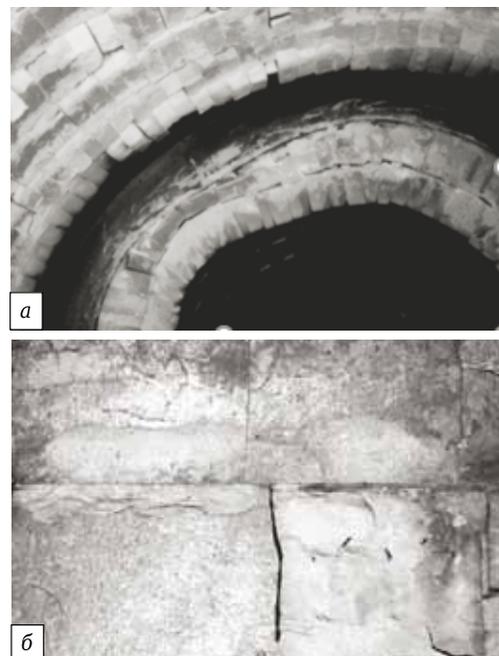


Рис. 1. Разрушение кирпичной футеровки топки: а — отслоение бетона монолитной футеровки после ее нагрева (~250 °С/ч до 1000 °С); б — при ее охлаждении (~400 °С/ч от 800 до 50 °С)



В. Антонович
E-mail: valentin.antonovic@vgtu.lt

чаи разрушения материала при быстром нагреве топки-подогревателя нефтеперерабатывающего завода и при внезапном охлаждении вращающейся печи на химическом заводе.

Несмотря на успехи в изучении и моделировании процессов разрушения огнеупорных материалов в результате возникновения критических термических напряжений, все еще трудно прогнозировать срок службы футеровок тепловых агрегатов. Поэтому при выборе материала с учетом конкретных условий эксплуатации теплового агрегата приходится прибегать к испытаниям его термической стойкости в соответствии с существующими методами. Под термином термической стойкости подразумевается способность материала или изделия сопротивляться термическим напряжениям, возникающим из-за температурного градиента.

Для определения термической стойкости огнеупорного материала применяются разные методы, которые различаются температурой нагрева образцов, способом их охлаждения, способом оценки результатов и др. [2]. Поэтому результаты, полученные разными методами, далеко не всегда совпадают между собой [3]. Также важно, что условия при проведении испытаний в большинстве методик (охлаждение в воде, объемное нагревание и др.) в большинстве случаев не соответствуют условиям эксплуатации материала в тепловом агрегате.

Цель данной работы — исследовать термическую стойкость жаростойкого шамотного бетона с различными добавками при одностороннем нагревании и охлаждении образца по методике, максимально приближенной к практическим условиям эксплуатации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В исследованиях использовали коммерческий низкоцементный жаростойкий бетон с шамотным заполнителем, состав которого, мас. %: Al₂O₃ 51,0, SiO₂ 44,0, CaO 1,6 (далее бетон обозначен как НЦБ-1). Бетон не классифицировался как стойкий к щелочной коррозии. Количество воды затворения составило 5,5 %.

Также были испытаны два состава среднецементного жаростойкого бетона с шамотным заполнителем марок БОС 145 и БОС 135 и те же два состава с добавкой металлической фибры в

количестве 1 мас. % (табл. 1). Бетоны изготовлены с добавкой кварцевого песка. Их щелочная стойкость составляет более 20 циклов при температуре испытания 1100 °С [7].

Для изготовления бетонов были использованы следующие материалы: высокоглиноземистый цемент Горкал-70 (содержание Al₂O₃ не менее 70 %) фирмы Górká Cement Sp. zo. o., шамотный заполнитель фракции 0–6 мм марок БОС 135 и БОС 145 фирмы Ozmo Sp.z.o., микрокремнезем марки RW-Fuller фирмы RW Silicium GmbH (SiO₂ 96,1 %), реактивный и спеченный глинозем фирмы Almatís GmbH (Al₂O₃ 99,7 %). В качестве дефлокулянтов использовали поликарбонатный эфир марки Castament FS 20 фирмы BASF GmbH и триполифосфат натрия. Молотый дисперсный заполнитель изготавливали из тех же шамотных заполнителей, измельчая их в течение 1 ч в шаровой мельнице, S_{уд} ~ 370 м²/кг. В работе также использовали гофрированную фибру из нержавеющей стали марки C-MIX 25-0.4-304 фирмы SILICON. Длина фибры 25 мм, диаметр 0,4 мм, марка сплава AISI 304. Для испытаний были изготовлены образец размерами 40×40×160 и образец-куб с ребром 200 мм. Бетонные смеси приготовлены в лабораторном смесителе Хобарт. Время твердения образцов 48 ч при температуре 20±1 °С.

Термостойкость бетона оценивали методом водоохлаждаемой плиты (ВП) [4]: высушенные образцы (40×40×160 мм) нагревали до 900 °С, а затем охлаждали между двумя водоохлаждаемыми плитами. Полученное среднее значение скорости ультразвука после 3 и 7 термических циклов (UV₃ и UV₇) делится на значение скорости ультразвука (UV₀), определенное до термоциклирования. Полученный результат указывает на относительную термическую стойкость бетона R. Скорость ультразвука определяли с помощью прибора Pundit7.

Вторая методика, оценивающая воздействие резкого одностороннего нагревания-охлаждения на структуру материала, предложена авторами данной работы (метод ОС). По данной методике образец-куб с ребром 200 мм помещали в изолированную камеру печи (рис. 2), где с одной его стороны производили сушку и обжиг бетона по графику, представленному на рис. 3.

Таблица 1. Составы образцов среднецементных бетонов

Марка образца	Глиноземистый цемент	Микрокремнезем	Молотый шамот		Смесь реактивного и спеченного глинозема	Шамотный заполнитель		Молотый кварцевый песок	Металлическая фибра*	Дефлокулянт*	Вода*
			БОС 135	БОС 145		БОС 135	БОС 145				
СЦБ-135	12	5	8	–	12	60,5	–	2,5	–	0,2	9
СЦБ-135Ф	12	5	8	–	12	60,5	–	2,5	1	0,2	9
СЦБ-145	12	5	–	8	12	–	60,5	2,5	–	0,2	8
СЦБ-145Ф	12	5	–	8	12	–	60,5	2,5	1	0,2	8

* Сверх 100 % сухой смеси.

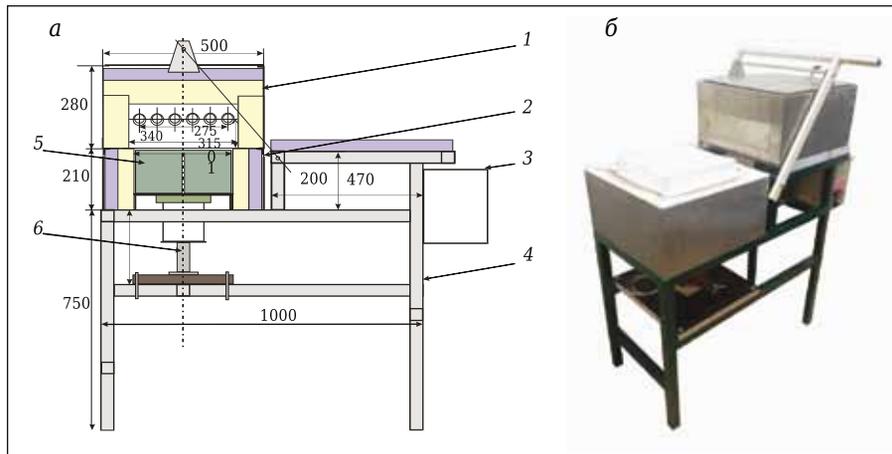


Рис. 2. Схема печи (а) для одностороннего нагрева образца и ее вид (б) при охлаждении образца: 1 — крышка печи с нагревателями; 2 — нижняя камера; 3 — блок управления; 4 — рама; 5 — образец; 6 — подъемный столик

После процедуры сушки и первого обжига выполняли 10 циклов одностороннего нагрева-охлаждения образца по следующему режиму: подъем температуры со скоростью 300 °С/ч до 900 °С, выдержка при 900 °С в течение 30 мин и охлаждение со скоростью около 400 °С/ч открытой крышкой печи. Скорость ультразвука определяли после каждого цикла в четырех точках образца и вычисляли ее среднее значение $UV_{ср}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены результаты исследований физико-механических свойств бетонов после обжига при 900 °С. Такая температура эксплуатации характерна для различных тепловых агрегатов, например для энергетических котлов, работающих на биотопливе. Исследованные шамотные бетоны заметно отличаются друг от друга своей плотностью и механическими свойствами. Чем больше плотность бетона, тем больше и показатели его прочностных характеристик. Добавка металлической фибры в количестве 1 мас. % несущественно увеличивает предел прочности бетона при сжатии (около 5 %), однако предел прочности при изгибе в наименее плотном бетоне (СЦБ-135Ф) увеличивается на 25 % по сравнению с бетоном без добавки (СЦБ-135).

При скоростном нагреве поверхностный слой материала испытывает сжимающие на-

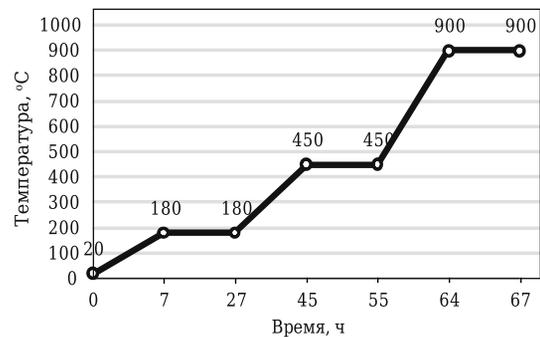


Рис. 3. Кривая сушки и первого обжига образца

пряжения, в то время как более холодная внутренняя часть — растягивающие напряжения. Зачастую результатом является образование тонких сетчатых трещин на поверхности материала. При остывании футеровки происходит противоположное распределение напряжений и могут образоваться глубокие трещины [5]. На практике трещины начинают развиваться на поверхности быстрее при охлаждении, чем при нагревании [6].

Также следует отметить, что при использовании добавки молотого кварцевого песка, которая показала свою эффективность в качестве добавки, увеличивающей щелочную стойкость жаростойкого бетона [7], возможны по-

Таблица 2. Технические данные бетонов после обжига при 900 °С

Показатели	Марка бетона				
	НЦБ-1	СЦБ-135	СЦБ-135Ф	СЦБ-145	СЦБ-145Ф
Плотность, кг/м ³	2350	2120	2160	2250	2290
Скорость ультразвука, м/с	5050	3540	3650	4140	4050
Предел прочности, МПа:					
при сжатии	118	78	81	106	112
при изгибе	19,7	9,6	12	13,5	14,5
Модуль Юнга, ГПа	36,1	16,0	17,3	23,2	22,6
Коэффициент теплового расширения, 10 ⁻⁶ °С ⁻¹	0,68	0,66	0,66	0,66	0,66

лиморфные превращения кремнезема, которые сопровождаются изменением объема минерала. Поэтому воздействие термических ударов на деформацию такого бетона может быть довольно значительным, приводящим к быстрому разрушению такого материала.

Ультразвуковые исследования позволяют оценить процесс трещинообразования (деформацию) бетона. Уменьшение скорости ультразвука после термических ударов (циклов) означает образование микротрещин в материале, а рассчитанная величина относительной термической стойкости R по методу водоохлаждаемой плиты (ВП) будет указывать на степень деформации материала после начальных 3 и 7 циклов. Наиболее плотный бетон НЦБ-1 обладает наименьшей величиной R (0,61), а наибольшей обладают бетоны СЦБ-135Ф и СЦБ-145Ф с металлической фиброй 0,74 и 0,76 соответственно (рис. 4). Значительное воздействие добавки молотого кварцевого песка в количестве 2,5 % на деформацию среднецементного бетона не наблюдается — бетоны СЦБ-135 и СЦБ-145 характеризуются довольно высоким показателем R , 0,71 и 0,74 соответственно.

Бетон НЦБ-1 характеризуется большими модулем Юнга и коэффициентом термического расширения по сравнению со среднецементными бетонами (см. табл. 2). Поэтому при резком нагреве и охлаждении довольно большие термические напряжения в таком бетоне инициируют более глубокую деформацию материала по сравнению с другими бетонами. Также известно [8, 9], что металлическая фибра сдерживает появление и развитие трещин. В нашем случае добавка фибры в количестве 1 % способствовала повышению R в бетонах СЦБ-135Ф и СЦБ-145Ф на 3–4 %.

Полученные результаты важны при подборе материала для эксплуатации в условиях жестких термических ударов. Однако по полученной величине R трудно оценить на сколько будет различаться долговечность таких бетонов. Поэтому были проведены дополнительные исследования по ОС-методике, в которой параметры испыта-

ний максимально приближены к практическим условиям эксплуатации жаростойкого бетона в тепловых агрегатах, т. е. образец бетона вмонтирован в футеровку печи и подвергается одностороннему нагреву и охлаждению.

По ОС-методике установлено, что вследствие заданных параметров испытания (скорость нагрева 300 °С/ч, охлаждения ~400 °С/ч, максимальная температура 900 °С) максимальный перепад температур ΔT в образцах исследуемых бетонов составил ~830 °С. При сушке и первом нагреве (см. рис. 3) в образцах бетона формируется неоднородная структура, потому что в верхней части образца при 900 °С уже начались процессы спекания, а в нижней части образца еще не завершены процессы дегидратации (максимальная температура обратной поверхности образцов достигает ~70 °С). На неоднородность структуры указывает разница в величине UV в верхней и нижней частях образца, которая по результатам исследований (поперек образца) достигает 50–100 м/с в зависимости от состава бетона. После первого термического удара эта разница для всех бетонов увеличилась практически одинаково — в 3 раза.

При дальнейшем термическом циклировании в образце НЦБ-1 после 2 циклов образовалась поперечная трещина на расстоянии около 80 мм от поверхности нагрева (рис. 5, а). Эта трещина не сплошная, и образец еще полностью не разделился на две части. Результаты ультразвукового исследования показали, что после первого цикла происходит деформация бетона (образуются визуально незаметные микротрещины) и UV уменьшается на 8 % (рис. 5, б). После того как образовалась макротрещина, скорость ультразвука в образце по сравнению со скоростью ультразвука после первичного обжига образца значительно уменьшилась (на 20 %).

При осмотре образцов среднецементного бетона визуально заметных поперечных трещин, аналогичных образовавшейся в образце бетона НЦБ-1, не наблюдалось даже после 10 циклов.

Результаты ультразвуковых исследований образцов бетонов показаны на рис. 6. Из-за термических напряжений микротрещины в бетоне СЦБ-145 развиваются медленно и поэтапно. После первого цикла образование микротрещин в образце UV уменьшилось на ~5 % (см. рис. 6, а). Далее можно заметить, что происходит некоторая релаксация термических напряжений — заметного развития и образования микротрещин после последующих циклов, оцениваемых уменьшением UV , не наблюдается. Следующие поэтапные и заметные уменьшения величины UV наблюдаются после 4 и 8 циклов: соответственно на 10 и 13 %. В периоды релаксации наблюдается некоторое уплотнение структуры бетона, когда UV незначительно увеличивается (например, после 5-го и 6-го циклов). Возможно,

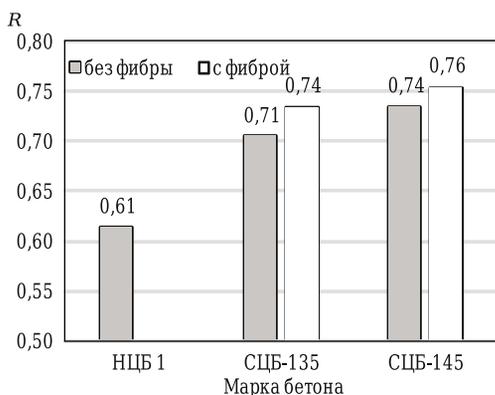


Рис. 4. Относительная термическая стойкость R бетонов

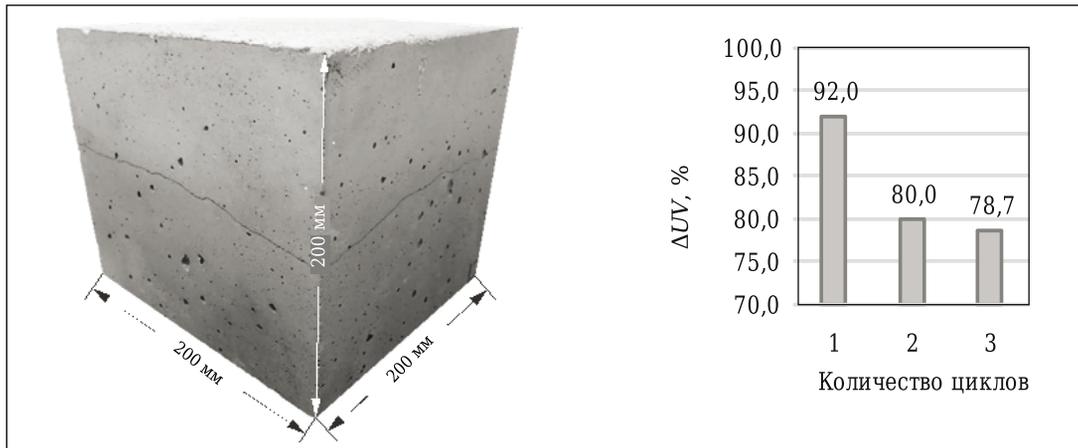


Рис. 5. Вид образца бетона НЦБ-1 после двух циклов одностороннего нагрева-охлаждения (а) и изменение скорости ультразвука (ΔUV) в образце после термоциклирования (б)

это происходит из-за остаточных процессов дегидратации в более глубоких слоях образца.

В случае менее плотного бетона СЦБ-135 (см. рис. 6, б) степень деструкции (уменьшение UV) после циклов нагрева и охлаждения в целом несколько ниже, чем в более плотном и прочном бетоне СЦБ-145, и ярко выраженного поэтапного уменьшения UV не наблюдается. После 10 циклов падение величины UV составляет примерно 9 %.

Добавка металлической фибры в количестве 1 мас. % заметно замедляет процесс деструкции образцов бетона. Ее влияние наиболее заметно в менее плотном бетоне СЦБ-135Ф — уменьшение UV после 10 циклов составляет только ~3 % (см. рис. 6, б).

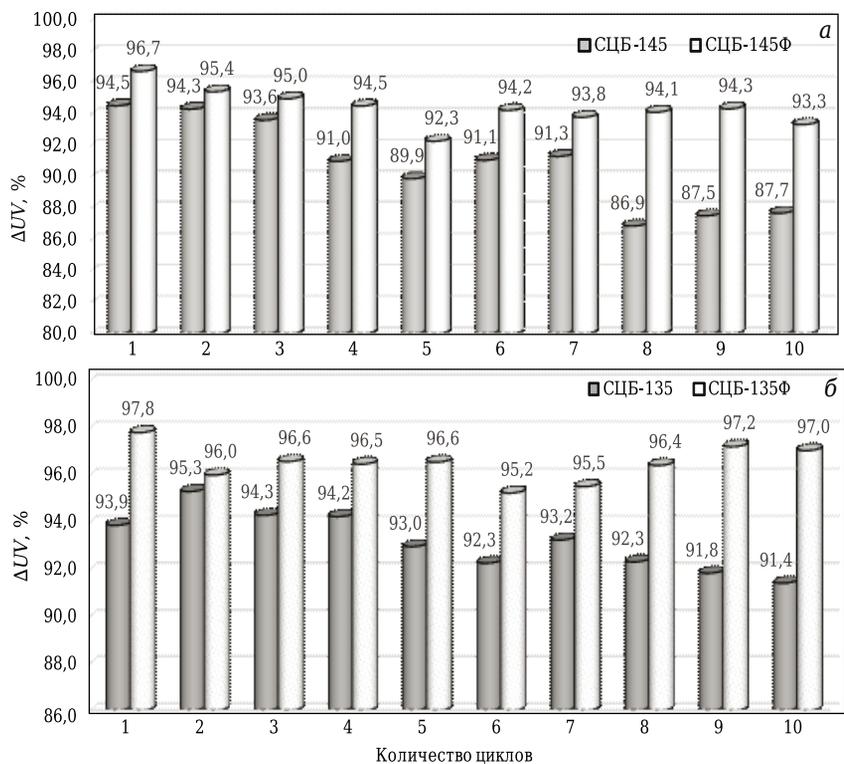


Рис. 6. Изменение скорости ультразвука (ΔUV) в бетоне СЦБ-145 и СЦБ-145Ф (а) и СЦБ-135 и СЦБ-135Ф (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнивая результаты ультразвуковых исследований по оценке термической стойкости различных бетонов с шамотными заполнителями, полученных по двум методикам, можно отметить, что как одна, так и вторая методика показывают похожий результат — более плотный из исследованных бетонов при жестких термических циклах характеризуется большей степенью деструкции, а добавка металлической фибры ее уменьшает.

Исследования, проведенные по Осметодике, когда используется образец-куб с ребром 200 мм, предоставляет важную дополнительную информацию:

- при возникновении в характеризующемся меньшей термостойкостью образце критической поперечной макротрещины уменьшение скорости ультразвука достигает 20 % (в реальных условиях эксплуатации может произойти скалывание поверхностного слоя бетона);

- влияние добавки металлической фибры заметно лучше замедляет процесс деструкции в наименее плотном и прочном бетоне — падение скорости ультразвука после 10 циклов составляет только 3 %, а в более плотном из исследованных бетонов примерно 6 %. В таком же бетоне без добавки металлической фибры эти показатели соответственно достигали примерно 9 и 12 %.

Работа выполнена при поддержке Литовского совета по науке (LMTLT), в рамках договора № S-MIP-19-41.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч.пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.

2. **Brochen, E.** Determination of the Thermal Shock Resistance of Refractories / E. Brochen, S. Clasen, E. Dahlem, C. Dannert. <http://www.anfre.com/pdf/determination-of-the-thermal-shock-resistance-of-refractories.pdf>.

3. **Antonovič, V.** Procedural elements in estimation of the thermal shock resistance of different types of refractory concrete based on chamotte filler / V. Antonovič, M. Šukšta, I. Pundienė, R. Stonys // Refract. Ind. Ceram. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 70–74.

Антонович, В. Методические особенности оценки термостойкости различных типов жаростойкого бетона на шамотных заполнителях / В. Антонович, М. Шюкшта, И. Пундене, Р. Стонис // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 47–51.

4. **Goberis, S. A.** Thermal stability of unshaped refractory materials / S. A. Goberis // Refract. Ind. Ceram. — 2003. — Vol. 44, № 6. — P. 427–430.

Гоберис, С. А. К вопросу о термостойкости неформованных огнеупорных материалов / С. А. Гоберис // Новые огнеупоры. — 2003. — № 11. — С. 65–68.

5. **Zabolotsky, A. V.** Modeling of the temperature field of the casting ladle lining / A. V. Zabolotsky // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2011. — Vol. 84, № 2. — P. 342–347.

6. **Nishikawa, A.** Technology of monolithic refractories / A. Nishikawa. — Japan : Plibrico Japan Company Limited, 1984. — 598 p.

7. **Antonovič, V.** Investigation of alkali resistance of fireclay castable with silica sand additive / V. Antonovič, P. Zdanevičius, R. Boris, R. Stonys, J. Witek // ICR International Colloquium on Refractories (September 25th and 26th, 2019 EUROGRESS Aachen, Germany) : ECREF European Centre for Refractories gemeinnützige GmbH. — P. 126–129.

8. **Соков, В. Н.** Создание огнеупорных бетонов и теплоизоляционных материалов с повышенной термостойкостью : монография / В. Н. Соков. — М. : МГСУ, 2015. — 288 с.

9. **DaLuz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. DaLuz, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli. — F.I.R.E. CompendiumSeries. Baden-Baden : GöllerVerlag GmbH, 2015. — 733 p. ■

Получено 10.12.19
 © В. Антонович, П. Зданявичюс,
 Р. Стонис, Э. Спудулис, А. Корякин,
 Г. Шахменко, А. Татаринев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR International Colloquium on Refractories

63-й Международный коллоквиум по огнеупорам 2020 «Огнеупоры для высокотемпературных технологий»

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

Тематика коллоквиума включает следующие разделы:

- Сталь
- Чугун
- Цветные металлы
- Цемент
- Стекло
- Керамика
- Химия и нефтехимия
- Производство энергии
- Защита окружающей среды и переработка отходов

www.ic-refractories.eu