

Yan, Terence G. Langdon // Materials Research Society. Symp. — 1990. — Vol. 196.

6. **Nevarez-Rascon, A.** On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al_2O_3 and ZrO_2 content / A. Nevarez-Rascon [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2009. — Vol. 27, № 6. — P. 962–970.

7. **Nikolay, D.** Manufacturing and properties of ZTA-ceramics with nanoscaled ZrO_2 / D. Nikolay, W. Kollenberg, K. Deller [et al.] // *cfi/Ber. DKG* 83. — 2006. — № 4. — P. E35–E37.

8. **Попильский, Р. Я.** Прессование порошковых масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1983. — 176 с.

9. **Bertranda, G.** Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules / G. Bertranda, P. Roya, C. Filiatreb, C. Coddet // Chemical Engineering Science. — 2005. — Vol. 60. — P. 95–102.

10. **Oberacker, R.** Powder compaction by dry pressing / R. Oberacker // Ceramics Science and Technology: Synthesis and Processing: First Edition. — 2012. — Vol. 3. — P. 1–38. ■

Получено 21.04.13

© О. Ю. Задорожная, О. В. Туунова,
А. А. Богачев, Т. А. Хабас, Ю. К. Непочатов,
А. В. Шкодкин, 2013 г.

**Р. Борис¹, д. т. н. В. Антонович¹, д. т. н. Р. Стонис¹,
д. т. н. А. Волочко², к. т. н. И. Белов³**

¹ Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Вильнюс, Литва

² Физико-технический институт Национальной академии наук Белоруссии,
Минск, Беларусь

³ Институт НИИСМ, Минск, Беларусь

УДК 666.974.2

ВОЗДЕЙСТВИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЫДЕРЖКИ НА СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЖАРОСТОЙКОГО БЕТОНА

При различной температуре выдержки в бетоне на глиноземистом цементе образуются различные гидратные фазы — аморфный или кристаллический $АН_3$, кристаллогидраты $САН_{10}$, $С_2АН_8$, $С_3АН_6$. При разработке или модифицировании составов жаростойкого бетона необходимо учитывать влияние температуры выдержки на процесс формирования структуры и эксплуатационные свойства бетона. Исследованы свойства традиционного, модифицированного добавкой микрокремнезема и среднецементного жаростойкого бетона на шамотном заполнителе с алюминатным цементом марки Gorkal 70 при температурах выдержки 10, 20 и 30 °С. Ультразвуковым методом выявлены различия в формировании структуры бетона при его твердении в течение 48 ч. Установлено, что различия в образовавшейся структуре при твердении бетона оказывают влияние на свойства бетона после его обжига при 1100 и 1200 °С.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, глиноземистый цемент, гидратация, температура выдержки, свойства бетона.

ВВЕДЕНИЕ

Техническая документация производителей огнеупорных бетонов, а также различные стандарты регламентируют температуру, при которой должен быть выдержан бетон, изготовленный на основе алюминатного цемента. Так, согласно УОР стандарта [1] такая температура должна быть не ниже 10 и не выше 35 °С. От температуры выдержки в значительной мере зависит, какие продукты гидратации образуются в твердеющем бетоне. Согласно публикации [2], основными продуктами гидратации кальций-алюминатного цемента яв-

ляются: кристаллогидрат $САН_{10}$, образующийся при температуре <21 °С, кристаллогидрат $С_2АН_8$ и аморфный $АН_3$ (21–35 °С), кристаллогидраты $С_3АН_6$ и $АН_3$ (>35 °С). Кристаллогидраты $САН_{10}$ и $С_2АН_8$ метастабильны, в зависимости от различных условий (температура, водоцементное (В/Ц) отношение и др.) они превращаются в $С_3АН_6$ и $АН_3$. Понятно, что при проведении работ по бетонированию в зимних условиях в основном формируется гидраты $САН_{10}$, в летних условиях образуются $С_2АН_8$ и $С_3АН_6$.

В дефлокулируемых бетонах (MCC, LCC, ULCC) ультрадисперсные добавки значительно влияют на процесс гидратации. В присутствии микрокремнезема, кроме вышеперечисленных продуктов гидратации, формируется фаза CASH [3].

На количественный и качественный состав продуктов гидратации в какой-то мере влияет и тепло гидратации, из-за которого в процессе гидратации на определенное время повышается температура бетона.

В зависимости от состава продуктов гидратации свойства свежеприготовленного бетона могут отличаться. Отмечается [4–6], что механическая прочность бетона (или цементного камня, раствора), выдержанного при низких температурах, выше, чем бетона, который был выдержан при повышенных температурах. Это объясняется увеличением пористости материала при конверсии гидратов $CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 \rightarrow C_3AH_6$ [4].

Согласно технологии изготовления монолитных огнеупоров, после твердения бетона необходимо провести процедуру сушки и первого обжига. Высокий темп нагрева может вызвать механическое разрушение огнеупора, наиболее вероятное, если бетон выдерживался при низких ($<21^\circ\text{C}$) температурах [7]. Процесс дегидратации заканчивается при температуре нагрева около 550°C . При низких температурах образовавшиеся гидраты, имеющие в своем составе большое количество воды, разрушаются в температурном интервале $100\text{--}200^\circ\text{C}$ [4]. Для безопасного удаления паров воды разрабатываются продолжительные процедуры сушки с учетом особенностей процесса дегидратации конкретного бетона. Очевидно, что от качества процедуры сушки будут зависеть эксплуатационные свойства изготовленного бетона.

Целью данной работы является определение влияния рекомендуемого интервала температуры выдержки на свойства традиционного, модифицированного микрокремнеземом и среднецементного бетона не только после его твердения, но и после обжига.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований были использованы цемент Gorkal-70 (не менее 70 % Al_2O_3) и шамотный заполнитель марки BOS-145 (не менее 38 % Al_2O_3) — оба производства Польши; микрокремнезем марки RW-Fuller фирмы «RWSilicium GmbH» (96,1 % SiO_2), кальцинированный глинозем марки CTC-20 фирмы «Almatis» (99,7 % Al_2O_3), дефлокулянт — поликарбоксилатный эфир Castament FS 20 производства фирмы BASF (все производства Германии). Исследованы традиционный (ТБ), модифицированный (МБ) и среднецементный (СБ) жаростойкие бетоны (таблица).

Температура при смешивании компонентов и изготовлении образцов составляла $20\pm 1^\circ\text{C}$. Отдельные серии образцов после изготовления по-

мещали в климатическую камеру 3401 RUMED (Rubarth Apparate GmbH, диапазон $-30 - +80^\circ\text{C}$) и выдерживали 3 сут при 10 ± 1 , 20 ± 1 и $30\pm 1^\circ\text{C}$. Во время выдержки бетона в камере определяли температуру экзотермического эффекта и скорость распространения ультразвука в образцах. Для определения температуры экзотермического эффекта в твердеющем бетоне применена методика, созданная фирмой «Alcoa». Изменения структуры твердеющего бетона наблюдали по измерениям скорости распространения ультразвука при помощи специального оборудования (Schleibinger

Состав бетонов, %

Компоненты	Бетон		
	ТБ	МБ	СБ
Шамотный заполнитель	75	72	78
Глиноземистый цемент	25	25	12
Микрокремнезем	–	3	5
Кальцинированный глинозем	–	–	5
Поликарбоксилатный эфир	–	0,1	0,15
Вода	14	11	11

Geräte GmbH [8]), позволяющего фиксировать изменения скорости ультразвука в бетонной смеси непосредственно после затворения водой.

Обжиг при 1100 и 1200°C образцов бетона размерами $70\times 70\times 70$ и $40\times 40\times 160$ мм, а также определение показателей основных физико-механических свойств проведены в соответствии с требованиями LSTEN1402.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры выдержки на процесс гидратации бетонной смеси определяли по времени и температуре максимума экзотермической реакции. Выявили (рис. 1), что независимо от типа бетона при повышении температуры выдержки время появления максимума экзотермической реакции сокращается: для традиционного бетона с 5,3 до 3,2 ч, для модифицированного — с 6,8 до 3,2 ч, для среднецементного — с 33 до 8,3 ч (см. рис. 1). Следует отметить, что для бетонов с большим содержанием цемента (ТБ, МБ) максимальная температура экзотермической реакции в 1,8–2,4 раза превышала температуру выдержки, а для среднецементного бетона только в 1,2–1,3 раза.

Полученные результаты означают, что из-за большого тепла гидратации, выделяющегося в бетонах с большим количеством цемента, в продуктах гидратации возможна тенденция к образованию более стабильных гидратных фаз. В бетоне с меньшим количеством цемента низкая температура выдержки значительно замедляет процесс

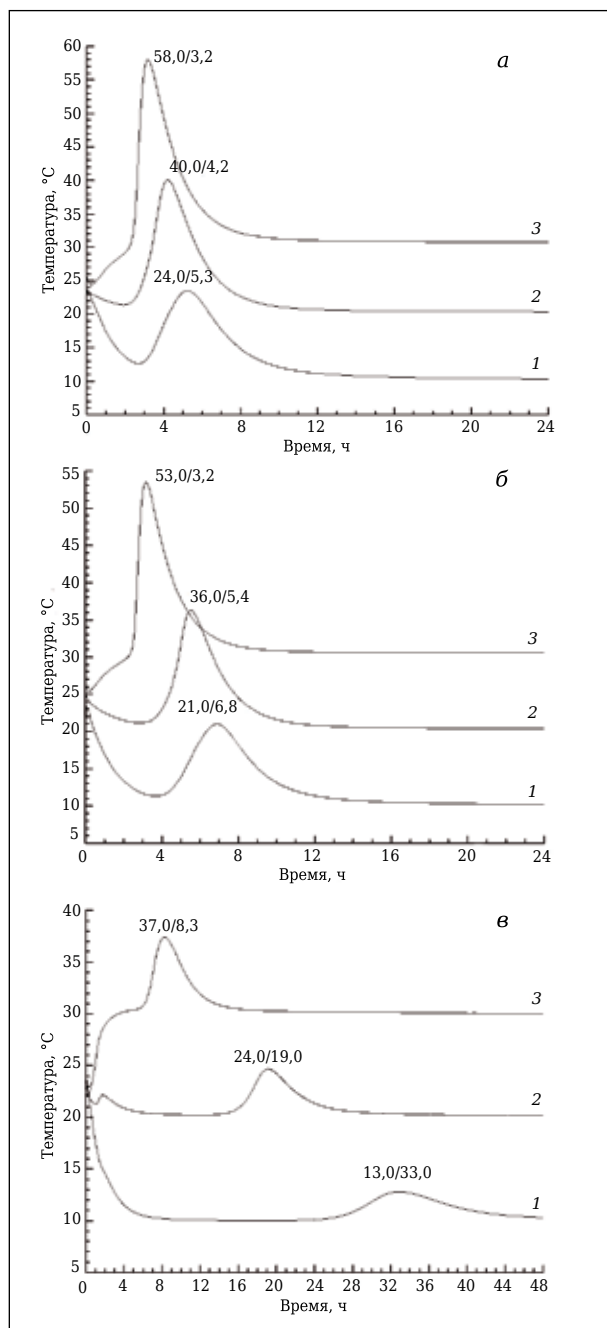


Рис. 1. Температура экзотермической реакции в бетонных смесях: *а* — ТБ, *б* — МБ, *в* — СБ; 1–3 — температура выдержки 10, 20 и 30 °С соответственно; числа на кривых — температура, °С / время, ч

гидратации (максимум наблюдается только после 33 ч), а небольшое повышение максимума экзотермической реакции по сравнению с соответствующей температурой выдержки в меньшей степени влияет на метастабильные гидратные фазы, состав которых в значительной мере зависит от температуры выдержки.

Ультразвуковым методом исследованы различия в формировании структуры бетона при его твердении в течение 48 ч (рис. 2). Установлено, что влияние температуры выдержки на про-

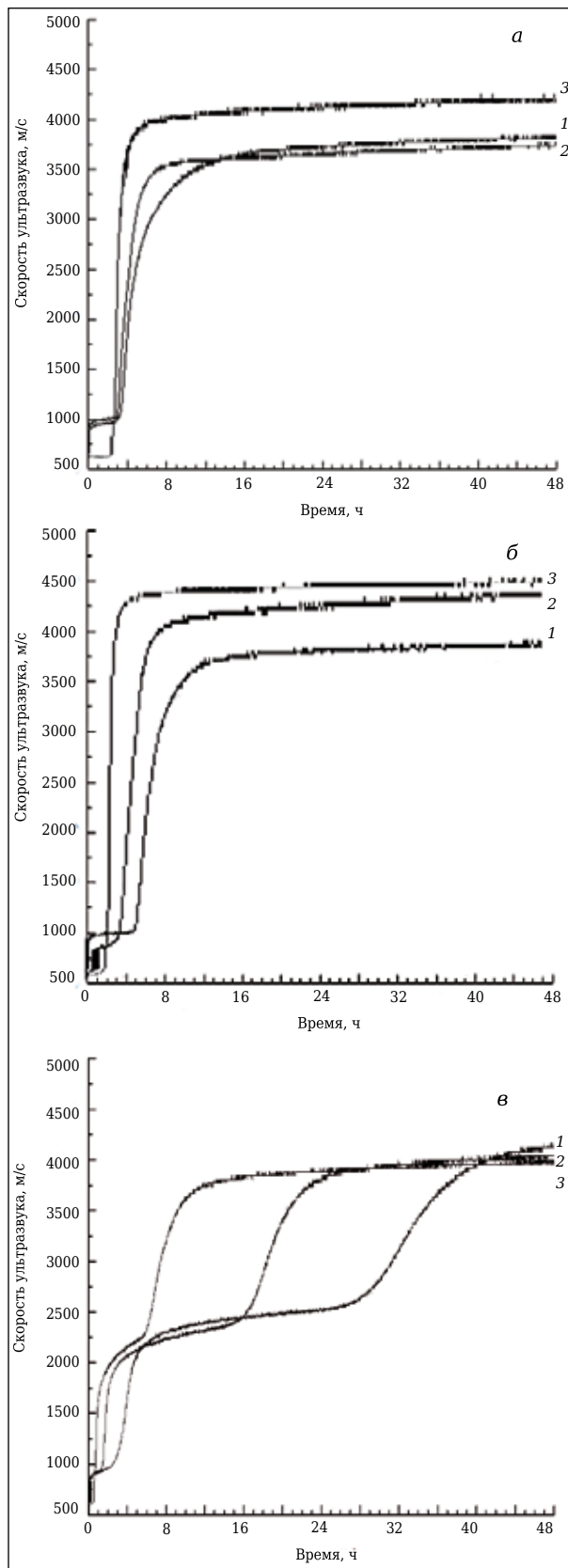


Рис. 2. Изменение скорости ультразвука при твердении бетона: *а* — ТБ, *б* — МБ, *в* — СБ; 1–3 — температура выдержки 10, 20 и 30 °С соответственно

цесс уплотнения бетона в зависимости от типа бетона значительно различается. Для бетона с большим содержанием цемента (см. рис. 2, а, б) с понижением температуры отмечается некоторое замедление уплотнения структуры и фиксируются меньшие значения максимальной скорости ультразвука в образцах бетона (около 3800 м/с) по сравнению с образцами, выдержанными при повышенной температуре (>4200 м/с). Для среднецементного бетона такое замедление с понижением температуры значительно (от 12 до 32 ч, рис. 2, в), хотя максимальная скорость ультразвука в образцах такого бетона после 48 ч независимо от температуры выдержки становится практически одинаковой (около 4000 м/с).

Различия в формировании структуры бетона, установленные с помощью ультразвукового исследования, а также динамика экзотермической реакции показывают, что в зависимости от состава бетона температура выдержки может по-разному влиять на процесс гидратации.

Анализ значений плотности и прочности бетона после 3 сут твердения (рис. 3) показал, что при температуре выдержки 10 °С все типы бетонов плотнее и прочнее, чем выдержанные при больших температурах. Следует отметить, что прочность исследуемых бетонов, выдержанных при 30 °С, снижается на 32–42 % (рис. 3, б).

После определения различий показателей свойств затвердевшего бетона становится важным выяснить, насколько такие различия влияют на свойства бетона после его обжига при 1100 и 1200 °С.

Разница $\sigma_{сж}$ бетонов с большим содержанием цемента (ТБ и МБ) в зависимости от температуры выдержки (рис. 4) после обжига при 1100 °С составляет 2–21 %, после обжига при 1200 °С всего лишь 1–4 %. Однако следует отметить большие (на 24–60 %) значения предела прочности при сжатии обожженных образцов среднецементного бетона, предварительно выдержанных при 30 °С (см. рис. 4).

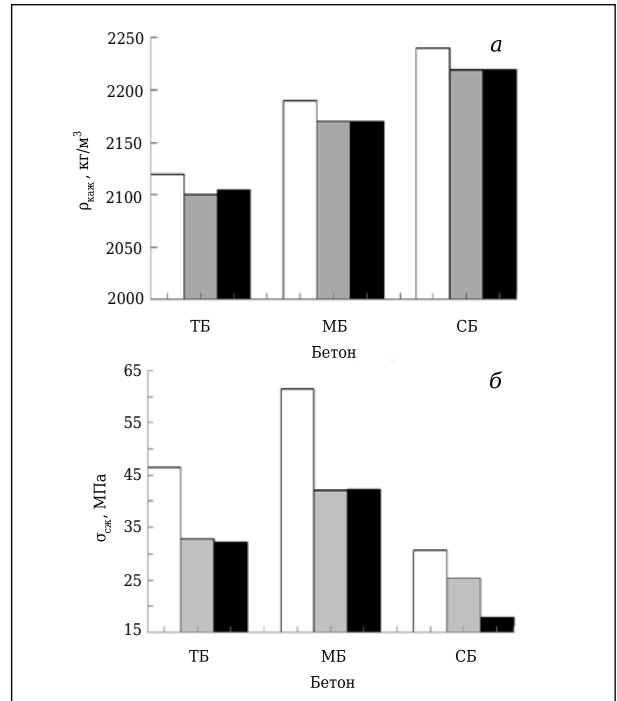


Рис. 3. Свойства бетона после 3 сут твердения: а — кажущаяся плотность $\rho_{каж}$; б — предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$; температура выдержки, °С: □ — 10; ▒ — 20; ■ — 30

Наибольшее влияние температуры выдержки и образовавшейся при этом структуры наблюдается при анализе усадочных деформаций обожженного бетона (см. рис. 4, в). Установлено, что чем выше температура выдержки применялась при твердении бетона, тем больше усадка бетона после обжига при 1200 °С: для бетонов с большим содержанием цемента, выдержанных при 30 °С, усадка достигает 0,35–0,55 %, для среднецементного — 0,25 %.

Полученные результаты показывают, что температура выдержки бетона влияет не только на процесс гидратации и свойства затвердевшего бетона, но и на свойства бетона после его обжига.

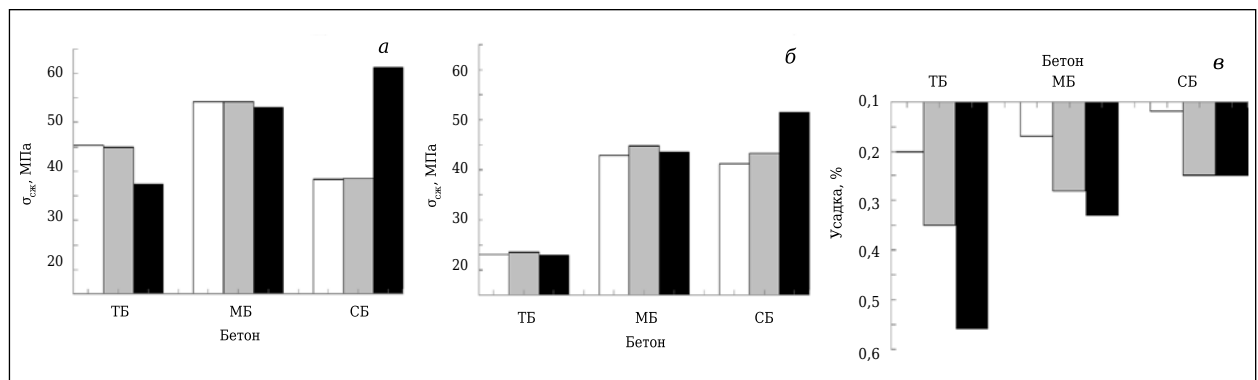


Рис. 4. Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ бетона после обжига при 1100 (а) и 1200 °С (б); усадка после обжига при 1200 °С (в)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства традиционного, модифицированного добавкой микрокремнезема и среднецементного жаростойкого бетона на шамотном заполнителе с алуминатным цементом марки Gorkal 70 при температурах выдержки 10, 20 и 30 °С.

С помощью ультразвука и исследования экзотермической температуры установлено, что процессы гидратации и уплотнения бетона с большим содержанием цемента со снижением температуры выдержки замедляются незначительно. В среднецементном бетоне наблюдается существенное замедление гидратации (более чем на 10 ч).

Установлено, что после 3 сут выдержки при 10 °С все типы исследованных бетонов плотнее и прочнее, чем выдержанные при больших температурах. Предел прочности при сжатии исследуемых бетонов, выдержанных при 30 °С, снижается на 32–42 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. UOP standart specification 3-24-4. Vibracast refractory lining.
2. **Majumdar, S. D.** User friendly high refractory calcium aluminate cement / *S. D. Majumdar, R. Sarkar, P. P. Vajifdar* [et al.] // Proceedings of the International Conference of Calcium Aluminate Cements, 16–19 July 2001. — P. 467–476.
3. **Goberis, S.** Kaitrai atsparūs šamotbetonai : monografija. Гоберис С., Антонович В. Жаростойкие бетоны: монография / *S. Goberis, V. Antonovič*. — Vilnius : Technika [Вильнюс, Техника], 2007. — 360 p.
4. Plibrico Japan Comp., 1999. Technology of monolithic refractories. — Tokyo : Plibrico Japan Comp. Ltd. — P. 598.
5. **Cardoso, F. A.** Effect of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables / *F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi* [et al.]

Исследования показали, что температура выдержки влияет на свойства бетона после его обжига. Чем выше температура выдержки при твердении исследуемых бетонов, тем больше усадка бетона после обжига при 1200 °С. Различие предела прочности при сжатии бетонов с большим содержанием цемента после обжига при 1200 °С в зависимости от температуры выдержки незначительно. Однако предел прочности при сжатии обожженных образцов среднецементного бетона, предварительно выдержанных при 30 °С, на 20 % больше, чем образцов, выдержанных при более низких температурах.

* * *

Авторы благодарят Научный центр строительной инженерии Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса за возможность использования его научного оборудования.

- // Refractories Applications and News. — 2004. — Vol. 9, № 2. — P. 12–16.
6. **Heikal, M.** Influence of curing temperature on the physical-mechanical characteristics of calcium aluminate cement with air-cooled slag or water-cooled slag. *Ceramics / M. Heikal, M. M. Radwan, M. S. Morsy* // Silikaty. — 2004. — № 4. — P. 185–196.
7. **Cardoso, F. A.** Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables / *F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi* [et al.] // Journal Europ. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24. — P. 2073–2078.
8. www.schleibinger.com. ■

Получено 17.06.13

© П. Борис, В. Антонович, Р. Стонис,
А. Волочко, И. Белов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



15th CHINA (GUANGZHOU) INT'L EXHIBITION ON METAL AND METALLURGY

— 15-я китайская международная выставка металлов и металлургии

16–18 июня 2014 г.

г. Гуанчжоу, Китай

Специализация:

- Металлы и металлургия
- Оборудование производства и обработки толстолистового металла, труб, проволоки и др.
- Нержавеющие стали, метизы, пружины
- Обработка листового металла, прессового и штамповочного оборудования
- Отливки и литье + технологический симпозиум
- Промышленные печи
- Термообработка
- Оборудование автоматизации металлургического производства

<http://www.julang.com.cn/english/index.asp>