

Д. т. н. Ю. Р. Кривобородов¹ (✉), д. т. н. С. В. Самченко²,
д. т. н. Т. В. Кузнецова¹

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.974.2:691.421.24].001.891

ОГНЕУПОРНЫЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА И КЛИНКЕРНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Приведены результаты исследования возможности использования клинкера в качестве заполнителя для получения огнеупорного бетона на основе высокоглиноземистого цемента (ВГЦ). Клинкер использован для получения цемента и заполнителя. Исследованы основные свойства клинкера как заполнителя. На основе ВГЦ и его клинкера разработан состав огнеупорного бетона, обладающего пределом прочности при нормальном твердении 50–55 МПа, усадкой 0,2 %, термостойкостью более 35 теплосмен (1300 °С – вода). Особое внимание уделено формированию контактной зоны между заполнителем и цементом. Огнеупорный бетон относится к классу 16 и рекомендован для футеровки тепловых агрегатов химической промышленности.

Ключевые слова: огнеупорный бетон, высокоглиноземистый цемент (ВГЦ), клинкерный заполнитель, контактная зона.

ВВЕДЕНИЕ

Иntenсификация температурных процессов и эффективность работы тепловых агрегатов в разных отраслях промышленности связаны с применением материалов, способных выдерживать совместное воздействие высокой температуры, теплового удара, прочности при нагревании, когда происходит переход гидратов в безводные соединения и т. д. Для этих целей весьма эффективно применение огнеупорных бетонов.

Вопросы теории и практики жаростойких бетонов в нашей стране разработаны К. Д. Некрасовым и его учениками [1–4], показавшими, что качество бетона зависит как от вида вяжущего, так и от заполнителя. Разнообразие конструкций тепловых агрегатов, условия их эксплуатации предопределили разработку различных вяжущих и заполнителей.

Большое значение придается бетонам на основе алюминатных цементов и высококачественному заполнителю [5–8]. Заполнители подбирают в зависимости от химического состава вяжущего, его реакционной способности

и изменения свойств при воздействии высоких температур. Наличие высококачественного заполнителя необходимо для решения проблем, возникающих при работе жаростойкого бетона в условиях повышенных температур и давления, а также в агрессивных газовых средах (H₂, CO).

Достижение высокой прочности бетона осуществляется за счет монолитности его структуры, что обеспечивается прочным сцеплением цементного камня и заполнителя, т. е. формированием контактной зоны между ними [9, 10]. Изучением контактной зоны в обычном бетоне занимались многие исследователи [11–14], которые объясняют прочность контактной зоны механическим взаимодействием заполнителя с твердеющей цементной пастой и пористостью заполнителя. Огнеупорный бетон в отличие от обычного эксплуатируется в условиях высокой температуры, влияние которой необходимо учитывать при создании футеровки тепловых агрегатов.

Цель настоящей работы — разработка огнеупорного бетона на основе высокоглиноземистого цемента и гидратационно-активного заполнителя, определение свойств бетона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы

Огнеупорный бетон готовили из высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) и заполнителя, в качестве которого использовали клинкер ВГЦ и корунд.



Ю. Р. Кривобородов
E-mail: ykriv@rambler.ru

Для получения клинкера использовали природный мел и технический глинозем. Минеральный состав клинкера представлен CA , CA_2 и свободным Al_2O_3 . Высокоглиноземистый цемент получали путем помола клинкера в шаровой мельнице до удельной поверхности частиц $400 \text{ м}^2/\text{кг}$. Химический состав материалов приведен в табл. 1, гранулометрический состав заполнителей — в табл. 2.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения состава клинкера использовали химический, рентгенофазовый, спектральный, сканирующий электронно-микроскопический (СЭМ) методы, а также метод оптической микроскопии [15]. Эти же методы применяли при исследовании гидратации цемента и формирования контактной зоны между заполнителем и гидратирующимся цементом. Для исследования готовили прозрачные и полированные шлифы; большое внимание было уделено препарированию бетона перед проведением анализа. При изготовлении шлифов для микроскопического анализа из бетонов выпиливали участки контактной зоны, выделенные под бинокулярным микроскопом в процессе предварительного микроскопического исследования.

Свойства цемента, заполнителя и бетона (прочность, огнеупорность, термостойкость и др.) оценивали по национальным стандартам. Для цемента определяли сроки схватывания, прочность при твердении в стандартных условиях и после нагревания до заданной температуры. Клинкер как заполнитель оценивали по его плотности, зерновому составу, пористости и огнеупорности.

Подбор состава бетона и определение его свойств осуществляли в соответствии с Руководством по возведению тепловых агрегатов из жаростойкого бетона [16]. Были приготовлены две

пробы бетона: проба 1 в качестве заполнителя содержала клинкер, проба 2 — корунд (контрольная проба). Обе пробы испытывали на прочность при нормальном твердении и после нагрева образцов до 100 , 800 и 1200 °C, а также определяли усадку, термостойкость и теплопроводность бетона. В образцах каждой пробы изучали формирование контактной зоны между заполнителем и цементным камнем и изменение плотности бетона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прочность, плотность и усадка бетона

При оценке свойств огнеупорного бетона исследовали его «холодную» прочность — предел прочности при сжатии после формования и твердения в течение 7 сут. Кроме того, различали прочность после сушки и после нагрева до рабочей температуры. Прочность затвердевших образцов после сушки при 100 – 110 °C в течение 32 ч определяет марку огнеупорного бетона, прочность образцов после нагревания до рабочей температуры — минимально допустимую остаточную прочность при нагреве.

Результаты испытаний образцов показали, что прочность бетона с клинкерным заполнителем намного выше прочности бетона с корундовым заполнителем (табл. 3). Остаточная прочность бетона на основе клинкера при нагревании до 800 и 1200 °C составляет $52,6$ и 49 %, бетона на основе корунда — 47 и 35 % соответственно.

Огнеупорный бетон с корундовым заполнителем обладает высокой плотностью. Замена корунда на клинкер уменьшает плотность бетона более чем на 30 %. Значительное изменение плотности наблюдается при нагреве до 800 °C у обоих составов бетона, но у бетона на клинкерном заполнителе степень ее снижения почти в 2 раза больше. Это связано с тем, что при тверде-

Таблица 1. Химический состав исходных материалов, %

Материал	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	R_2O	$\Delta m_{прк}$
Мел	1,56	0,40	0,66	54,10	0,22	0,20	43,26
Глинозем	0,10	0,13	96,56	0,63	0,15	0,34	—
Клинкер ВГЦ	0,80	0,15	74,30	24,70	0,42	0,45	—
Корунд	1,35	0,15	98,00	—	—	0,20	—

Таблица 2. Гранулометрический состав заполнителей

Заполнитель	Содержание, %, полного остатка на сите с размером ячейки, мм						
	10	5	2,5	1,2	0,6	0,3	0,15
Клинкер ВГЦ	10	52,8	76,6	90,0	95,0	97,3	99,2
Корунд	—	—	22,5	39,0	57,8	82,1	94,3

Таблица 3. Свойства бетонов при нагревании

Проба	Предел прочности при сжатии, МПа			Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$, при температуре, °C			Усадка, %, при температуре, °C	
	после нормального твердения (7 сут)	после нагрева		20	800	1200	800	1200
		до 800 °C	до 1200 °C					
1	55	30,0	28,8	2300	1525	1500	0,4	0,5
2	36	16,0	12,0	2715	2500	2420	0,2	0,27

нии бетона на клинкерном заполнителе образуется большее количество гидратных соединений в результате гидратации цемента и самого заполнителя. Их дегидратация с выделением кристаллохимической связанной воды из бетона при нагреве вызывает большее снижение плотности бетона. Дальнейшее повышение температуры до 1200 °С сопровождается незначительным изменением этого показателя. При нагреве образцов выше 800 °С начинается их спекание. Это подтверждается также результатами определения усадки образцов. Как видно из табл. 3, наибольшая усадка бетонов начинается при нагреве до 800 °С. Дальнейшее повышение температуры нагрева сопровождается меньшими изменениями размеров образцов. Отмечено, что усадка бетона на клинкерном заполнителе больше, чем у бетона на корундовом заполнителе.

Формирование контактной зоны

Результаты исследований показали, что при использовании в бетонной смеси клинкерного заполнителя при обычной температуре наблюдается гидратация минералов как цемента, так и заполнителя. Минералы СА и СА₂ цемента и заполнителя образуют одинаковые гидратные соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (САН₁₀), $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (С₂АН₈) и гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$; происходит их срастание и, соответственно, формируется плотный контактный слой (рис. 1).

При нагреве бетона до высоких температур дегидратация кристаллогидратов приводит к разрушению кристаллической решетки, аморфизации продуктов дегидратации и их взаимодействию с образованием исходных минералов. Высокая реакционная способность аморфизированных компонентов, присутствие паров воды, выделившейся из кристаллогидратов, способствуют формированию алюминатов кальция. Практически дальнейшее повышение температуры сопровождается спеканием материала. Поскольку при использовании клинкерного заполнителя формируется плотная контактная зона, то и дальнейшее спекание происходит быстрее и полнее, соответственно, прочность бетона сохраняется при нагревании сравнительно высокой (50 % достигнутой при 100 °С).

При использовании корунда в качестве заполнителя в связи с меньшей адгезионной прочностью контактной зоны при гидратации и твердении бетона в процессе нагрева возникшие напряжения в структуре бетона приводят к отрыву цементной связки от зерен корунда. При этом вокруг его частиц возникают микротрещины и поры, зарастание которых в процессе спекания происходит медленно и полностью не достигается. На рис. 2 видна разница в структуре бетона на корундовом и клинкерном заполнителе.

В результате отрыва цементной связки от частиц корунда образовалась трещина, зарастание

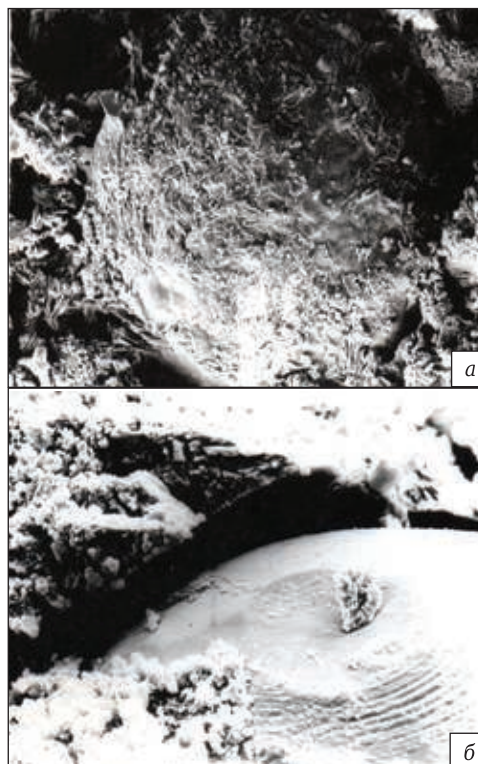


Рис. 1. Поверхность скола бетона на клинкерном заполнителе (а) и корундовом (б) после твердения бетона в течение 7 сут. СЭМ, ×400

которой не происходит даже при 1200 °С. В этих же условиях бетон на клинкерном заполнителе характеризуется присутствием сросшихся кри-

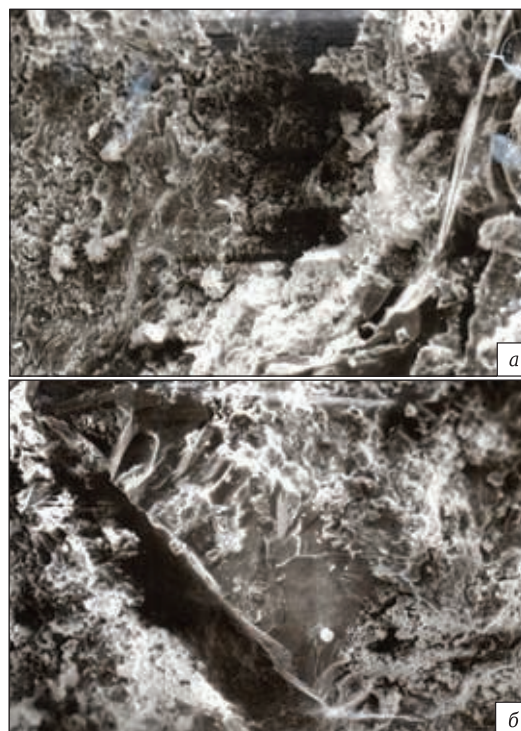


Рис. 2. Микроструктура образцов бетона после нагрева до 1200 °С: а — бетон на клинкерном заполнителе; б — бетон на корундовом заполнителе. СЭМ, ×400

Таблица 4. Огнеупорные свойства бетонов

Бетон	Термостойкость, теплосмены	Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С		
		начало размягчения	4 %-ная деформация	40 %-ная деформация
1	37	1320	1510	1590
2	30	1400	1550	1650

сталлов Ca и Ca_2 , между которыми имеются поры, зарастающие кристаллами алюминатов кальция.

Термостойкость и деформация бетона под нагрузкой

Термостойкость является весьма важной характеристикой огнеупорного бетона. Термостойкость определяет его работоспособность в тепловых агрегатах в условиях резких колебаний температуры, которые бетон должен выдерживать без значительных структурных изменений. Испытания показали, что этот показатель для обоих составов бетона близок и составляет 30–37 теплосмен (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что деформация бетона на клинкерном заполнителе проявляется при более низкой температуре, чем у бетона на корундовом заполнителе. Это вызвано тем, что бетон 1 на клинкерном заполнителе содержит большее количество гидратных соединений, чем бетон 2 на корундовом заполнителе. В процессе нагрева упругие свойства гидратных фаз ухудшаются; при нагреве бетона выше 150 °С это происходит из-за процессов дегидратации. Несмотря на то, что в дальнейшем начинается срастание безвод-

ных кристаллов, их упругие свойства остаются хуже в сравнении с корундом, однако различие в температурах деформации невелико. Бетон на основе клинкерного заполнителя относится к классу И16, а бетон с корундовым заполнителем — к классу И17 в соответствии с ГОСТ 20910–2019.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлена высокая эффективность использования клинкера ВГЦ в качестве заполнителя огнеупорного бетона. Клинкерный заполнитель обеспечивает формирование прочного контактного слоя между гидратирующимся цементом и заполнителем, и, соответственно, прочность бетона после твердения и нагрева до 800 и 1200 °С выше, чем у бетона на корундовом заполнителе. Испытания бетона на клинкерном заполнителе позволяют отнести бетон к классу И16 в соответствии с действующим стандартом (ГОСТ 20910–2019).

Применение клинкера взамен корунда дает возможность расширить ассортимент заполнителей и снизить потребность в дорогостоящем корундовом заполнителе.

Библиографический список

1. Некрасов, К. Д. Жароупорный бетон / К. Д. Некрасов. — М. : Промстройиздат, 1957. — 200 с.
2. Тарасова, А. П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / А. П. Тарасова. — М. : Стройиздат, 1982. — 133 с.
3. Некрасов, К. Д. Легкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях / К. Д. Некрасов, М. Г. Масленникова. — М. : Стройиздат, 1982. — 152 с.
4. Некрасов, К. Д. Тяжелый бетон в условиях повышенных температур / К. Д. Некрасов, В. В. Жуков, В. Ф. Гуляева. — М. : Стройиздат, 1972. — 128 с.
5. Кривобородов, Ю. Р. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента / Ю. Р. Кривобородов, А. А. Бойко // Техника и технология силикатов. — 2011. — № 4. — С. 12–15.
6. Кузнецова, Т. В. Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. — М. : Стройиздат, 1988. — 272 с.
7. Абзаев, Ю. А. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, Т. В. Кузнецова [и др.] // Инженерно-строительный журнал. — 2014. — № 3. — С. 56–62.
8. Абызов, А. Н. Жаростойкие и огнеупорные бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков ферросплавного производства / А. Н. Абызов, В. М. Рытвин, В. А. Абызов [и др.] // Строительные материалы. — 2012. — № 11. — С. 67–69.
9. Шейкин, А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. — М. : Стройиздат, 1979. — 344 с.

10. Ярлушкина, С. Х. Физико-химические процессы, их роль в формировании прочности цементного камня с заполнителями / С. Х. Ярлушкина // Структурообразование бетонов и физико-химические методы его исследования : сб. тр. НИИЖБа. — М., 1980. — С. 60–69.
11. Monteiro, P. J. M. Interaction between carbonate rock and cement paste / P. J. M. Monteiro, P. K. Mehta // Cem. Concr. Res. — 1986. — № 2. — P. 127–134.
12. Struble, L. Microstructure and fracture at the cement paste-aggregate interface / L. Struble // Bond. Cementitious Compos. : Symp., Boston, Mass., Dec. 2–4, 1987. — Pittsburgh (Pa), 1988. — P. 11–20.
13. Scrivener, Karen L. A study of the interfacial region between paste and aggregate in concrete / Karen L. Scrivener, Alison K. Crumbie, P. L. Pratt // Bond. Cementitious Compos. : Symp., Boston, Mass., Dec. 2–4, 1987. — Pittsburgh (Pa), 1988. — P. 87, 88.
14. Taylor, H. F. W. Cement chemistry / H. F. W. Taylor. — London : Academic Press, 1990. — 475 p.
15. Кузнецова, Т. В. Микроскопия материалов цементного производства / Т. В. Кузнецова, С. В. Самченко. — М. : МИКХиС, 2007. — 304 с.
16. Руководство по возведению тепловых агрегатов из жаростойкого бетона. — М. : Стройиздат, 1983. — 64 с. ■

Получено 01.09.20

© Ю. Р. Кривобородов, С. В. Самченко,
Т. В. Кузнецова, 2021 г.