

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖАРСТОЙКОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ЗАПОЛНИТЕЛЯ ИЗ МЕСТНЫХ ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ СЛАНЦЕВЫХ ГЛИН И СИЛИКАТ-НАТРИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Мантуров З.А.¹, Омаров А.О.¹, Гасанов И.А.¹

¹ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный технический университет», Махачкала, e-mail: Zagir9@mail.ru

В результате комплексных теоретических и экспериментальных исследований жаростойкого бетона на силикат-натриевом композиционном вяжущем в интервале температур от 20 до 1400°C получены зависимости прочности на сжатие образцов после сушки (двухступенчатое до 190±5°C) и предварительно нагретых до 1350°C, а также модуля упругости и температуры деформации их под нагрузкой 0,2 МПа. Силикат-натриевое композиционное вяжущее для исследуемого жаростойкого бетона получено на основе измельченных местных дегидратированных (900°C) сланцевых глин, карборунда и безводного силиката натрия (силикат-глыба): смесь карборунда и дегидратированной сланцевой глины в соотношении 1:1 – 85 %, силикат-глыба – 15%. В качестве заполнителя для жаростойкого бетона использован заполнитель из местных низкоожженных сланцевых глин. Для исследований принят рациональный состав жаростойкого бетона, % по массе: заполнитель – 80, силикат-натриевое композиционное вяжущее – 20.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, силикат-натриевое композиционное вяжущее, безводный силикат натрия, силикат-глыба, прочность на сжатие.

HIGH TEMPERATURE RESEARCH RESISTANT CONCRETE ON THE BASIS OF AGGREGATE FROM THE LOCAL DEHYDRATED SLATE CLAY AND SILICATE-SODIUM COMPOSITE BINDER

Manturov Z.A.¹, Omarov A.O.¹, Gasanov I.A.¹

¹Dagestan state technical university, Makhachkala, e-mail: Zagir9@mail.ru

As a result of complex theoretical and refractory concrete experimental researches on silicate-sodium composition knitting in a temperature range from 20 to 1400°C are received dependences of durability on compression of samples after drying (two-stage up to 190±5°C) and preliminary heat to 1350°C, and also an elastic modulus and temperature of their deformation under load 0,2 МПа are gained. Silicate-sodium composite knitting for an investigated refractory concrete it is received on the basis of levigated local dehydrated slate clay, a carborundum and waterless silicate of sodium (silicate-block): a mix of a carborundum and dehydrated slate clay in the ratio 1:1 - 85 %, silicate-block - 15 %. As a filler for heat-resistant concrete is used a filler from local roasting at low temperature slate clay. For researches the rational structure of a refractory concrete, % on mass is accepted: a filler - 80, silicate-sodium composite knitting - 20.

Key words: refractory concrete, silicate-sodium composite knitting, anhydrous silicate of sodium, lump of silicate, durability on compression.

Жаростойкие бетоны на основе жидкого стекла по сравнению с бетонами на клинкерных вяжущих веществ долговечны, экономичны и обладают лучшими физико-механическими свойствами [3, 4]. Они находят широкое применение при эксплуатации не только в условиях высоких температур, но и в различных агрессивных средах.

Известно, что в жаростойких бетонах на жидком стекле расход последнего определяется в первую очередь технологическими факторами (приготовление и уплотнение бетонной смеси). Проблема связана, в частности, высокой вязкостью жидкого стекла по сравнению с водой. Поэтому достижение однородности распределения жидкостекольного связующего в бетонной смеси возможно лишь при больших его дозировках, что приводит к

снижению термомеханических свойств полученного из этой смеси жаростойкого бетона, т.к. жидкое стекло является плавнем.

Как известно [1, 2, 5], использование для получения жаростойкого бетона вместо жидкого стекла композиции из тонкомолотых безводного силиката натрия и различных огнеупорных наполнителей (силикат-натриевое композиционное вяжущее) с последующим твердением при низкотемпературной двухступенчатой тепловой обработке (до $190\pm 5^\circ\text{C}$) позволяет: повысить однородность бетонной смеси, снизить количество воды затворения и содержание щелочного компонента (плавня). При этом обеспечивается существенное повышение термомеханических показателей жаростойкого бетона на основе этих композиций по сравнению с бетонами на жидком стекле.

Кроме того, жаростойкие бетоны на основе силикат-натриевых композиционных вяжущих отличаются от аналогичных по составу штучных огнеупоров меньшим значением модуля упругости и теплового расширения при температурах службы и, как следствие, большей термостойкостью, меньшей примерно на 20% теплопроводностью и более высокой прочностью конструкций из них [1, 2, 5].

Использование силикат-глыбы в качестве одного из компонентов силикат-натриевого композиционного вяжущего открывает широкие перспективы для создания безобжиговых жаростойких материалов, что позволяет при правильном подборе других компонентов вяжущего синтезировать материалы по своему химическому и фазовому составам аналогичные применяющимся на практике обжиговым огнеупорам [1, 2, 5]. Синтез высокоогнеупорных соединений в данном случае, в отличие от обжиговых огнеупоров, происходит непосредственно в самом тепловом аппарате в процессе первого разогрева и в процессе эксплуатации.

Продукты совместного помола ($S_{уд} = 2500\text{--}3000 \text{ см}^2/\text{г}$) силикат-глыбы и различных огнеупорных материалов выполняют роль вяжущих, получивших название силикат-натриевых композиционных вяжущих [1, 2, 3, 5]. Вяжущие свойства этих композиций проявляются, главным образом, за счет приобретения безводным силикатом натрия адгезионных свойств, определяющих клеящую способность этого компонента при температурах $90\pm 5^\circ\text{C}$ и когезионной прочностью клеевых контактов при температурах $190\pm 5^\circ\text{C}$. Свойства этих композиций, приобретенные ими при формовании и последующей двухступенчатой низкотемпературной тепловой обработке при температурах $90\pm 5^\circ\text{C}$ и $190\pm 5^\circ\text{C}$, могут обеспечить лишь монтажную прочность жаростойкого бетона на их основе. Эксплуатационные же свойства формируются за счет изменений, происходящих при высоких температурах, которые в свою очередь зависят от вида огнеупорного составляющего, принятого в сочетании с силикатом натрия.

Объектом наших теоретических и экспериментальных исследований выбран жаростойкий бетон на силикат-натриевом композиционном вяжущем и заполнителе из дегидратированных местных сланцевых глин.

Цель научных исследований - определить зависимость прочности на сжатие в нагретом состоянии от температуры исследуемого жаростойкого бетона и провести сравнительный анализ результатов с аналогичными по составу штучными огнеупорами.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных сырьевых материалов исследуемого нами жаростойкого бетона на основе силикат-натриевого композиционного вяжущего были приняты дегидратированные при температуре 900°C местные глинистые сланцы Дагестана, натриевая силикат-глыба и карборунд.

Тонкомолотые огнеупорные компоненты, используемые нами в композиционном вяжущем, имели следующий химический состав, масс. %:

– *шамот*:

Al_2O_3 - 20.22; SiO_2 - 64.44; TiO_2 - 0.89; Fe_2O_3 - 3.52; CaO - 0.31; MgO - 0.24; Na_2O - 0.21; K_2O - 1.21; п.п.п. - 8.96;

– *технический карбид кремния (карборунд) марки 54*:

SiC -96.21; Si_{ca} -0.4; $(Al+Fe)$ - 1.05; CaO - 0.6; C_{cb} - 0.13; SiO_2 - 0.94.

Основным цементирующим тонкомолотым компонентом силикат-натриевого композиционного вяжущего выбрана силикат-глыба, которая имела силикатный модуль – 2,8 и следующий химический состав, масс. %: SiO_2 - 72.00; Na_2O - 26.50; Al_2O_3 - 0.20; Fe_2O_3 - 0.04; CaO - 0.10; MgO - 0.07; п.п. - 1.09; .

Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием рентгеновского дифрактометра общего назначения ДРОН-2.0 (с высокотемпературной приставкой УРВТ-1500) на отфильтрованном Cu излучении рентгеновской трубки БСВ-9 с напряжением на аноде 35 кВ и током 20 мА. Образец и счетчик вращались автоматически в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси с соотношением скоростей: $V_{сч} = 2V_{обр}$, где $V_{сч}$ - скорость вращения счетчика, град/мин; $V_{обр}$ - скорость вращения образца, град/мин. Идентификация рентгенограмм исследуемых составов осуществлялась при помощи "Рентгенометрической картотеки", издаваемой Американским обществом по испытанию материалов (ASTM).

Дифференциально-термический анализ проводился на приборе "Дериватограф" при скорости нагрева 9°C/мин в интервале температур 20-1400°C. Проведение дифференциально-термического анализа сводился к регистрации степени нагревания системы во времени, эндо- и экзотермических эффектов на дифференциально-термической кривой (ДТА), величины

потери массы на термогравиметрической кривой (TG) и температурных интервалов, соответствующих потере массы на дифференциально-термогравиметрической кривой (DTG).

Исследование термомеханических свойств жаростойкого бетона на образцах-цилиндрах диаметром 25 мм и высотой 65 мм проводились в Дагестанском государственном техническом университете на испытательной машине СТС – 1500, разработанной в НИИ Механики МГУ им. М.В. Ломоносова. Управляющие устройства этой установки позволяют вести нагружение образцов и автоматическое регулирование температуры в диапазоне от 20 до 1500°C с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. С помощью автоматических регистрирующих приборов осуществляется непрерывная запись диаграмм «усилие – удлинение» и «удлинение – время» при сжатии с погрешностью не более 2%.

Результаты исследования и их обсуждение

Данные дифференциального термического анализа показали (в связи с ограниченностью объема в статье термограммы и рентгенограммы нами не приведены), что разложение минералов сланцевых глин происходит при температуре около 550°C. При этой температуре на рентгенограмме отмечалось частичное разложение хлорита с образованием гематита. Пики хлорита при 800°C еще больше уменьшаются, а количество гематита растет (на что свидетельствует также красная окраска получаемого при обжиге продукта). Удаление адсорбированной воды происходит при 100–170°C, конституционной – при 500–600°C, а разрушение кристаллической решетки – при температуре 800–880°C, что отмечается на термограмме термограммы также в связи с ограниченностью объема статьи в работе не приведены). Обжиг при температуре 1250°C и выше приводит к разложению глинистых минералов с образованием муллита и гематита.

На рентгенограмме обожженных при температуре 900°C сланцевых глин были обнаружены только линии, отвечающие межплоскостным расстояниям кварца ($d, \text{Å} - 4.26; 3.36; 1.82$); кристобалита ($d, \text{Å} - 4.10; 2.52; 2.056; 1.78$), а также значительное количество аморфного вещества. Линии муллита при этом не были обнаружены. Последнее обстоятельство объясняется тем, что температура получения низкоожженного заполнителя не превосходит температуру образования муллита. Примеси, ввиду их незначительного количества, на рентгенограммах не были обнаружены.

А на рентгенограмме шамота, который был получен из сланцевых глин обжигом при 1350°C, кроме указанных выше линий кварца, кристобалита и значительного количества аморфного вещества (является весьма активным материалом, легко реагирующим с силикатом натрия с образованием высокомолекулярного стекла) обнаружены также линии муллита ($d, \text{Å} - 3.42; 3.39; 2.67; 2.54; 2.28; 2.25$). Термогравиметрические же исследования данного шамота не выявили каких-либо существенных эффектов.

На рентгенограмме карбида кремния были обнаружены только линии, отвечающие межплоскостным расстояниям карбида кремния (d , Å – 2.63; 2.51; 2.36; 2.17) и кремнезема (d , Å -1.81; 3.35; 4.26). Ввиду незначительного количества остальных примесных минералов они на рентгенограмме не были обнаружены. Термогравиметрические исследования карбида кремния не выявили также каких-либо существенных тепловых эффектов на дифференциальной кривой. Потеря массы происходила до температуры 1200°C и составляло примерно 0.5%, а с температуры 1200-1400°C происходило прибавление массы до 1%, связанное с процессом окисления.

Рентгеноанализ используемой силикат-глыбы свидетельствовал об отсутствии в ней каких-либо кристаллических модификаций. Анализ дериватограммы силикат-глыбы выявил эндоэффект при 115°C, который объясняется потерей воды, а также возможными $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходами тридимита. Небольшой эндоэффект при 840°C можно объяснить плавлением стеклофазы.

Проектирование конструкций тепловых агрегатов из жаростойких бетонов сопровождается определенными трудностями, связанными с необходимостью разработки точных методов расчета напряженно-деформированного состояния футеровки. Это предусматривает комплексное изучение термомеханических процессов в жаростойком бетоне при различных режимах работы тепловых агрегатов для обоснованного назначения коэффициентов запаса прочности и термической стойкости, а также определения оптимальной формы и размеров блоков. В связи с этим большой интерес для исследователей представляет определение прочности жаростойких бетонов в нагретом состоянии при различных температурах нагрева.

В результате проведенных нами комплексных исследований построены кривые зависимости прочности от температуры нагрева (см. рис., кривые 1–3). Анализ полученных кривых зависимостей прочности образцов из исследуемого жаростойкого бетона от температуры нагрева свидетельствуют о том, что прочности образцов после сушки, а также предварительно нагретых при температуре 1350 °C возрастают с увеличением температуры испытания вплоть до 800°C. При этом, прочность бетона предварительно нагретого до 1350 °C в интервале температур 400 – 800 °C больше прочности шамотного огнеупора и бетона после сушки. После 800°C прочность всех испытуемых образцов уменьшается достаточно резко до 1100°C и плавно после этой температуры.

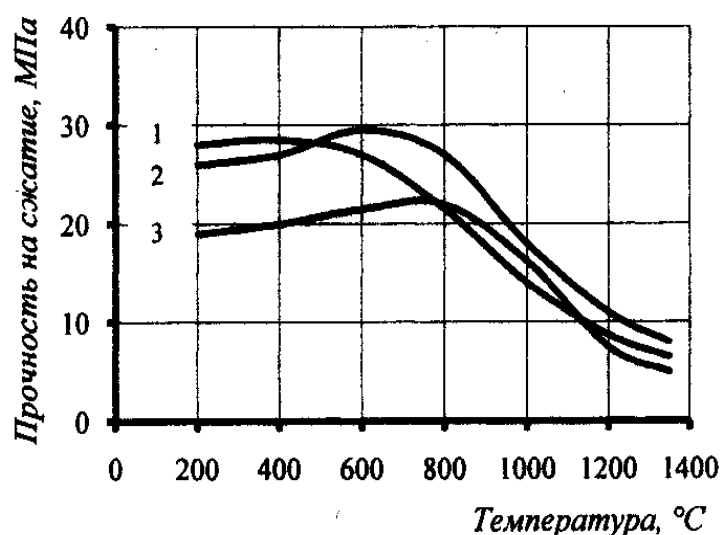


Рис. Зависимость прочности на сжатие при различных температурах нагрева

- 1 – шамотный огнеупор; 2 – жаростойкий бетон после сушки;
3 – жаростойкий бетон после обжига при 1350°C.

Кривые зависимости прочности от температуры (см. рис.) свидетельствуют о том, что прочности исследуемого жаростойкого бетона после сушки и предварительно нагретого до 1350°C возрастают с увеличением температуры испытания вплоть до 800°C.

Прочность жаростойкого бетона, предварительно нагретого до 1350°C, больше прочности шамотного огнеупора и необожженного бетона в интервале температур 400–800°C. После 800°C прочность всех испытываемых образцов уменьшается достаточно резко до 1200°C и плавно после этой температуры.

Повышение прочности необожженного бетона с увеличением температуры до 800°C, как известно [1, 5], объясняется уплотнением геля кремниевой кислоты. Уменьшение же прочности жаростойкого бетона как после сушки, так и после предварительного нагрева до 1350°C при температурах выше 800°C (см. рис.) объясняется увеличением содержания жидкой фазы в бетоне. А замедление скорости падения прочности при температурах выше 1200°C связано с кристаллизацией кристобалита и соответствующим уменьшением жидкой фазы.

В исследуемом жаростойком бетоне в составе силиката натрия содержится щелочной компонент Na_2O , который тормозит кристаллизацию кристобалита вплоть до температуры 1200°C. Поэтому прочность бетона довольно интенсивно уменьшается до 1200°C, а далее это уменьшение идет медленнее вследствие кристаллизации кристобалита.

Прочность предварительно обожженного жаростойкого бетона в интервале температур 20–800°C несколько возрастает, затем падает более резко, чем у обжигового огнеупора (см. рис., кривые 1 и 3), а при 1350°C она близка к значению прочности

обжигового огнеупора и существенно превышает прочность жаростойкого бетона после сушки (см. рис., кривая 2). Это свидетельствует о том, что при первом нагреве до высоких температур в исследуемом бетоне (предварительно необожженном) происходит уменьшение содержания стеклофазы за счет перехода части аморфного кремнезема в тридимит и кристобалит. Этим можно объяснить более высокую прочность предварительно обожженного бетона, испытанного при температуре 20°C по сравнению с бетоном после сушки без предварительного обжига.

Термомеханическим показателем, который остается до сегодняшнего дня одним из основных критериев для определения максимальной температуры применения, как огнеупоров, так и жаростойких бетонов (класс бетона), является деформация под нагрузкой при высоких температурах. Поскольку большинство огнеупорных материалов в конструкциях тепловых агрегатов работают под относительно небольшой нагрузкой, не превышающей 0,2 МПа, для образцов жаростойкого бетона при испытаниях принимается такая нагрузка.

Известно, что у шамотных огнеупорных материалов при повышении температуры непрерывно увеличивается количество жидкой фазы и ее вязкость вследствие растворения в ней кремнезема и глинозема. Поэтому температурный интервал их деформации значительно выше 200°C и имеет плавный характер. Образцы в большинстве случаев не разрушаются и приобретают бочковидную форму.

Существенное влияние на температуру деформации под нагрузкой 0,2 МПа образцов из исследуемого жаростойкого бетона оказывает количество вяжущего в бетоне. Рациональное содержание композиционного вяжущего в жаростойком бетоне находится в пределах 20–30%. С увеличением содержания вяжущего более 30% снижается как температура начала деформации, так и температурный интервал деформации. Последнее свидетельствует о том, что с ростом количества вяжущего растет в бетоне и содержание компонента с невысокой температурой плавления, которое приводит к увеличению количества жидкой фазы по границам зерен и способствует разрушению образца. А жаростойкий бетон, содержащий менее 20% вяжущего вещества, характеризовался несовершенством структуры и пониженной прочностью.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных нами комплексных теоретических и экспериментальных исследований выявлена высокая эффективность по термомеханическим показателям исследуемого жаростойкого бетона на безводных силикатах натрия по сравнению с аналогичными по составу штучными огнеупорами.

Список литературы

1. Жаростойкий бетон на основе композиций из природных и техногенных стекол / Ю.П. Горлов, А.П. Меркин, М.И. Зейфман, Б.Д. Тотурбиев.– М.: Стройиздат, 1986.– 144с.
2. Мантуров З.А. Выбор рациональных технологических параметров жаростойкого бетона на основе силикат-натриевых композиционных вяжущих / Инженерно-строительный журнал.– 2012.– №3(29).– С.63-68.
3. Новое в технологии жаростойких бетонов / под ред. К.Д. Некрасова. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1981. –110 с.
4. Тарасова А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе. – М.: Стройиздат, 1982.– 133 с.
5. Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. – М.: Стройиздат, 1988. –208с.

Рецензенты:

Муртазаев С-А.Ю., д.т.н., профессор, член-корреспондент АН ЧР, зав. кафедрой «Технология строительного производства» ФГБОУ ВПО «Грозненский государственный нефтяной технический университета им. акад. М.Д. Миллионщикова», г. Грозный;

Батаев Д.К-С., д.т.н., профессор, директор Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, г. Грозный.