УДК 666.97: 666.762.11/15

В.В. ПРИМАЧЕНКО, докт. техн. наук,
В.В. МАРТЫНЕНКО, канд. техн. наук,
Л.А. БАБКИНА, канд. техн. наук, ***И.В. ХОНЧИК***, канд. техн. наук,
М.А. БЕРЕЖНОЙ, ***Л.Н. НИКУЛИНА***, ***В.Л. ЗИНЧЕНКО***,
(ОАО “УкрНИО им. А.С. Бережного”, г. Харьков)
А.В. УШЕРОВ-МАРШАК, докт. техн. наук,
В.П. СОПОВ, канд. техн. наук (Харьковский Государственный технический университет строительства и архитектуры, г. Харьков)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ МОНО - И ДИАЛЮМИНАТНОГО СОСТАВОВ НА СВОЙСТВА НИЗКОЦЕМЕНТНОГО ГЛИНОЗЕМОШПИНЕЛЬНОГО БЕТОНА

Виконані порівняльні дослідження впливу високоглиноземистих цементів моно - та діалюмінатного складу на властивості низькоцементного глиноземошпінельного бетону. Враховуючи аналіз процесів вологовідділення з бетонів, а також газопроникність, термокінетичні характеристики (швидкості тепловідділення та теплоти гідратації), міцність зразків, для виробництва низькоцементного глиноземошпінельного бетону доцільніше використовувати моноалюмінаткальцієві цементи.

The compared researches of the influence of high alumina mono - and dialuminate cements on the properties of low cement alumina spinel castable were carried out. Taking into consideration analysis of moisture separation from castables, gas permeability, thermokinetic behavior (heat generation rate and hydration heat), strength of samples, it is determined, that using monoaluminate cements is more expedient for production of low cement alumina spinel castable. Bibliography: 12 titles.

Введение. В последние годы для футеровки металлургических агрегатов ответственного назначения, например, сталеразливочных ковшей, применяются бетоны с низким содержанием цемента [1 – 7].

Известно [8, 9], что в качестве гидравлически твердеющего вяжущего импортных низкоцементных бетонов “Ultracast 711 SR” фирмы “Calderys”, “Spinflow AFS 822” фирмы “Vesuvius” и др. используется моноалюминаткальциевый цемент с содержанием моноалюмината кальция (CA) – 70 ÷ 75%.

В ОАО “УкрНИИО имени А.С. Бережного” разработан состав и освоено производство низкоцементного глиноземошпинельного бетона, состоящего из электроплавленого корунда, алюмомагнезиальной шпинели, глинозема,

реактивной шпинели СТС-55, высокоглиноземистого цемента, диспергирующей добавки и органического полипропиленового волокна. Технология изготовления низкоцементного глиноземошпинельного бетона, разработанного в ОАО “УкрНИИО имени А.С. Бережного”, в качестве гидравлически твердеющего вяжущего также предусматривает использование моноалюминаткальциевого цемента марки СА-270 (фирма “Almatis”) [10].

Хотя для производства низкоцементных бетонных смесей применяются моноалюминаткальциевые цементы, многими фирмами выпускаются также диалюминаткальциевые цементы.

Однако, сопоставительные исследования свойств низкоцементных бетонов, содержащих моно- и диалюминаткальциевые цементы различных изготовителей (ВГЦ-73 производства ОАО “УкрНИИО имени А.С. Бережного”, СА-270 – фирмы “Almatis”, Secar-71 и Secar Plenium фирмы “Calderys”), не проводились.

В связи с вышеизложенным представляло интерес проведение исследований влияния вида высокоглиноземистого цемента (моно- и диалюминаткальциевого состава) на свойства низкоцементного глиноземошпинельного бетона.

Экспериментальная часть. Для проведения исследований в лабораторных условиях ОАО “УкрНИИО имени А.С. Бережного” были изготовлены образцы из низкоцементных глиноземошпинельных бетонов. Использовали следующие сырьевые материалы: электроплавленый корунд, алюмомагнезиальную шпинель, глинозем, реактивную шпинель СТС-55, диспергирующие добавки, органическое полипропиленовое волокно, высокоглиноземистый цемент: диалюминатный – производства ОАО “УкрНИИО им. А.С. Бережного” – ВГЦ-73 и Secar Plenium фирмы “Calderys”; моноалюминатный – производства фирмы “Almatis” – СА-270 и Secar-71 фирмы “Calderys”.

Содержание основных фаз в цементах, используемых при проведении исследований, представлено в табл. 1.

Бетонные смеси для исследований получали смешением указанных материалов, взятых в заданных соотношениях, в лабораторной мешалке планетарного типа конструкции ОАО “УкрНИИО имени А.С. Бережного” (со сферическим дном и пикообразной лопастью). Для затворения использовали водопроводную воду в количестве, обеспечивающем получение необходимой консистенции бетона.

Таблица 1

Содержание основных фаз в цементах, используемых при проведении исследований

Вид цемента	Содержание основных фаз, %	
	CA	CA_2
ВГЦ-73	5 ÷ 7	85 ÷ 90
Secar Plenium	~5 ÷ 10	~50 ÷ 55
CA-270	~ 70 ÷ 75	~ 5 ÷ 7
Secar 71	~ 65 ÷ 70	~ 10 ÷ 15

Лабораторные образцы (кубы с ребром 40 мм) изготавливали методом вибролитья в разборные металлические формы при вибрации в течение 30 сек с амплитудой 0,5 мм и частотой 50 Гц. Образцы выдерживали на воздухе в течение 3-х суток, а затем термообрабатывали при различных температурах: 110 °С (2 ч), 1000 °С (5 ч), 1450 °С (5 ч).

Вещественный состав бетонов представлен в табл. 2.

Определение свойств исследуемых бетонов осуществляли согласно Стандартам Украины. Предел прочности при сжатии определяли в соответствии с ГОСТ 4071.1-94. открытую пористость и кажущуюся плотность – по ГОСТ 2409-95; изменение линейных размеров (усадка или рост) образцов – путем замера до и после термообработки.

Таблица 2

Вещественный состав исследуемых бетонов (мас. %)

№ п/п	Наименование компонентов шихты	Номер состава			
		1	2	3	4
1.	Зернистый заполнитель:				
	- электроплавленый корунд	+	+	+	+
	- алюмомагнезиальная шпинель	+	+	+	+
2.	Тонкодисперсная составляющая:				
	- глинозем	+	+	+	+
	- реактивная шпинель СТС-55	+	+	+	+
3.	Цемент ВГЦ-73	5,0	–	–	–
4.	Цемент CA-270	–	5,0	–	–
5.	Цемент Secar 71	–	–	5,0	–
6.	Цемент Secar Plenium	–	–	–	5,0
7.	Диспергирующие добавки (сверх 100%)	+	+	+	+
8.	Органическое полипропиленовое волокно (сверх 100%)	+	+	+	+

Влагоотделение из бетона определяли по потерям веса в процессе термообработки на образцах – цилиндрах размером 36 х 50 мм. Образцы выдерживали в эксикаторе в течение 24 часов, а затем помещали в муфельную печь. Нагрев образцов осуществляли до температуры 500 °С со скоростью 100 °С/час. Потерю веса первый раз фиксировали после 100°С, а затем – через каждые 50 °С.

Коэффициент газопроницаемости определяли по ГОСТ 11573-98 на образцах, изготовленных из бетонных смесей, после твердения в воздушных условиях в течение 3 суток и термообработки при 200 и 300 °С с выдержкой в течение 2-х часов.

Известно [11], что прочность и огнеупорность огнеупорных бетонов во многом зависят от протекания ранней стадии гидратации входящих в их состав алюминаткальциевых цементов. Интенсивность же процессов гидратации в дисперсных системах, а также их продолжительность на различных стадиях достаточно полно отражаются тепловыми эффектами реакции гидратации вяжущих веществ: скоростью тепловыделения (dQ/dτ) и теплотой гидратации (Q) – рис. 1.

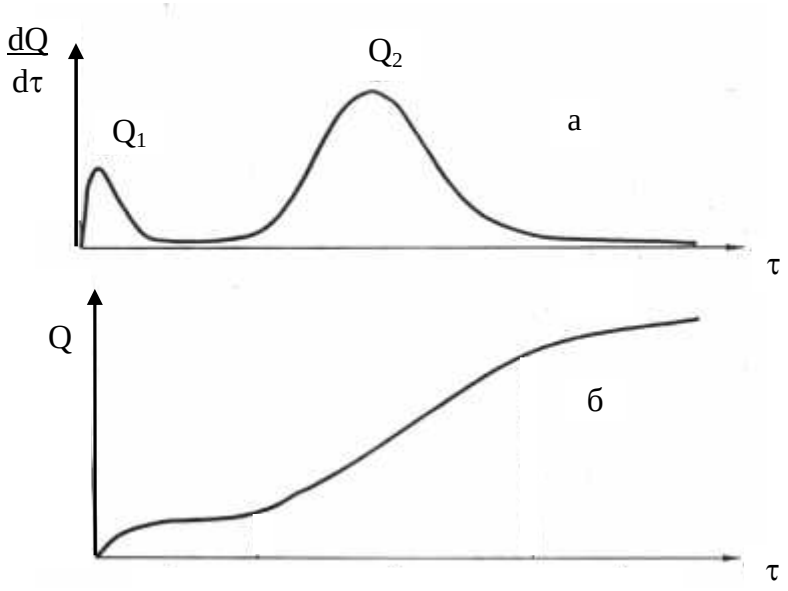


Рис. 1. Термокинетические зависимости гидратации:
а – скорость тепловыделения; б – теплота гидратации цементов

Скорость тепловыделения (dQ/dτ) = f (τ) и теплоту гидратации Q = f (τ) матричной части низкоцементных глиноземошпинельных бетонов определяли с использованием метода дифференциальной микрокалориметрии на дифференциальном микрокалориметре конструкции Харьковского государственного технического университета строительства и архитектуры. Опреде-

ление выполняли только для матричной части бетонов (т.е. без учета крупнозернистого заполнителя) было обусловлено разрешающей способностью использованного для данных исследований прибора.

Состав матричной части исследуемых бетонов представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав матричной части низкоцементных глиноземошпинельных бетонов

Наименование компонентов матричной части смеси	Количество, %
Вибромолотый глинозем	54
Реактивная шпинель марки СТС-55	21
Цементы различных видов	21
Диспергирующие добавки	4

Изучение тепловыделения при гидратации осуществляли при температуре 30 °С в течение 1 суток. Соотношение воды и твердых компонентов матричной части бетонов составляло 0,5.

Результаты и их обсуждение. Свойства образцов, изготовленных из исследуемых низкоцементных бетонов, после термообработки при 1450 °С (5 ч), представлены в табл. 4.

Таблица 4

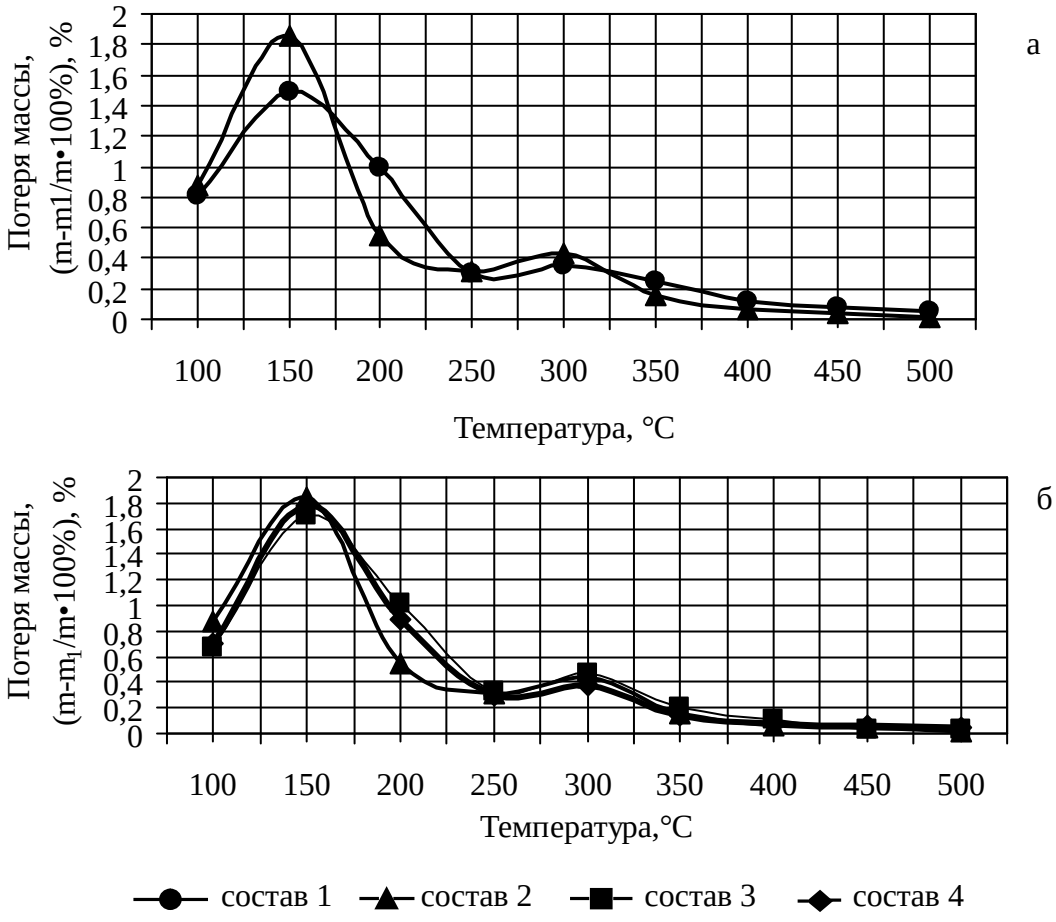
Свойства образцов из исследуемых бетонов после термообработки при 1450 °С (5 ч)

Наименование свойств	Показатели свойств образцов			
	1	2	3	4
Предел прочности при сжатии, МПа	122,0	122,0	130,0	110,0
Открытая пористость, %	19,0	19,0	19,1	20,0
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,07	3,06	3,06	3,03
Изменение линейных размеров, %	+ 0,17	+ 0,1	+ 0,24	+ 0,22

Как видно из табл. 4, предел прочности при сжатии образцов из бетонов опытных составов 1, 2, 3 после термообработки при 1450 °С (5 ч) является практически одинаковым и составляет 120 ÷ 130 МПа. Для образцов из опытного бетона состава 4 предел прочности при сжатии ниже ~ на 20 % – 110 МПа.

Открытая пористость и кажущаяся плотность при этом для образцов из бетонов составов 1, 2, 3 составляет 19,0 % и 3,06 ÷ 3,07 г/см^3, а для образцов из бетона состава 4 – 20,0 % и 3,03 г/см^3, соответственно.

Графики влагоотделения из исследуемых бетонов представлены на рис. 2 а и б.



состав 1 – с ВГЦ-73; состав 2 – с СА-270; состав 3 – с Secar 71;
состав 4 – с Secar Plenium.

Рис. 2. Графики влагоотделения из исследованных бетонов:
а – состав 1 и состав 2; б – состав 2, состав 3 и состав 4.

Сравнительный анализ графиков влагоотделения из низкоцементных глиноземошпинельных бетонов, содержащих добавку различных цементов, показал, что в интервале температур от 100 до 150 °С наиболее интенсивное влагоотделение наблюдается для бетона состава 2, содержащего цемент СА-270. Достаточно близкими по влагоотделению к бетону состава 2 является бетон с добавкой цементов Secar 71 (состав 3) и Secar Plenium (состав 4).

Менее интенсивно в указанном интервале температур происходит влагоотделение из бетона состава 1 с добавкой цемента ВГЦ-73.

Установленные значения коэффициентов газопроницаемости образцов из бетонов после твердения на воздухе и термообработки приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, образцы из низкоцементного глиноземошпинельного бетона состава 1 с цементом ВГЦ-73 до и после термообработки имеют самый низкий коэффициент газопроницаемости (0,004 мкм^2 – до термообработки; 0,019 мкм^2 – после термообработки при 200°С с выдержкой 2 ч). Это согласно [12], связано с тем, что в случае использования в качестве гидравлически твердеющего вяжущего диалюминаткальциевого цемента ВГЦ-73 процесс гидратации проходит более медленно с образованием значительного количества геля гидрата глинозема. При этом, продукты гидролиза в виде тонкодисперсной массы обволакивают частицы материала, препятствуя при этом процессу гидратации и образованию кристаллизационных контактов. Кроме того, гель гидрата глинозема, имея значительную удельную поверхность, уплотняет структуру, уменьшая газопроницаемость.

Таблица 5

Значение коэффициентов газопроницаемости образцов из бетонов

Условия твердения и термообработки	Коэффициент газопроницаемости, мкм^2			
	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4
	Бетон с цементом ВГЦ-73	Бетон с цементом СА-270	Бетон с цементом Secar 71	Бетон с цементом Secar Plenium
3-е суток воздушно-сухого твердения	0,004	0,013	0,010	0,010
200 °С (2 ч)	0,019	0,032	0,024	0,025
300 °С (2 ч)	0,020	0,033	0,025	0,025

Наиболее высокие значения коэффициента газопроницаемости до и после термообработки имеют образцы из бетона состава 2 с цементом СА-270 (0,013 и 0,032 мкм^2, соответственно). Значения коэффициента газопроницаемости образцов из бетонов состава 3 с цементом Secar 71 и состава 4 с цементом Secar Plenium были несколько ниже, чем у образцов из бетона состава 2, но значительно выше, чем у образцов из бетона состава 1 с цементом ВГЦ-73.

При этом, после термообработки выше 200 °С значения коэффициента газопроницаемости для образцов из бетонов всех исследованных составов

практически не меняются, что связано с полным выгоранием органического полипропиленового волокна при 200 °С.

Значения максимумов скорости тепловыделения и теплоты гидратации матричной части низкоцементных глиноземошпинельных бетонов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Термокинетические матричной части низкоцементных глиноземошпинельных бетонов

Номер состава	Величина максимумов скорости тепловыделения, $dQ/d\tau=f(\tau)$, Вт/кг		Теплота гидратации за 24 ч, Q, кДж/кг
	Q_1	Q_2	
1	5,98	1,66	68,1
2	4,97	5,62	109,9
3	4,68	3,76	105,0
4	4,87	1,88	72,5

Судя по скорости тепловыделения и теплоте гидратации, близкими являются составы 2 и 3, содержащие моноалюминатный цемент: СА-270 и Secar 71 (70 ÷ 75 % СА).

Наиболее низкие значения скорости тепловыделения и теплоты гидратации характерны для составов с цементами ВГЦ-73 и Secar Plenium, содержащими диалюминат (CA_2) в количестве 85 ÷ 90 % и 50 ÷ 55 %, соответственно.

В результате калориметрических исследований установлено, что теплота гидратации определяется фазовым составом цемента, входящего в матричную часть низкоцементных глиноземошпинельных бетонных смесей, и ее значения являются более высокими для моноалюминаткальциевых цементов.

С учетом анализа процессов влагоотделения из бетонов, газопроницаемости, скорости тепловыделения, теплоты гидратации и прочности образцов, в качестве гидравлически твердеющего вяжущего низкоцементной глиноземошпинельной бетонной смеси целесообразно использовать цементы моноалюминатного состава.

Заключение. Выполнены сопоставительные исследования влияния высокоглиноземистых цементов моно- и диалюминатного составов на свойства низкоцементного глиноземошпинельного бетона.

С учетом анализа процессов влагоотделения из бетонов, газопроницае-

мости, термокинетических характеристик (скорости тепловыделения и теплоты гидратации), прочности образцов, для производства низкоцементного глиноземошпинельного бетона целесообразнее использовать моноалюминаткальциевые цементы.

Список литературы: **1**. *Очагова И.Г*. Тенденция развития мировой огнеупорной промышленности // Новые огнеупоры. – 2004. – № 4. – С. 11 – 12. **2**. *Семлер Х.Е.* Основные задачи, стоящие перед огнеупорной промышленностью (реферат) // Новые огнеупоры. – 2004. – № 12. – С. 84 – 88. **3**. *Кутаков А.В., Кузнецов А.В., Рецлер Я*. Выбор огнеупоров для обеспечения высокоинтенсивной технологии производства электростали // Металлург. – 1999. – № 2. – С. 26 – 28. **4**. Материалы и оборудование для футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ / *С.Г. Сенников, С.Н. Фокин, М.А. Мальков* и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 7. – С. 43 – 49. **5**. *Очагова И.Г.* Мировая практика производства и применения огнеупоров в сталеплавильном производстве // Новые огнеупоры. – 2002. – № 4. –С. 117 – 119. **6**. *Полонский М.Г.* Применение глиноземошпинельных и глиноземомагнезиальных бетонов в футеровках сталеразливочных ковшей // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 3. – С. 33 – 38. **7**. *Очагова И.Г.* Современная футеровка ковшей для разливки и внепечной обработки стали за рубежом // Новые огнеупоры. – 2005. – № 2. – С. 56 – 57. **8**. Опыт применения отечественных низкоцементных бетонов для футеровки ковшей / *В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, Л.А. Бабкина, Г.И. Касьян, А.Я. Минц.* // Сталь. – 2002. – № 2. – С. 19 – 20. **9**. Повышение надежности службы комбинированной футеровки сталеразливочных ковшей / *Б.П.Крикунов, В.М. Замуруев, Д.В Колесников, В.А. Романов* // Новые огнеупоры. – 2005. – № 9. – С. 3 – 6. **10**. Зависимость свойств глиноземошпинельной низкоцементной бетонной смеси от вида шпинельсодержащего глинозема / *В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, Л.А. Бабкина и др*. // Сб. научн. трудов ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного». – Харьков: Каравелла, 2006. – № 106. – С. 56 – 62. **11**. Ранние стадии гидратации огнеупорных глиноземистых цементов / *А.В. Ушеров-Маршак, Л.А. Першина, В.П. Сопов и др.* // Цемент. – 2005. – № 11 – 12. – С. 65 – 66. **12**. Влагоотделение при сушке низкоцементных высокоглиноземистых бетонов, изготовленных с использованием моно- и диалюминаткальциевого цемента / *В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, Л.А. Бабкина и др.* // Сб. научн. трудов ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного». – Харьков: Каравелла, 2003. – № 103. – С. 62 – 66.

Поступила в редколлегию 15.09.07