

УДК 666.974.2

Т. П. КИЦЕНКО

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## ВЛИЯНИЕ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ОКСИДОВ НА ОГНЕУПОРНОСТЬ И ПОКАЗАТЕЛИ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ ПОД НАГРУЗКОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЖИДКОСТЕКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Приведены результаты исследований влияния содержания оксидов-плавней на огнеупорность и температуру деформации под нагрузкой алюмосиликатных огнеупорных вяжущих на основе жидкого стекла с различным содержанием глинозема. Установлено, что с повышением содержания  $Al_2O_3$  зависимость огнеупорности и температуры деформации под нагрузкой от количества  $Na_2O$  уменьшается. Введение  $Na_2O$  в количестве 2 % практически не снижает огневые свойства составов с 90–95 %  $Al_2O_3$ .

**алюмосиликатные огнеупорные вяжущие, жидкое стекло, огнеупорность, температура деформации под нагрузкой**

Алюмосиликатные материалы – преобладающий вид огнеупоров. Их доля в общем объеме производства в различных странах колеблется от 40 до 70 % [1–3].

Роль вяжущего в огнеупорных бетонах сводится к обеспечению прочностных свойств, необходимых для транспортирования, монтажа и первого разогрева после твердения и сушки. Вяжущее в огнеупорных бетонах содержит, как правило, инородные по отношению к заполнителю оксиды, которые образуют с ними легкоплавкие эвтектики и снижают термомеханические свойства бетона по сравнению со свойствами заполнителей. Поэтому одним из основных направлений современной технологии огнеупорных бетонов является разработка низко- и сверхнизкоцементных бетонов [1, 4, 5].

В качестве вяжущего для алюмосиликатных огнеупорных бетонов в США, Западной Европе, Японии используют в основном высокоглиноземистые цементы, которые характеризуются сверхтонким помолом, содержат 80–92 %  $Al_2O_3$  и 8–20 %  $CaO$ , вследствие чего отличаются высокой дороговизной.

В 60–70-е годы XX столетия благодаря научным исследованиям К. Д. Некрасова, А. П. Тарасовой и др. [6, 7] широкую известность и применение получили жаростойкие бетоны на основе натриевого жидкого стекла. Обусловлено это высокими жаростойкими свойствами и тем, что доля стоимости жидкого стекла в себестоимости жаростойких бетонов по сравнению с другими вяжущими одна из самых низких [6]. Кроме того, достоинствами бетона на жидком стекле являются быстрое твердение, высокие адгезионные свойства, химическая и термическая стойкость. Для них характерна незначительная потеря прочности после дегидратации по сравнению, например, с бетоном на традиционных гидравлических вяжущих – портландском и глиноземистом цементах [6]. Недостатком жидкостекловых бетонов является то, что отвердители жидкого стекла (кремнефторид натрия, металлургические шлаки) содержат 0,5–5,0 % плавней.

В Донбасской национальной академии строительства и архитектуры разработаны жидкостекловые вяжущие композиции с отвердителями, не являющимися плавнями по отношению к алюмосиликатным наполнителям и заполнителям. Термомеханические свойства алюмосиликатных материалов напрямую зависят как от содержания плавней, так и определяющего оксида –  $Al_2O_3$ .

Цель исследований – определить влияние содержания оксида-плавня ( $Na_2O$ ) на огнеупорность и температуру деформации под нагрузкой алюмосиликатных вяжущих композиций на основе жидкого стекла с различным содержанием глинозема.

Для изготовления вяжущих композиций использовались тонкомолотый шамот марки ШКН-2 (ТУУ 322-7-00190503-083-97); шамотно-каолиновая пыль с электрофильтров вращающихся печей Владимирского огнеупорного завода (Донецкая обл.), полученная при обжиге обжига шамота

марки ШКВ-1 (ТУУ 322-7-00190503-083-97); муллито-корундовый шамот Часовоярского огнеупорного комбината из брикетов для получения изделий по ТУ 14-8-555-87. Материалы размалывались до тонкости помола, соответствующей проходу через сито 0,08 мм 90–95 %.

Для затворения вяжущих смесей использовали стекло натриевого жидкое (ГОСТ 13078-81) с силикатным модулем  $M_s = \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2,9$ . Изменение силикатного модуля жидкого стекла осуществляли с учетом данных [8] добавлением соответствующего количества раствора гидроксида натрия (ГОСТ 2263-79\*).

Огневые свойства вяжущих испытывали по стандартным методикам.

На температуру падения пироскопа при определении огнеупорности, температуру и скорость деформации образцов под нагрузкой существенное влияние оказывает вязкость образовавшегося расплава [9]. При малом количестве и большой вязкости расплава огнеупорность может даже превышать температуру плавления материала [10]. Кроме того, на показатели температуры деформации под нагрузкой существенное влияние оказывает также структура и количество кристаллической фазы. По мере роста ее содержания между отдельными кристаллами возникают связи, способствующие повышению температуры размягчения материала [9].

В обычном шамоте небольшое количество муллитовой кристаллической фазы составляет 40–60 %. Такое же количество стекла (расплава) и зачаточное состояние кристаллов муллита [9] приводит к разобщенности кристаллических образований. Постепенное размягчение прослоек аморфного вещества, разделяющих кристаллические образования, и определяет ту или иную степень деформации шамота при нагреве.

Средняя плотность алюмосиликатных бетонов на прокаленное вещество колеблется от 1 950–2 050 кг/м<sup>3</sup> при использовании рядовых шамотных заполнителей и наполнителей, до 2 850–3 050 кг/м<sup>3</sup> для аналогичных корундовых материалов. При использовании, например, одномодульного жидкого стекла плотностью 1,3 г/см<sup>3</sup> и концентрацией около 25 % [6] ввод в бетон Na<sub>2</sub>O составит 0,95–1,80 %. При расходе вяжущего и микронаполнителей, включая и тонкозернистую часть мелкого заполнителя (подраздел 1.3), в пределах 500–800 кг/м<sup>3</sup> бетона содержание щелочного оксида в связке увеличится до 2,5–6,0 %. Поэтому для определения влияния определяющих оксидов на огневые свойства алюмосиликатов были приняты композиции, расчетный состав которых приведен в табл. 1.

**Таблица 1** – Расчетное содержание определяющих оксидов и оксидов-плавней в исследованных алюмосиликатных композициях

К-во Na <sub>2</sub> O, %	Количество плавней сырья (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + RO + R <sub>2</sub> O) для композиций с содержанием Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %							
	30	40	50	60	70	80	90	95
0	1,73	1,96	1,58	1,28	1,03	0,79	0,54	0,42
2	1,65	1,72	1,51	1,23	0,98	0,73	0,49	0,36
4	1,61	1,67	1,42	1,21	0,93	0,68	0,44	0,31
6	1,60	1,61	1,36	1,11	0,87	0,62	0,37	–

Результаты исследований, приведенные в табл. 2, показывают, что введение 2 % щелочного оксида практически не сказывается на снижении огнеупорности. При содержании 3–50 % глинозема огнеупорность алюмосиликатных композиций снижается на 10–15 °С или 5,0–7,5 °С на один процент щелочного оксида.

**Таблица 2** – Зависимость огнеупорности алюмосиликатных композиций от содержания определяющих оксидов

К-во Na <sub>2</sub> O, %	Огнеупорность, °С, при содержании Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %							
	30	40	50	60	70	80	90	95
0	1 715	1 770	1 820	1 850	1 870	1 880	1 960	2 000
2	1 700	1 760	1 810	1 845	1 850	1 875	1 960	2 000
4	1 660	1 720	1 770	1 790	1 845	1 870	1 950	1 995
6	1 610	1 680	1 710	1 780	1 825	1 860	1 945	–

При дальнейшем увеличении введенного Na<sub>2</sub>O до 4 и 6 % снижение огнеупорности возрастает тем больше, чем больше вводится щелочи. По сравнению с исходными сырьевыми смесями при введении 4 и 6 % Na<sub>2</sub>O огнеупорность падает соответственно на 50–55 и 85–105 °С. В указанном интервале содержания глинозема, с увеличением его количества, происходит практически прямопропорциональный

рост огнеупорности композиций, а влияние количества щелочи на снижение огнеупорности сокращается незначительно.

При переходе к композициям с 60–80 % глинозема рост огнеупорности и ее зависимость от содержания щелочного плавня заметно сокращаются. Введение плавня в количестве до 2, 4 и 6 % снижает огнеупорность соответственно на 2,5; 2,5–10,0 и 3,3–12,0 °С на каждый процент  $\text{Na}_2\text{O}$ . Это снижение тем меньше, чем выше содержание глинозема. Тенденция к выравниванию огнеупорности и уменьшению влияния содержания щелочного плавня на огнеупорность корундовых составов еще более усиливается. Введение 2 %  $\text{Na}_2\text{O}$  в композиции с 90–95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не изменяет их огнеупорность. Увеличение содержания плавня до 6 % снижает огнеупорность всего на 5–15 °С.

Результаты исследования влияния определяющих оксидов на температуру начала и 40%-ной деформации, приведенные в табл. 3 и 4, показывают, что эти показатели согласуются с данными по огнеупорности только при введении до 2 % щелочного оксида.

**Таблица 3** – Зависимость температуры начала деформации от содержания определяющих оксидов

К-во $\text{Na}_2\text{O}$ , %	Температура начала деформации, °С, при содержании $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %							
	30	40	50	60	70	80	90	95
0	1 460	1 490	1 530	1 560	1 610	1 620	1 675	1 720
2	1 370	1 405	1 500	1 550	1 600	1 550	1 650	1 700
4	1 360	1 300	1 360	1 440	1 230	1 450	1 465	1 640
6	1 160	1 250	1 260	1 350	1 160	1 350	1 370	–

**Таблица 4** – Зависимость температуры 40%-ной деформации от содержания определяющих оксидов

К-во $\text{Na}_2\text{O}$ , %	Температура 40%-ной деформации, °С, при содержании $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %							
	30	40	50	60	70	80	90	95
0	1 500	1 600	1 680	1 760	1 820	1 850	1 900	1 920
2	1 450	1 530	1 620	1 750	1 770	1 820	1 860	1 870
4	1 400	1 420	1 510	1 700	1 550	1 730	1 760	1 800
6	1 250	1 330	1 390	1 575	1 450	1 650	1 700	–

При этом с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  флюсующее воздействие  $\text{Na}_2\text{O}$  ослабевает. Так, если для композиций с 30 и 40 % глинозема введение 2 %  $\text{Na}_2\text{O}$  влечет снижение температуры начала деформации соответственно на 90 и 85 °С, то в составах с 60 и 70 % глинозема – на 10 °С. Исключение составляют композиции, переходящие из поля кристаллизации муллита в поле кристаллизации корунда. Этот переход, как известно, сопровождается полным переводом кремнезема в расплав и существенным увеличением содержания последнего в результате нагрева до температур выше эвтектических точек. К таким переходным относятся составы, содержащие: 2 %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4–6 %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Переход к этим составам от композиций, содержащих 60–70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сопровождается существенным снижением прироста огнеупорности и падением показателей температуры деформации под нагрузкой по сравнению с предыдущими и последующими составами.

Характер влияния содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на температуру 40%-ной деформации примерно аналогичен, хотя абсолютные величины снижения температуры с увеличением содержания щелочи заметно понижаются.

Таким образом, установлено, что введение до 2 % щелочного оксида снижает огневые свойства алюмосиликатных композиций незначительно. При дальнейшем увеличении введенного  $\text{Na}_2\text{O}$  до 4 и 6 % снижение этих свойств для композиций с 30–50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  возрастает тем больше, чем больше вводится щелочи. С повышением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зависимость огнеупорности и температуры деформации под нагрузкой от количества  $\text{Na}_2\text{O}$  уменьшается. Введение  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 2 % практически не снижает огневые свойства составов с 90–95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельрод, Л. М. Огнеупорные бетоны нового поколения в производстве чугуна и стали [Текст] / Л. М. Аксельрод // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 8. – С. 35–41.
2. Кононов, В. А. Производство огнеупорных материалов в России и перспективы его развития. Часть I. Структура и сырьевая база огнеупорных предприятий [Текст] / В. А. Кононов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 12. – С. 30–41.

3. Совершенствование ассортимента огнеупоров [Текст] / Д. И. Гавриш, А. К. Карлит, Г. А. Гильштейн и др. // Огнеупоры. – 1977. – № 11. – С. 2–7.
4. Пивинский, Ю. Е. Новые огнеупорные бетоны [Текст] / Ю. Е. Пивинский. – Белгород : БелГТАСМ, 1996. – 148 с.
5. Пивинский, Ю. Е. Новые огнеупорные бетоны и вяжущие системы – основополагающее направление в разработке, производстве и применении огнеупоров в XXI веке. Часть I. Тенденции развития, вяжущие системы [Текст] / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 2. – С. 4–13.
6. Некрасов, К. Д. Жаростойкие бетоны на жидком стекле с различными добавками [Текст] / К. Д. Некрасов, А. П. Тарасова // Жаростойкие бетоны. – М. : Стройиздат, 1964. – С. 125–138.
7. Тарасова, А. П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе [Текст] / А. П. Тарасова. – М. : Стройиздат, 1982. – 132 с.
8. Григорьев, П. Н. Растворимое стекло [Текст] / П. Н. Григорьев, В. И. Матвеев. – М. : Промстройиздат, 1987. – 96 с.
9. Полубояринов, Д. Н. Влияние некоторых плавней на температуру деформации под нагрузкой при высоких температурах алюмосиликатных огнеупорных материалов [Текст] / Д. Н. Полубояринов, Г. П. Калига // Огнеупоры. – 1952. – № 12. – С. 543–551.
10. Будников, П. П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках [Текст] / П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин. – М. : Металлургиздат, 1971. – 192 с.

Получено 08.01.2014

Т. П. КИЩЕНКО

**ВПЛИВ ВИЗНАЧАЛЬНИХ ОКСИДІВ НА ВОГNETРИВКІСТЬ І ПОКАЗНИКИ  
ТЕМПЕРАТУРИ ДЕФОРМАЦІЇ ПІД НАВАНТАЖЕННЯМ  
АЛЮМОСИЛІКАТНИХ РІДКОСКЛЯНИХ В'ЯЖУЧИХ  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури**

Наведено результати досліджень впливу вмісту оксидів-плавнів на вогнетривкість і температуру деформації під навантаженням алюмосиликатних вогнетривких в'язучих на основі рідкого скла з різним вмістом глинозему. Встановлено, що зі збільшенням вмісту  $Al_2O_3$  залежність вогнетривкості і температури деформації під навантаженням від кількості  $Na_2O$  зменшується. Введення  $Na_2O$  у кількості 2 % практично не знижує вогневі властивості складів з 90–95 %  $Al_2O_3$ .

**алюмосиликатні вогнетривкі в'язучі, рідке скло, вогнетривкість, температура деформації під навантаженням**

TATYANA KITSENKO

**EFFECT OF DETERMINING OXIDE FIREPROOF AND OUTSIDE  
TEMPERATURE DEFORMATION UNDER LOAD ALUMINOSILICATE  
ZHIDKOSTEKOLNOM BINDING**

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Results on the effect of content-fluxing oxides on fire resistance and temperature deformation under load aluminosilicate refractory binders based on liquid glass with different alumina content. Found that with increasing  $Al_2O_3$  content and temperature dependence of the fire resistance of deformation under load decreases the amount of  $Na_2O$ . Introduction  $Na_2O$  in an amount of 2 % does not substantially reduce the fire properties of the compositions with 90–95 %  $Al_2O_3$ .

**aluminosilicate refractory binders, liquid glass, fire resistance, temperature deformation under load**

**Кищенко Тетяна Петрівна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'язучі та бетони.

**Кищенко Татьяна Петровна** – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

**Kitsenko Tatyana** – PhD (Eng.), Associate Professor, Technology of Building Constructs, Articles and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fire-resistant binders and concretes.