

*Канд. техн. наук Л. А. Бабкина, канд. техн. наук Л. Н. Солошенко,  
Э. Л. Карякина, Т. Г. Тишина, Л. М. Щербак  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Изучение влияния глиноземистых цементов разных производителей на свойства шамотной бетонной смеси и образцов из нее**

### **Введение**

В мировой практике одним из путей, обеспечивающих экономии материальных, трудовых и энергетических ресурсов при изготовлении огнеупоров, в том числе и огнеупорных бетонов, является использование менее дефицитных и более дешевых видов сырья [1; 2].

В соответствующих местах службы применяются шамотные огнеупорные бетоны, содержащие глиноземистый цемент, который, как известно, является более дешевым по сравнению с высокоглиноземистым цементом [3; 4].

В ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» также разработано и освоено изготовление высококачественной шамотной бетонной смеси с глиноземистым цементом марки Gorkal 40 польской фирмы «Gorkal Cement Sp. z. o. o.» [5].

Применение импортного глиноземистого цемента связано с отсутствием в Украине его производства. Однако известны и другие производители глиноземистого цемента, в частности, турецкая фирма «СІMSA СІMЕNТО SANAYІ VE TІCARET A.S.» [6]. Она изготавливает глиноземистый цемент марки Isidac 40 (он дешевле Gorkal 40), применение которого, по данным фирмы, обеспечивает высокую прочность бетона и быстрый ее набор.

В настоящей статье приведены результаты сопоставительных исследований влияния глиноземистых цементов марок Gorkal 40 и Isidac 40 на свойства шамотной бетонной смеси и образцов из нее.

### **Экспериментальная часть**

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: каолин кальцинированный фракционированный в виде шамота марки ШК-40 фракций 6—3 и менее

0,09 мм (фракция 170 меш) по ТУ У 14.2-00191916-001:2005 с изм. № 1, 2 производства ПАО «Ватутинский комбинат огнеупоров»; более дешевый шамот из боя шамотных огнеупоров фракций 3—1 и 1—0 мм; глиноземистый цемент марки Gorkal 40 фирмы «Gorkal Cement Sp. z. o. o.» (Польша) и более дешевый глиноземистый цемент марки Isidac 40 фирмы «CIMSA CEMENTO SANAYI VE TICARET A.S.» (Турция).

Химический состав шамотов и цементов, их огнеупорность и водопоглощение шамотов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав шамотов и цементов, их огнеупорность и водопоглощение шамотов

Наименование материала	Содержание оксидов на прокаленное вещество, мас. %							Водопоглощение, %	Огнеупорность, °С
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>		
Каолин кальцинированный фракционированный в виде шамота марки ШК-40	44,35	52,08	1,47	0,66	0,63	0,02	0,79	4,40	1760
Шамот из боя шамотных огнеупоров	40,06	55,53	1,84	0,71	0,95	0,19	0,72	6,40	1690
Глиноземистый цемент марки Gorkal 40	43,23	2,84	14,50	36,25	0,99	0,18	2,01	—	1310
Глиноземистый цемент марки Isidac 40	39,80	3,45	16,98	35,86	1,39	0,29	2,23	—	1280

Фазовый состав глиноземистых цементов по данным петрографических исследований приведен в табл. 2.

Как видно из табл. 1, содержание в цементе Gorkal 40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO является более высоким (43,23 и 36,25 % соответственно), чем в цементе Isidac 40 (39,80 и 35,86 %). В то же время содержание в цементе Gorkal 40 примесных оксидов SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O и TiO<sub>2</sub> является более низким по сравнению с цементом Isidac 40 (20,52 и 24,34 %).

По фазовому составу (табл. 2) цемент Gorkal 40 также является более чистым. В нем стеклофаза отсутствует, а в цементе Isidac 40 ее содержание составляет 4—6 %.

Таблица 2

**Фазовый состав глиноземистых цементах  
по данным петрографических исследований**

Наименование материала	Содержание фаз, об. %					Примечание
	моноалюминат кальция (СА)	ферриты и алюмоферриты кальция	силыкаты	рутил	стекло-видное вещество	
Глиноземистый цемент марки Gorkal 40	55—60	20—25	10—12	1—2	Нет	В пробе содержится ~ 5—10 % частиц менее 4 мкм, диагностировать которые с помощью оптического микроскопа не представляется возможным из-за их дисперсности
Глиноземистый цемент марки Isidac 40	55—60	25—35	Нет	Нет	4—6	В пробе отмечаются магнитные частицы в количестве ~ 7—10 %

Физико-механические свойства цементов приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Физико-механические свойства цементов**

Марка цемента	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Количество воды затворения для определения нормальной густоты теста, % *	Температура окружающего воздуха, °С	Сроки схватывания, ч—мин*		Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup> , после влажного твердения в течение 7 суток
				начало	конец	
Gorkal 40	2805	25,5	30	4—45	7—55	53,0
Isidac 40	2255	26,3	30	2—45	6—15	57,0

\* Определяли по ГОСТ 310.1—76.

Для изготовления бетонных смесей использовали каолин кальцинированный фракционированный в виде шамота марки ШК-40 как в качестве зернистой, так и тонкомолотой составляющих, а шамот из боя шамотных огнеупоров — только в качестве зернистой составляющей. Бетонные смеси для исследований получали смешением вышеуказанных материалов в лабораторной мешалке планетарного типа. Для затворения использовали водопроводную воду в количестве, обеспечивающем получение необходимой консистенции. Было приготовлено две шихты (табл. 4), отличающиеся между собой только видом глиноземистого

цемента: 1 — шихта с глиноземистым цементом марки Gorkal 40; 2 — шихта с глиноземистым цементом марки Isidas 40.

Вещественный состав исследуемых бетонов представлен в табл. 4.

Таблица 4

Вещественный состав бетонов

Компоненты шихты	Массовая доля, %, в шихте	
	1	2
Каолин кальцинированный фракционированный в виде шамота марки ШК-40: фракции 6—3 мм фракции менее 0,09 мм (170 меш)	18 9	18 9
Шамот из боя шамотных огнеупоров: фракции 3—1 мм фракции 1—0,0 мм	50 3	50 3
Глиноземистый цемент марки Gorkal 40	20	—
Глиноземистый цемент марки Isidas 40	—	20
Вода затворения (сверх 100 %)	11,0	11,0

Лабораторные образцы (кубы с ребром 40 мм) изготавливали методом вибролитья в разборные металлические формы при следующих параметрах: время вибрации — 30 с; амплитуда — 0,5 мм; частота — 50 Гц.

Образцы бетона после твердения во влажных условиях при температуре 18—20 °С в течение 7 суток сушили при температуре 110 °С (2 ч), а затем термообработывали при температуре 1350 °С в лабораторной муфельной печи с выдержкой при конечной температуре в течение 5 ч.

Для проведения исследований зависимости растекаемости при вибрации бетонов опытных составов от вида цемента использовали методику EN 1402-4:2003 (E) [7] определения консистенции бетонов для неформованных огнеупорных материалов.

Определение свойств образцов осуществляли согласно стандартам Украины по утвержденным методикам: предел прочности при сжатии — в соответствии с ГОСТ 4071.1—94 (ISO 10059-1-92); открытую пористость и кажущуюся плотность — по ГОСТ 2409—95; водопоглощение — по ГОСТ 18847—84, огнеупорность — по ГОСТ 4069—69, удельную поверхность — по ДСТУ Б В.2.7-188:2009, термостойкость по режиму 950 °С — вода — по ГОСТ 7875.2—94; теплопроводность

определяли методом стационарного теплового потока по ГОСТ 12170—85. Изменение линейных размеров (усадка или рост) образцов определяли путем их замера до и после термообработки.

Электронномикроскопический анализ был выполнен на электронном микроскопе ЭМВ-100АК с использованием методов сухого препарирования, суспензий и реплик (двухступенчатых, самооттененных, с извлечением).

Петрографические исследования выполняли на полированных шлифах в отраженном свете на универсальном микроскопе NU-2Е и в иммерсионных препаратах на оптическом микроскопе МИН-8 по методикам, разработанным и действующим в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

## Результаты и их обсуждение

Свойства бетонных смесей и растекаемость свежеприготовленных бетонов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства бетонных смесей и растекаемость свежеприготовленных бетонов

Наименование свойств	Показатели свойств для шихты	
	1	2
Химический состав, %, массовая доля на прокаленное вещество: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO	41,0 7,80	40,5 7,70
Огнеупорность, °С	1590	1550
Зерновой состав, % ,:		
остаток на сетке № 5	4,5	5,8
остаток на сетке № 2	22,6	24,4
остаток на сетке № 05	54,9	56,1
остаток на сетке № 009	67,6	70,0
проход через сетку № 009	32,4	30,0
Растекаемость свежеприготовленных бетонов, %	65	75

Анализ данных, приведенных в табл. 5, показывает, что по химическому и зерновому составу бетонные смеси являются аналогичными. Огнеупорность бетона с цементом Isidac 40 является более низкой (1550 °С), чем бетона с цементом Gorkal 40 (1590 °С). Это связано с тем, что огнеупорность цемента Isidac 40, как показано выше, является более низкой по сравнению с цементом Gorkal 40.

При одинаковом количестве воды затворения (11,0 мас. %) растекаемость бетона, содержащего глиноземистый цемент Isidac 40, является несколько более высокой по сравнению с бетоном, содержащим глиноземистый цемент Gorkal 40 (75 и 65 % соответственно). Это объясняется тем, что, как показали электронномикроскопические исследования, частицы цемента Isidac 40 как в сухом виде, так и в первые минуты после затворения его водой практически не образуют агрегатов (рис. 1 и 2) в отличие от цемента Gorkal 40, частицы которого как в сухом виде, так и особенно уже в первые минуты после затворения его водой агрегируются (рис. 3 и 4). Агрегация же частиц в водных суспензиях (коагуляционное структурообразование [8]) сопровождается, как известно, захватом внутрь агрегатов части свободной воды (эта вода становится связанной), что приводит к ухудшению текучести суспензий.

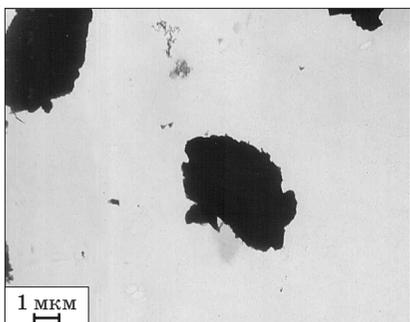


Рис. 1. Микроструктура исходных частиц цемента Isidac 40 в сухом виде

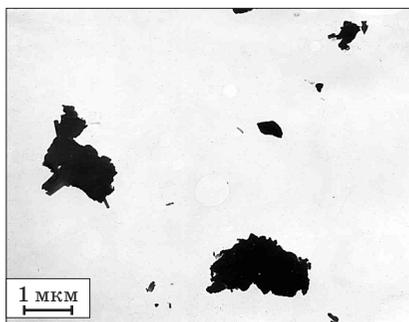


Рис 2. Микроструктура частиц цемента Isidac 40 в первые минуты после затворения его водой

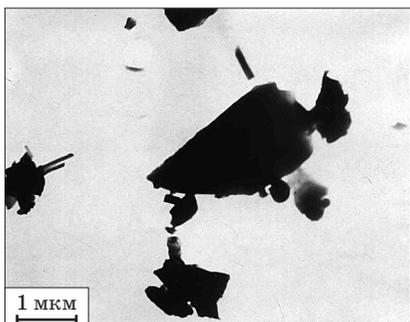


Рис 3. Микроструктура исходных частиц цемента Gorkal 40 в сухом виде

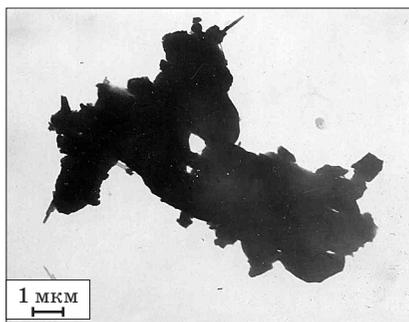


Рис 4. Микроструктура частиц цемента Gorkal 40 в первые минуты после затворения его водой

Свойства образцов из бетонов опытных составов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Свойства образцов

Наименование свойств	Показатели свойств для образцов из шихты	
	1	2
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup> , после суточного твердения на воздухе	10,5	19,0
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup> , после твердения в течение 7 суток и сушки при температуре 110 °С	30,0	35,0
Свойства образцов после термообработки при температуре 1350 °С:		
предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	37,0	40,0
открытая пористость, %	29,4	28,8
кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	1,93	1,96
изменения линейных размеров, %	+0,53	+0,61
Дополнительная усадка, %, при 1350 °С (2 ч)	0,69	0,53
Термостойкость, теплосмен, по режиму 950 °С — вода	8	8
Теплопроводность, Вт/(м·К), при средних температурах	1,05 / 510 °С 1,02 / 809 °С	0,908 / 500 °С 0,976 / 813 °С

Как видно из данных, приведенных в табл. 6, все физико-керамические свойства образцов как с цементом Gorkal 40, так и с цементом Isidac 40 (кроме предела прочности при сжатии после их суточного твердения) являются высокими и близкими между собою. Предел прочности при сжатии образцов из бетона, содержащего глиноземистый цемент марки Isidac 40, после суточного твердения выше, чем у образцов из бетона, содержащего глиноземистый цемент марки Gorkal 40 (19 и 10,5 Н/мм<sup>2</sup> соответственно). Это объясняется тем, что, как показано выше, цемент марки Isidac 40 имеет значительно более короткие сроки схватывания, чем цемент марки Gorkal 40, и, вследствие этого, в нем происходит более быстрый набор прочности в течение первых суток твердения. Однако после семи суток твердения и сушки при температуре 110 °С, а также после обжига образцов при 1350 °С их прочность, независимо от вида глиноземистого цемента, становится близкой и составляет 30—35 Н/мм<sup>2</sup> (для необожженных образцов) и 37—40 Н/мм<sup>2</sup> (для обожженных

образцов). Дополнительная усадка образцов с цементом Isidac 40 при температуре 1350 °С является более низкой, хотя и незначительно, чем с цементом Gorkal 40 (0,53 и 0,69 % соответственно).

Согласно данным проведенных петрографических исследований в обожженных образцах с обоими цементами наблюдается плотно спеченная структура, контакты «связка — заполнитель» плотные, нечеткие, практически неразличимые. Связующая масса — тонкокристаллическая, представлена в основном анортитом ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и в незначительном количестве (2—3 %) гематитом ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Анортит наблюдается в виде мелких (< 4 мкм) удлинённых плотно сросшихся кристаллов, образующих вокруг зерен шамота каемки шириной до 10—20 мкм. Гематит представлен также в виде мелких (< 4 мкм) зерен, которые как бы «вытесняются» за пределы анортитовой каемки. Кроме того, в образце с цементом Isidac 40 изредка наблюдаются зерна, образующие скелетные формы роста, характерные для шпинелидов, возможно, магнетита, так как отмечается наличие магнитных частиц, а сам образец несколько темнее, чем образец с цементом Gorkal 40. Полученные результаты петрографических исследований свидетельствуют об активном взаимодействии шамота с глиноземистым цементом при обжиге.

## Заключение

Выполнены сопоставительные исследования влияния глиноземистых цементов марок Gorkal 40 фирмы «Gorkal Cement Sp. z. o. o.» (Польша) и Isidac 40 фирмы «CIMSA CIMENTO SANAYI VE TICARET A.S.» (Турция) на свойства шамотной бетонной смеси и образцов из нее. Установлено, что применение быстротвердеющего глиноземистого цемента марки Isidac 40 в составе шамотного бетона, по сравнению с глиноземистым цементом марки Gorkal 40, обеспечивает (кроме некоторого повышения растекаемости бетона) существенное повышение прочности образцов после суточного твердения. После же семи суток твердения и сушки при 110 °С, а также после обжига образцов при 1350 °С их прочность и другие свойства являются высокими и близкими. Применение более дешевого глиноземистого цемента марки Isidac 40 позволяет снизить себестоимость изготовления шамотной бетонной смеси. Шамотная бетонная смесь, содержащая глиноземистый цемент марки Isidac 40, как и шамотная бетонная смесь, содержащая глиноземистый цемент марки Gorkal 40, учитывая огнеупорность смесей и дополнительную

усадку образцов из этих смесей при 1350 °С, рекомендуется для использования в качестве футеровочных материалов для тепловых агрегатов с температурой службы до 1350 °С.

### Библиографический список

1. Основные задачи, стоящие перед огнеупорной промышленностью (реферат статьи Semler Ch. E. Key issues for today's refractories industry // World refractory congress — 2004, Singapore, 27—29 June 2004. — 2004. — P. 1—10. Англ.) / Референт С. М. Клявлиина // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 84—88.

2. Современное состояние и перспективы развития огнеупорной промышленности Японии (реферат статьи 1. Tsukamoto N. Present Situation and Future Forecast of Japanese Refractories Industry // World refractory congress — 2004, Sinter Singapore, 27—29 June 2004. Session 4. P. 1—13; 2. Steel Statistical Yearbook 2004. P. 10—12) / Референт И. Г. Очагова // Новые огнеупоры. — 2005. — № 4. — С. 97—100.

3. Огнеупорные бетоны : справочник / С. Р. Замятин, А. К. Пургин, Л. Б. Хошавин [и др.]. — М. : Металлургия, 1982. — 190 с.

4. Исследование физико-механических характеристик среднецементного жаростойкого бетона на шамотно-карбидкремниевых заполнителях и его практическое применение / [С. Гоберис, И. Пундене, В. Антонович, Р. Стонис] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 9. — С. 59—63.

5. Исследование влияния вида гидравлического вяжущего на свойства шамотного бетона и образцов из него / В. В. Примаченко, Л. А. Бабкина, Л. Н. Солошенко [и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 184—190.

6. Cimca Isidac 40. Calcium aluminate cement. Refractories application : проспект фирмы «CIMSA CEMENTO SANAYI VE TICARET A.S.». — Турция, Мерсин, 2008. — 8 с.

7. Unshaped refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables: EN 1402-4:2003 (E). — Brussels: CEN, 2003. — 10 p. — (Европейский стандарт).

8. Панасевич А. А. Структурообразование в водных дисперсиях слоистых силикатов / А. А. Панасевич // Физико-химическая механика дисперсных структур: сб. науч. тр. — К. : Наук. думка, 1983. — С. 75—83.

*Рецензент к. т. н. Костырко И. Ю.*