

*Голубничий А.В.  
(КНУБА, м. Київ, Україна)*

## **ЖАРОСТІЙКІ БЕТОНИ НА ЦЕМЕНТАХ ІЗ ЗАЛІЗОВМІСНИМИ ШЛАКАМИ**

*Наведено результати досліджень жаростійких бетонів на цементах із залізовмісними кольоровими шлаками. Встановлено, що з застосуванням портландцементних клінкерів, техногенних речовин і шамотного заповнювача можна отримати жаростійкі бетони з класом ІВ.*

**Ключові слова:** жаростійкі бетони, кольорові шлаки, цементи.

*Приведены результаты исследований жаростойких бетонов на цементах с железосодержащими цветными шлаками. Установлено, что с использованием портландцементных клинкеров, техногенных веществ и, шамотного заполнителя можно получить жаростойкие бетоны с классом ИВ.*

**Ключевые слова:** жаростойкие бетоны, цветные шлаки, цементы.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Проблема застосування залізовмісних речовин (кольорових, паливних, ваграночних та інших шлаків) в наш час відноситься до актуальних з наукової, технічної і екологічної точок зору. Поряд з тим, що вони являють собою цінну сировину, їх розміщення і зберігання призводить до значних фінансових витрат і забруднення оточуючого середовища. В Україні та інших державах СНД проведені значні наукові роботи по вирішенню питання їхнього комплексного використання [1, 2, 3]. Внаслідок їх виконання розроблено технології виробництва мінеральної вати, литих виробів і деяких інших матеріалів. Що дозволяє корисно застосовувати залізовмісні речовини. Але у зв'язку з тим, що запаси таких шлаків перебільшують 200 млн. т і вони щорічно збільшуються приблизно на 10 млн. т проблему не можна вважати вирішеною. Її розв'язанню повинно сприяти широке впровадження таких речовин у технологіях виготовлення цементу і бетонів різного функціонального призначення, що стримується багатьма чинниками, у тому числі недостатнім вивченням систем „ $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ”, „ $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ”.

Дослідженнями у галузі жаростійких композиційних матеріалів із застосуванням портландцементу, глиноземистого цементу, рідкого скла [4, 5, 6] встановлено, що їхні властивості можна суттєво покращити при

введені тонкомелених силікатних і алюмосилікатних добавок – шамоту, кварцу тощо. Добавки, що вміщують FeO, у жаростійких матеріалах до теперішнього часу не використовуються, а їхній вплив на ці властивості не вивчено. Тому проблема досліджень жаростійких властивостей в'язучих, які належать до систем: „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>”, „портландцементний клінкер – залізовмісний шлак” при нагріві з метою застосування залізовмісних шлаків у якості компонентів жаростійких цементів і композиційних матеріалів на їхній основі є актуальною.

**Постановка завдання.** Головним завданням цієї роботи є дослідження впливу і виду кольорових шлаків на фізико-механічні і жаростійкі властивості цементів і бетонів з їх застосуванням.

**Мета роботи** – дослідити властивості жаростійких бетонів на цементах з портландцементним клінкером і кольоровими шлаками.

**Методики проведення досліджень** – дослідження виконані з використанням стандартних методик. Хімічний склад застосованих при проведенні досліджень кольорових шлаків наведено у таблиці 1, а мінеральний склад клінкерів – в таблиці 2.

Таблиця 1 - Хімічний склад кольорових шлаків

№ п/п	Найменування	Вміст основних оксидів, мас. %					
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
1	Побужський	51.95	6.65	11.60	-	22.85	6.55
2	Режський	44.85	8.25	18.20	-	19.45	7.65
3	Уфалійський	43.15	7.90	21.95	-	17.25	8.00
4	Северонікелю	41.05	7.65	25.60	0.90	15.35	7.95
5	Костянтинівський	29.95	8.25	31.80	1.65	13.85	8.10
6	Чимкентський	28.40	8.05	33.85	2.75	12.35	7.90

Таблиця 2 - Мінеральний склад клінкерів

№ п/п	Найменування клінкеру	Мінеральний склад, мас. %			
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
1	Амвросіївський	57.00	25.00	4.40	11.06
2	Кам'янець-Подільський	58.00	17.00	8.20	13.00

Закономірності змін властивостей жаростійких цементів з портландцементним клінкером і кольоровими шлаками визначено при змінах у них вмісту кольорових шлаків у межах 0...50 мас.%, питомої поверхні цементів – 250...400 м<sup>2</sup>/кг.

При першому нагріві цементних каменів і композиційних матеріалів з шамотним заповнювачем на цементах з портландцементним клінкером і кольоровими шлаками в інтервалі температур 373...1173 К, у них спостерігаються деформації зсідання (табл. 1). Останнє було обумовлено вилученням із цих матеріалів у діапазоні температур 373...473 К адсорбційно і капілярно зв'язаної води; 473...1173К – хімічно зв'язаної води; 973...1173К – продуктів дисоціації карбонату і сульфату кальцію.

При першому нагріві цих матеріалів в інтервалі температур 373...1173 К їхнє зсідання зростало при підвищенні у кольорових шлаках концентрації SiO<sub>2</sub> за рахунок поменшання FeO. Особливо виразно це спостерігалось при збільшенні у цих залізовмісних речовинах концентрації SiO<sub>2</sub> вище за 35 мас. % і зменшенні FeO нижче за 30 мас.%, що при перерахунку складів кольорових шлаків на систему „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub> ” відповідно дорівнює 40 і 35 мас. %. За впливом на підвищення зсідання цементних каменів і композиційних матеріалів при їхньому першому нагріві оксиди кольорових шлаків розташовуються у ряду CaO > SiO<sub>2</sub> > FeO. Аналогічне має місце при наближенні складів скла цих залізовмісних речовин до кристалічних фаз у ряду: CS > S > CFS<sub>2</sub> > CF'S > F'S > F'<sub>2</sub>S.

Зсідання цементних каменів і композиційних матеріалів при їхньому першому нагріві зменшується при зворотній зміні у цементах вмісту кольорових шлаків. Показник підвищується при збільшенні питомої поверхні цементів, їхнього вмісту у композиційних матеріалах. Вищевикладене наведено в таблиці 3.

Деформації лінійного зсідання цементних каменів і композиційних матеріалів з шамотним заповнювачем на цементах з портландцементним клінкером і застосованими кольоровими шлаками, які введено у цементі у кількості більш як 20 мас. %, при першому нагріві до 1073К не перевищують відповідно 0.9 і 0.7% (таблиця 3).

Таблиця 3 - Залежність лінійного зсідання цементних каменів і композиційних матеріалів від температури їх нагріву

№ п/п	Вид цементів і шлаків (табл.1)	Склад композиційних матеріалів, кг/м <sup>3</sup>			Лінійне зсідання, %x10 цементних каменів/ композиційних матеріалів після нагріву до температури, К			
		цемент	шамот	вода	773	873	973	1073
1	1.3.1	410	1400	250	4.2	5.2	6.2	8.0
					2.3	3.0	4.2	5.2
2	1.3.5	410	1400	250	4.0	5.0	6.0	7.7
					2.2	2.9	3.9	5.0
3	1.4.5	410	1400	250	4.2	5.3	6.4	8.2
					2.3	3.1	4.1	5.4
4	2.3.5	410	1400	250	4.6	5.8	7.0	9.0
					2.7	3.7	4.7	6.6
5	1.3.1	500	1300	270	4.5	5.5	6.6	8.8
					2.6	3.6	4.6	6.4

Примітки.

1. Склад цементів: мас. %: клінкер Амвросіївського цементного комбінату – 58 (1,2,3,5), 76 (4); кольоровий шлак – 38 (1,2,3,5), 20(4). Концентрація оксидів заліза у шлаках, мас. %: FeO-11.60(1,5), FeO-31.80 і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1.65.(2,3,4).

2. Питома поверхня цементів, м<sup>2</sup>/кг: 300 ( 1,2,4,5), 400 ( 3). В/Ц=0.26.

3. Застосовано шамот з густиною 2350...2400 кг/м<sup>3</sup> двох фракцій: з розміром часток менше за 5 мм – вміст у композиційних матеріалах № 1, 2, 3, 4 – 650 кг/м<sup>3</sup> і № 5 – 600 кг/м<sup>3</sup> ; з розміром часток 5...10 мм – вміст у композиційних матеріалах № 1,2,3,4-750 кг/м<sup>3</sup> і №5-700 кг/м<sup>3</sup>.

При встановленні закономірностей зміни міцності цементних каменів і композиційних матеріалів на шамотному заповнювачу і цементах з портландцементним клінкером і кольоровими шлаками на етапах утворення їхньої первинної структури і першого нагріву виявлено, що вони носять складний і неоднозначний характер. Так, при попередньому твердінні і першому нагріві цих матеріалів до температур 573...593 К їхня міцність підвищується при подібних змінах у цементах вмісту портландцементного клінкеру, їхньої питомої поверхні, концентрації у залізовмісних речовинах CaO і SiO<sub>2</sub>. Це особливо відчутно спостерігається при зростанні концентрації SiO<sub>2</sub> вище за 35 мас. % і зменшенні FeO нижче за 30 мас. %, що при перерахунку складів кольорових шлаків на систему „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>” відповідно дорівнює 40 і 35 мас. % при визначених складах композиційних матеріалів і цементів, питомої поверхні останніх, температурах першого нагріву цементних каменів і композиційних матеріалів у діапазоні 393...593 К (таблиця 4).

Таблиця 4 - Залежність міцності бетонів від температури їх нагріву

№ п/п	Вид цементів і шлаків (табл.1)	Міцність бетонів при стиску, МПа після їх						
		нагріву до температури, К/залишкова міцність, %						
		473	573	673	773	873	973	1073
1	1.3.1	<u>23.3</u> 109	<u>23.8</u> 111	<u>23.1</u> 108	<u>20.8</u> 97	<u>16.4</u> 77	<u>12.0</u> 56	<u>7.4</u> 35
2	1.3.4	<u>21.8</u> 107	<u>22.4</u> 110	<u>22.0</u> 108	<u>19.8</u> 97	<u>15.7</u> 77	<u>11.4</u> 56	<u>7.5</u> 36
3	1.3.7	<u>28.9</u> 110	<u>29.5</u> 112	<u>28.4</u> 108	<u>20.8</u> 97	<u>20.3</u> 77	<u>14.7</u> 56	<u>8.9</u> 34
4	1.4.5	<u>25.5</u> 109	<u>26.0</u> 111	<u>25.5</u> 109	<u>22.9</u> 98	<u>19.0</u> 81	<u>14.3</u> 61	<u>9.6</u> 41
5	2.3.5	<u>29.7</u> 110	<u>30.2</u> 112	<u>29.2</u> 108	<u>25.9</u> 96	<u>20.0</u> 74	<u>13.8</u> 51	<u>7.6</u> 28

Примітки:

1. Витрати матеріалів, кг/м<sup>3</sup>: цемент – 410, шамот – 1400, вода – 250.

2. Застосовано шамот з густиною 2350...2400 кг/м<sup>3</sup> двох фракцій: з розміром часток менше за 5 мм – вміст у композиційних матеріалах 650 кг/м<sup>3</sup>; з розміром часток 5...10 мм – вміст у композиційних матеріалах 750 кг/м<sup>3</sup>.

3. Склад цементів: мас. %: клінкер Амвросіївського цементного комбінату – 58 (1, 2, 3, 4), 76 (5); кольоровий шлак – 38 (1, 2, 4), 20(5); доменний шлак „МК ім. Ілліча” – 38 (3). Концентрація оксидів заліза у шлаках, мас. %: FeO – 11.60 (1), FeO – 25.60 і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– 0.90 (2), FeO – 33.85 і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– 2.75 (4, 5).

4. Питома поверхня цементів, м<sup>2</sup>/кг: 300 (1, 2, 4, 5), 400 (3).

За впливом на підвищення міцності цементних каменів і композиційних матеріалів при їхньому попередньому твердінні, а також першому нагріві до температур 573...593 К, оксиди кольорових шлаків розташовуються у ряду: CaO>SiO<sub>2</sub>>FeO. Подібне має місце при наближенні складів скла цих залізовмісних речовин до кристалічних фаз у такому ряду: CS>S>CFS<sub>2</sub>>CF'S>F'S>F'<sub>2</sub>S.

При збільшенні температури першого нагріву вище за 753...773 К міцність цементних каменів і композиційних матеріалів починає зменшуватись. Це спостерігається більш виразно при зниженні у кольорових шлаках концентрації FeO або SiO<sub>2</sub>, а також вмісту цих залізовмісних речовин у цементах. Клас бетонів по гранично допустимій температурі застосування – И8 (1073 К) досягається при вмісті у цементах цих залізовмісних речовин у кількості більше за 20 мас. % (таблиця 4).

При першому нагріві цементних каменів і композиційних матеріалів до 1073К їхня залишкова міцність зростає при збільшенні у кольорових шлаках концентрації FeO або SiO<sub>2</sub> за рахунок зменшення CaO. Аналогічне має місце при наближенні складів скла цих

залізовмісних речовин до кристалічних фаз у такому ряду: F'S>CFS<sub>2</sub>>S>CS (таблиця 5).

При повторних нагрівах композиційних матеріалів з шамотним заповнювачем на цементах з портландцементним клінкером і кольоровими шлаками мають місце тільки деформації розширення, коефіцієнт лінійного температурного розширення (КЛТР) цих жаростійких матеріалів підвищується при зростанні у них вмісту цементів, а у кольорових шлаках – концентрації оксидів заліза. Останнє спостерігається досить виразно при збільшенні такої вище за 30 мас. %, що при перерахунку складу кольорових шлаків на систему „FeO – CaO – SiO<sub>2</sub>” дорівнює 35 мас. %.

КЛТР цих жаростійких композиційних матеріалів при їхніх повторних нагрівах в інтервалі температур 373...1073 К більший, ніж у шамотного заповнювача ( $6.2...6.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), але менший, ніж у цементних каменів ( $11.5...12.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) і змінюється у межах  $7.5...8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Марка по термостійкості жаростійких матеріалів з шамотним заповнювачем на цементах з портландцементним клінкером і такими залізовмісними речовинами дорівнює не менш, ніж T<sub>1</sub>=20 у випадках, коли вміст останніх у цементах більший за 20 мас.%, але менший за 50 мас.% (таблиця 5).

Таблиця 5 - Залежності експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів від виду і вмісту цементів

№ п/п	Вид цементів і шлаків (табл. 1, 3, 4)	Склад композиційних матеріалів, кг/м <sup>3</sup>			КЛТРх 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	Термо- стійкість, цикли
		це- мент	шамот	вода		
1	2	3	4	5	6	7
1	1.3.1	410	1400	250	7.6	24
2	1.3.4	410	1400	250	7.7	23
1	2	3	4	5	6	7
3	1.3.6	410	1400	250	7.8	22
4	1.3.2	500	1300	270	8.1	25

Примітки. 1. Склад цементів: мас.‰: клінкер Кам'янець-Подільського цементного заводу – 58; кольоровий шлак – 38. Концентрація оксидів заліза у шлаках, мас.‰: FeO-11.60 (1), FeO-25.60 і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.90 (2), FeO-33.85 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.75 (3), FeO-15.85 (4). 2. Питома поверхня цементів - 300 м<sup>2</sup>/кг. 3. Застосовано шамот з густиною 2350...2400 кг/м<sup>3</sup> двох фракцій: з розміром часток менше за 5 мм – вміст у композиційних матеріалах № 1, 2, 3 - 650 кг/м<sup>3</sup> і № 4- 600 кг/м<sup>3</sup>; з розміром часток 5...10 мм – вміст у композиційних матеріалах № 1,2,3-750 кг/м<sup>3</sup> і №4-700 кг/м<sup>3</sup>.

## **Висновки**

1. При першому нагріві цементних каменів і композиційних матеріалів з шамотним заповнювачем на цементах з кольоровими шлаками до 573...593 К їхня міцність незначно підвищується при нагріві до 773 К, а при подальшому збільшенні температури – суттєво зменшується. При зростанні у кольорових шлаках концентрації FeO спостерігаються зворотні зміни міцності цементних каменів і композиційних матеріалів при їх першому нагріві до температури 773К і її збільшення при подальшому підвищенні температури до 1073К. Це підтверджує хімічну стійкість FeO у склах шлаків, близький порядок структур яких наближується до таких у геденбергіту, фаяліту, метасилікату заліза, залістистих монтичеліту і акерманіту і цих кристалічних сполуках по відношенню до інших компонентів цементів, продуктів їхньої гідратації і дегідратації при температурах їхнього нагріву у межах 273...773 К. Ці скла і кристалічні фази взаємодіють з продуктом дегідратації цементів – CaO при температурах нагріву цементних каменів у межах 773...1073 К. Залишкова міцність жаростійких матеріалів з шамотним заповнювачем і цементами з класом по гранично допустимій температурі застосування И8 після їхнього першого нагріву до експлуатаційної температури складає 33...41 %.

2. Деформації лінійного зсідання цементних каменів і жаростійких бетонів на цементах з кольоровими шлаками, після їхнього першого нагріву до 1073К не перевищують відповідно 0.9 і 0.7%; КЛТР при повторних нагрівах –  $12.6 \cdot 10^{-1} \text{K}^{-1}$  і  $8.2 \cdot 10^{-1} \text{K}^{-1}$ . Марка по термостійкості цих жаростійких матеріалів дорівнює  $T_1=20$ .

## **Бібліографічний список**

1. Горшков В.С. *Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве* / В.С. Горшков, С.Е. Александров, С.И. Иващенко. – М.: Стройиздат, 1985. – 273 с.

2. Лакерник М.М. *Переработка шлаков цветной металлургии* / М.М. Лакерник, Э.Н. Мазурчук, С.Я. Петкер и др. – М.: Металлургия, 1977. – 160 с.

3. Шелудяков Л.Н. *Комплексная переработка шлаков цветной металлургии* / Л.Н. Шелудяков, Э.А. Косьянов. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 168 с.

4. Некрасов К.Д. *Легкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях* / К.Д. Некрасов, М.Г. Масленникова. – М.: Стройиздат, 1982. – 192 с.

5. Некрасов К.Д. *Влияние высоких температур на физико-химические свойства гидратированных клинкерных минералов* /

*К.Д. Некрасов // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. – М.: Наука, 1986. – С. 4–14.*

*б. Горлов Ю.П. Жаростойкие бетоны на основе композиций из природных и техногенных стекол / Ю.П.Горлов, А.П.Меркин, М.И. Зейфман и др. – М.: Стройиздат, 1986. – 145 с.*

***Рекомендована к печати д.т.н., проф. Должиковым П.Н***