

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук Л. А. Бабкина, канд. техн. наук И. В. Хончик,
Л. Н. Никулина, Т. Г. Тишина, Э. Л. Карякина
(АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина)*

Исследование влияния дисперсности, вида тонкомолотой составляющей и вида диспергирующих добавок на свойства низкоцементной бетонной смеси основного состава и образцов из нее

Введение

Длительный период времени в огнеупорной промышленности сохраняется тенденция к снижению производства штучных огнеупоров при относительно стабильном выпуске неформованных, использование которых позволяет механизировать выполнение футеровочных работ, сократить время и трудозатраты на футеровку [1].

Среди неформованных огнеупоров лидируют огнеупорные бетоны, в том числе низкоцементные, большая часть которых используется в футеровке металлургических агрегатов [2—3].

Развитие высокотемпературных технологий в металлургии и других отраслях промышленности определяет повышенные требования к эксплуатационным свойствам огнеупоров, что приводит к необходимости дальнейшего совершенствования существующих и создания новых видов низкоцементных бетонных смесей с целью улучшения их качества.

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработаны технологии и изготавливаются низкоцементные бетонные смеси широкого ассортимента с использованием высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 собственного производства и различных диспергирующих добавок (Castament FS-10, Castament FW-10 и др.) [4]: корундовые, алюмосиликатные (муллитокорундовая, муллитовая, муллитокремнеземистая, шамотная), глиноземошпинельные, корундокарбидкремниевая, карбидкремниевая, однако низкоцементная бетонная смесь основного состава с применением указанного цемента до настоящего времени институтом разработана не была.

Магнезиальные бетоны имеют высокие огнеупорность и стойкость к действию основных шлаков, что обуславливает их

использование в условиях службы, соответствующих указанным свойствам, в черной и цветной металлургии, а также других отраслях промышленности.

Фирмой «Elkem Materials» (Норвегия) специально для магнезиальных бетонов разработана добавка-диспергатор SioxH-Mag, использование которой улучшает, по данным фирмы, реологию бетонов при сохранении показателей их высокотемпературных свойств [5, 6]. Рекомендуемая фирмой-изготовителем дозировка указанной добавки составляет 2—3 мас. %.

Согласно [7], фирмой «Zschimmer & Schwarz» (Германия) разработана фосфатная химическая связка Lithopix P 5, применение которой позволяет изготавливать бетоны основного состава, обладающие высокой текучестью и механической прочностью. Рекомендуемое количество этой добавки — 3—5 % в зависимости от вида сырьевых материалов и распределения частиц по размерам в них.

Учитывая, что на свойства огнеупоров, в том числе и магнезиальных бетонов, преобладающее влияние оказывает дисперсная составляющая шихты, представляло научный и практический интерес проведение исследований влияния дисперсности и вида тонкомолотой составляющей, состоящей из периклаза и алюминаткальцевого цемента разных видов (моно- или диалюминаткальцевый цемент), а также влияния вида диспергирующих добавок на свойства низкоцементной бетонной смеси основного состава и образцов из нее.

В настоящей статье изложены результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: спеченный периклаз марки DALPOR P88E по ТТ 72664728-076-2008 производства ООО «Группа «Магнезит» (Россия) с содержанием MgO 91,1 %; лом периклазовых изделий марки П-91-1 по ГОСТ 4689—94 после службы в периодических печах АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» с содержанием MgO 92,8 %; высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73 с удельной поверхностью 6200 см²/г и преобладающим размером частиц 4—20 мкм по ТУ У 23.2-00190503-408:2015 собственного изготовления; высокоглиноземистый цемент марки Gorkal-70 с удельной поверхностью 4980 см²/г и преобладающим размером частиц 15—40 мкм фирмы «Gorka Cement Sp.Z.o.o.» (Польша); полимерные диспергирующие добавки марок Castament FS-10

и Castament FW-10 фирмы «BASF Construction Solutions GmbH» (Германия); добавку-диспергатор марки SioxX-Mag фирмы «Elkem Materials» (Норвегия); химическую связку марки Lithorix P 5 фирмы «Zschimmer & Schwarz» (Германия); натрий триполифосфат технический по ГОСТ 13493—86 с изм. № 1—3.

Характеристики фосфатной химической связки Lithorix P 5 и добавки-диспергатора SioxX-Mag (химический и фазовый составы, удельная поверхность) приведены в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав, удельная поверхность и петрографическое описание диспергирующих добавок

Наименование материала	Содержание оксидов, мас. %							Удельная поверхность, см ² /г	Петрографическое описание
	$\Delta m_{\text{прк}}$	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$		
Фосфатная химическая связка марки Lithorix P 5	3,12	1,30	65,50	0,93	0,49	12,50	$\geq 5,00$ 0,87	9,10	Проба состоит из спеченного молотого (размер ≤ 30 мкм) периклаза и тонкодисперсных (< 4 мкм) частиц изотропных (вероятно, микрокремнезем) и анизотропных с $N_{\text{сум}} \approx 1,480 \pm 0,01$ (фосфат / гидрофосфат натрия). Содержание, об. %: периклаз $\sim 13-17$; тонкодисперсные частицы $\sim 83-87$
Добавка-диспергатор марки SioxX-Mag	15,60	44,80	31,20	0,58	7,40	0,09	0,38	15555	Проба состоит из микрокремнезема (тонкодисперсные (< 4 мкм) частицы с $N \approx 1,468 \pm 0,008$), активного глинозема (тонкодисперсные (< 4 мкм) частицы), молотого (максимальный размер частиц 40 мкм, преобладающий ≤ 20 мкм) частично гидратированного ВГЦ, органических веществ (полые сферы с пузырьками воздуха и угловатые обломки, изотропные с $N \approx 1,501 \pm 0,003$) и черных немагнитных частиц (размером до 80 мкм, шарики, угловатые и совершенно бесформенные). Содержание, об. %: микрокремнезем $\sim 30-35$; глинозем $\sim 25-30$; ВГЦ $\sim 25-30$; органика и черные немагнитные частицы $\sim 12-16$

Рис. 1. Микроструктура сухой химической связки марки Lithorix P 5 (шарообразные частицы микрокремнезема)

По данным электронномикроскопических исследований¹, основной составляющей химической связки марки Lithorix P 5 являются частицы микрокремнезема правильной шарообразной формы с гладкой поверхностью диаметром от $\sim 0,7$ до $0,006$ мкм (рис. 1).

Материал также содержит частицы, крупность которых велика для электронного микроскопа (на рис. 2, *а* показан фрагмент зерна периклаза, а на рис. 2, *б* — часть зерна фосфата натрия в процессе разрушения при контакте с водой). При затворении связки марки Lithorix P 5 водой некоторые шарообразные частицы

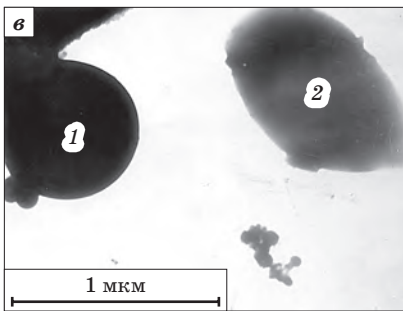
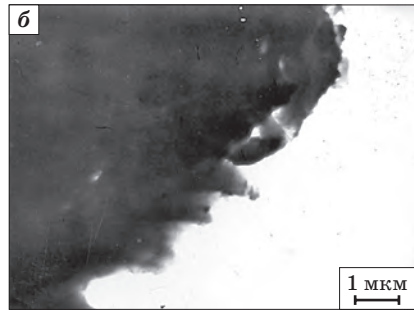
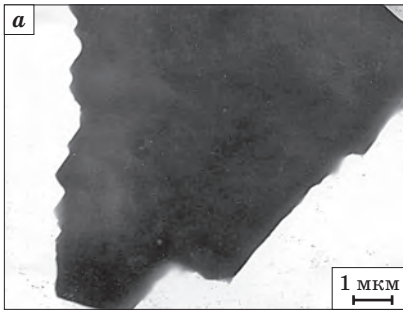
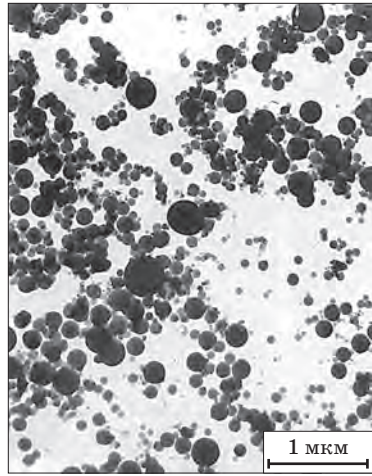


Рис. 2. Микроструктура водной суспензии химической связки марки Lithorix P 5:

а — фрагмент зерна периклаза, *б* — часть зерна фосфата натрия в процессе разрушения при контакте с водой; *в* — шарообразные частицы микрокремнезема (*1* — без изменений, *2* — в стадии растворения)

¹ Электронномикроскопический анализ исследуемых материалов был выполнен на электронном микроскопе ЭМВ-100АК.

микрокремнезема подвергаются частичному разложению (на рис. 2, в слева показана шарообразная частица без изменений, справа — в стадии растворения).

Особенностью связки марки Lithorix P 5 является содержание в ней значительного количества частиц коллоидного размера (от 10^{-5} до 10^{-7} см), которые образуют коллоидно-дисперсные растворы и неорганические золи, имеющие полимеризационный характер твердения (в данном случае это фосфатные связки (рис. 3, а) и ультрадисперсные частицы $Mg(OH)_2$ (рис. 3, б)).

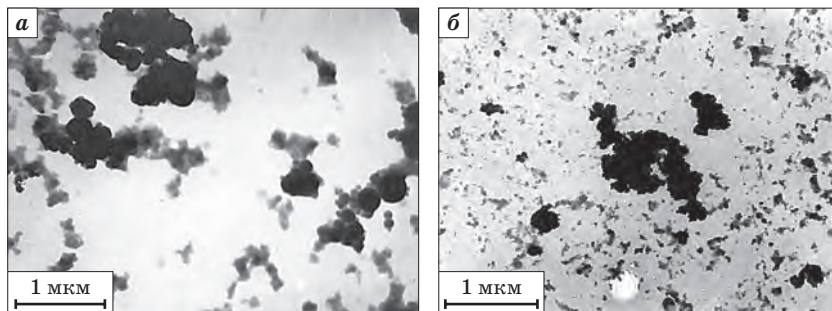


Рис. 3. Микроструктура водной суспензии химической связки марки Lithorix P 5: а — золи (гели) фосфатной связки; б — ультрадисперсные частицы $Mg(OH)_2$

Добавка-диспергатор марки SioxX-Mag, по данным электронномикроскопических исследований, состоит из ультрадисперсных частиц оксидных огнеупорных компонентов SiO_2 и Al_2O_3 (рис. 4). SiO_2 представлен шарообразными частицами высокодисперсного аморфного кремнезема. Диаметр частиц составляет от 0,2 до 0,03 мкм. В сочетании с частицами аморфного кремнезема присутствуют высокодисперсные частицы глинозема (тонкие размером от 0,2 до ≥ 30 мкм

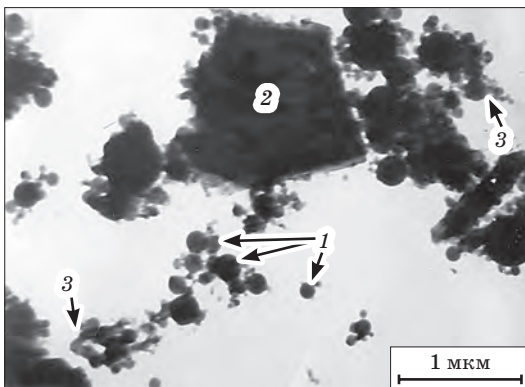


Рис. 4. Микроструктура сухой добавки-диспергатора марки SioxX-Mag:

1 — шарообразные частицы высокодисперсного аморфного кремнезема; 2 — тонкие частицы глинозема; 3 — сверхтонкие частицы глинозема

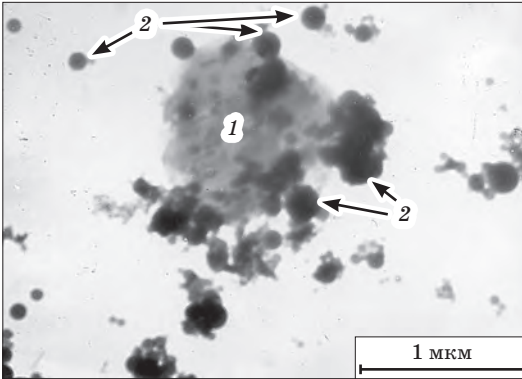


Рис. 5. Микроструктура водной суспензии добавки-диспергатора марки SiOX-Mag:

- 1 — аморфные или микрокристаллические новообразования;
2 — коллоидно-дисперсные частицы SiO_2 и Al_2O_3

с последующей конденсацией в аморфные или микрокристаллические новообразования, которые контактируют с коллоидно-дисперсными частицами SiO_2 и Al_2O_3 (рис. 5).



Рис. 6. Микроструктура водной суспензии добавки-диспергатора марки SiOX-Mag после электронного облучения:

- 1 — углеродная пленка

и сверхтонкие размером менее 0,02—0,005 мкм).

Кроме того, добавка-диспергатор марки SiOX-Mag содержит в качестве гидравлической связи высокоглиноземистый цемент. Поэтому при затворении данного материала водой происходит дополнительное образование коллоидного компонента, возникающего при гидратации цемента,

Также в составе диспергатора марки SiOX-Mag присутствует добавка, которая претерпевает разрушение при низкотемпературном нагреве (при 100—170 °С). Это подтверждается тем, что в указанном материале после затворения водой и нагрева под действием электронного облучения наблюдается мгновенное возникновение на частицах исследуемого образца непрозрачной пленки (сплошной слой углерода), которая образуется вследствие изменения структуры содержащихся в добавке компонентов, в результате чего происходит полимеризация некоторых молекул углеводородов (рис. 6).

После затворения водой в исследуемом материале также наблюдаются аморфные длинные

частицы (толщиной $\sim 0,2$ мкм и длиной от $\sim 0,8$ мкм до 4—18 мкм) разжижающей добавки (рис. 7).

Таким образом, проведенные электронномикроскопические исследования показали, что в связке марки Lithopix P 5 имеет место полимеризационный механизм структурообразования, а в диспергаторе марки SiouxX-Mag, наряду с полимеризационным, присутствует также и гидравлическое структурообразование.

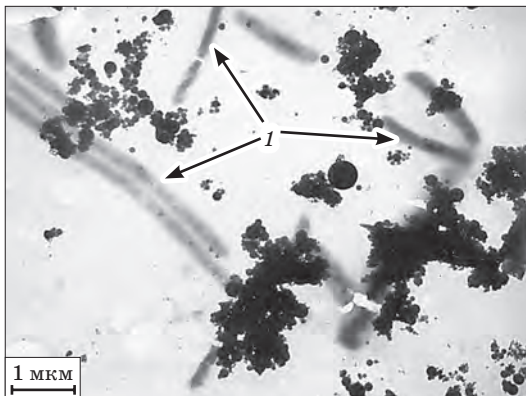


Рис. 7. Микроструктура водной суспензии добавки-диспергатора марки SiouxX-Mag:
1 — частицы разжижающей добавки

При проведении исследований лом периклазовых изделий марки П-91-1 фракции 6—1 мм и спеченный периклаз марки DALPOR P88E фракции 1—0 мм использовали в качестве, соответственно, крупно- и среднезернистого заполнителя бетонной смеси. Часть периклаза с максимальным размером зерна 0,5 мм измельчали в лабораторной вибромельнице (при соотношении материал : мелющие тела = 1:10). Для получения более однородной по составу тонкомолотой составляющей дисперсные высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73 или Gorkal-70 загружали одновременно с периклазом в эту же вибромельницу из расчета содержания в смеси 85 % периклаза и 15 % цемента. Характеристика тонкомолотой составляющей (максимальный и преобладающий размер частиц, удельная поверхность) представлена в табл. 2.

Смешение бетонных смесей для последующего изготовления образцов и исследования их свойств производили в мешалке планетарного типа (со сферическим дном и пикообразной лопастью) следующим образом: сухое перемешивание зернистого заполнителя в течение 2 мин, после добавления тонкомолотой составляющей — 4 мин, затем увлажнение обычной водопроводной водой (в количестве, обеспечивающем получение необходимой консистенции) и перемешивание бетона в течение 4 мин.

Вещественный состав бетонных смесей приведен в табл. 3.

Таблица 2

Характеристика тонкомолотой составляющей бетонной смеси

Наименование материала	Размер частиц, мкм		Удельная поверхность, см ² /г
	максимальный	преобладающий	
Смесь спеченного периклаза и цемента марки Gorkal-70 с продолжительностью измельчения 15 мин	120	≤50	3440
Смесь спеченного периклаза и цемента марки Gorkal-70 с продолжительностью измельчения 30 мин	80	≤40	3880
Смесь спеченного периклаза и цемента марки Gorkal-70 с продолжительностью измельчения 45 мин	60	≤30	4960
Смесь спеченного периклаза и цемента марки ВГЦ-73 с продолжительностью измельчения 30 мин	80	8—40	3790

Таблица 3

Вещественный состав бетонных смесей

Компоненты шихты	Содержание компонентов, %, в шихте номер						
	1	2	3	4	5	6	7
Лом периклазовых изделий марки П-91-1 фракции 6—1 мм	35	35	35	35	35	35	35
Спеченный периклаз марки DALPOR P88E фракции 1—0 мм	35	35	35	35	35	33	31
Смесь спеченного периклаза и цемента марки Gorkal-70 с удельной поверхностью, см ² /г:							
3440	30	—	—	—	—	—	—
3880	—	30	—	—	—	—	—
4960	—	—	30	—	—	—	—
Смесь спеченного периклаза и цемента марки ВГЦ-73 с удельной поверхностью 3790 см ² /г	—	—	—	30	30	30	30
Триполифосфат натрия (сверх 100 %)	—	—	—	—	0,3	—	—
Диспергирующая добавка Castament FS-10 (сверх 100 %)	0,1	0,1	0,1	0,1	—	—	—
Диспергирующая добавка Castament FW-10 (сверх 100 %)	0,1	0,1	0,1	0,1	—	—	—
Добавка-диспергатор SioxX-Mag	—	—	—	—	—	2	—
Химическая связка Lithopix P 5	—	—	—	—	—	—	4

Для исследуемых составов низкоцементных периклазовых бетонных смесей, в соответствии с Международным стандартом ISO 1927-4:2012 часть 4 [8], определяли величину растекаемости и ее изменение во времени.

Физико-механические свойства бетонных смесей определяли на лабораторных образцах (кубах с ребром 40 мм, призмах размером 25×25×85 мм и цилиндрах диаметром 36 и высотой 50 мм), изготовленных методом вибролитья в разборные металлические формы при следующих параметрах: время вибрации — 30 с; амплитуда — 0,5 мм; частота — 50 Гц.

Образцы из всех составов выдерживали на воздухе в течение 2 суток, а затем сушили при 110 °С (2 ч) и термообработывали при различных температурах (350 и 1450 °С — в лабораторном электрическом муфеле с выдержкой 5 ч, часть образцов из составов 4, 6 и 7 были обожжены при 1580 °С с выдержкой 8 ч в периодической печи опытного производства института).

Определение свойств опытных низкоцементных бетонных смесей и образцов, изготовленных из них, проводили согласно стандартам Украины: химический состав смесей определяли по ГОСТ 2642.0—86, зерновой состав — по ГОСТ 27707—88; предел прочности при сжатии образцов — по ГОСТ 4071.1—94 (ИСО 10059-1-92); открытую пористость и кажущуюся плотность — по ДСТУ ISO 5017:2014; температуру начала деформации под нагрузкой — по ГОСТ 4070—2000 (ИСО 1893-89); изменение линейных размеров (усадка или рост) — путем замера образцов до и после обжига.

Остаточные изменения размеров при нагреве при температуре 1580 °С (2 ч) определяли по ГОСТ 5402.1—2000 (ИСО 2478-87) на предварительно термообработанных при температурах 1450 °С (5 ч) и 1580 °С (8 ч) образцах-призмах размером 25×25×85 мм.

Петрографические исследования обожженных образцов проводили в отраженном свете в полированных аншлифах на микроскопе Nu-2E и в проходящем поляризованном свете в иммерсионных препаратах на микроскопе МИН-8 по методикам, разработанным и действующим в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного».

Рентгеноструктурные исследования фазового состава обожженных образцов выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием фильтрованного (Ni фильтр) $K_{\alpha 1,2}$ -излучения Cu-анода в диапазоне углов сканирования $2\theta = 6 \div 100^\circ$.

Электронномикроскопический анализ исследуемых материалов был выполнен на электронном микроскопе ЭВМ-100АК.

Результаты и их обсуждение

Свойства исследуемых бетонных смесей и свойства образцов, изготовленных из них, высушенных при 110 °С, термообработанных при 350 °С и обожженных при 1450 °С, приведены в табл. 4 (см. с. 80).

Как следует из приведенных в табл. 4 данных, при увеличении удельной поверхности смеси спеченного периклаза и цемента марки Gorkal-70 с 3440 до 3880 и 4960 см²/г улучшаются реологические свойства бетона: растекаемость бетона повышается от 100 % (для состава 1) до 162,5 и 185 % (для составов 2 и 3 соответственно) при одинаковом количестве воды затворения (8,5 %).

Прочностные показатели свойств образцов из шихт 2 и 3, содержащих смеси спеченного периклаза и цемента марки Gorkal-70 с различной дисперсностью, после твердения на воздухе в течение 2 суток и сушки при 110 °С, а также после термообработки при 350 °С находятся приблизительно на одном уровне.

После обжига при температуре 1450 °С более высокой прочностью характеризуются образцы состава 3 (86 Н/мм² против 66 Н/мм² для образцов состава 2). Однако, учитывая то, что прочность 66 Н/мм² для состава 2 является достаточно высокой, а также во избежание дополнительных энергетических и трудовых затрат, связанных с помолом, оптимальным следует считать использование смеси спеченного периклаза и цемента с удельной поверхностью ~ 4000 см²/г.

Образцы из шихт 2 и 4, содержащие соответственно моноалюминаткальциевый цемент Gorkal-70 и диалюминаткальциевый цемент ВГЦ-73, имеют высокие и практически одинаковые свойства, кроме пониженной, однако достаточной, прочности высушенных при 110 °С образцов из шихты 4 (22 Н/мм² с цементом Gorkal-70 против 12 Н/мм² у образцов с цементом ВГЦ-73), что можно объяснить указанными отличиями в фазовых составах цементов [9].

Растекаемость всех свежеприготовленных бетонов является высокой и составляет 100—185 %, однако структура бетонов состава 1 (содержит смесь периклаза и цемента с самой низкой удельной поверхностью — 3440 см²/г) и состава 5 (содержит в качестве диспергирующей добавки триполифосфат натрия

в количестве 0,3 %) была рыхлой. Использование добавок SioxX-Mag для состава 6 и Lithorix P 5 для состава 7 позволяет получить даже при более низкой влажности бетонов (7,5 %) хорошую их текучесть (115 %), достаточную для изготовления из них качественных вибролитых образцов.

Использование добавок SioxX-Mag и Lithorix P 5 позволяет получить более высокую прочность образцов из бетонов составов 6 и 7 по сравнению с образцами состава 4 после их термообработки при температуре 350 °С (29, 38 и 19 Н/мм² соответственно). Это можно объяснить рядом факторов, способствующих дополнительному упрочнению образцов составов 6 и 7: содержащийся в этих добавках микрокремнезем вступает в реакцию с периклазом и водой, в результате чего образуются, по данным [6], магнезиально-силикатно-гидратные фазы (связка состава MgO — SiO₂ — H₂O); наличие в образцах состава 6 дополнительного количества (~ на 0,5—0,6 %) высокоглиноземистого цемента за счет его содержания в добавке SioxX-Mag в количестве 25—30 %; наличие в образцах состава 7 фосфатной связки (в дополнение к только диалюминаткальциевой связке в образцах состава 4) за счет содержания P₂O₅ в добавке Lithorix P 5 в количестве 9,1 %.

Анализ прочностных свойств образцов, изготовленных с использованием цемента марки ВГЦ-73, также свидетельствует о том, что после обжига при температуре 1450 °С более высокой прочностью характеризуются образцы составов 4 и 6, содержащие добавки Castament FS-10 + FW-10 и SioxX-Mag соответственно (60 и 65 Н/мм²). Пониженная, однако достаточная, прочность образцов из бетона состава 7, изготовленных с использованием добавки Lithorix P 5 (31 Н/мм²), по-видимому, связана с разложением фосфатов, образовавшихся при взаимодействии этой добавки с оксидами компонентов шихты.

Для бетонов составов 4, 6 и 7 была исследована зависимость их растекаемости при вибрации (время 30 с, амплитуда 0,5 мм, частота 50 Гц) от времени выдерживания в эксикаторе (т. е. «живучесть» бетона, характеризующаяся промежутком времени, в течение которого бетон сохраняет свои рабочие свойства). Результаты исследований представлены на рис. 8 (см. с. 81).

Проведенные исследования показали, что наиболее быстрая, полная потеря текучести наблюдается у бетона состава 7 (за 1,5 ч после его приготовления), изготовленного с использованием связки Lithorix P 5. Это, вероятно, можно объяснить особенностями указанной связки, которая, как отмечено выше, по данным

Таблица 4

Свойства исследуемых бетонных смесей и образцов, изготовленных из них, высушенных при 110 °С, термообработанных при 350 °С и 1450 °С

Наименование свойств	Показатели свойств для составов						
	1*	2	3	4	5*	6	7
Химический состав, массовая доля на прокаленное вещество, %:							
MgO	Не опр.	87,5	Не опр.	87,4	Не опр.	86,1	86,1
Al ₂ O ₃	— " —	4,03	— " —	4,55	— " —	5,07	4,59
CaO	— " —	3,19	— " —	3,10	— " —	3,19	2,29
Fe ₂ O ₃	— " —	1,75	— " —	1,80	— " —	1,75	1,70
SiO ₂	— " —	2,85	— " —	2,93	— " —	3,46	5,12
Зерновой состав, проход через сетку, %:							
№ 5	99,7	99,9	99,5	100	99,8	99,5	100
№ 3,2	92,2	92,3	91,9	92,2	92,0	91,9	92,0
№ 1	65,2	65,5	63,6	64,5	66,1	63,2	64,5
№ 0,5	51,3	52,0	49,6	50,1	51,5	49,3	51,5
№ 0,063	31,4	32,2	34,0	31,8	32,6	32,7	37,5
Вода затворения, мас. % (сверх 100 %)	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	7,5	7,5
Растекаемость свежеприготовленного бетона, мм/%	$\frac{190 \times 210}{100}$	$\frac{245 \times 280}{162,5}$	$\frac{260 \times 310}{185}$	$\frac{245 \times 265}{155}$	$\frac{220 \times 220}{120}$	$\frac{215 \times 215}{115}$	$\frac{210 \times 220}{115}$
Консистенция бетона	Текущий, но структурно рыхлая	Текущий	Текущий	Текущий	Текущий, но структурно рыхлая	Текущий	Текущий
Предел прочности при сжатии образцов, Н/мм ² , после:							
— твердения на воздухе в течение 2 суток и сушки при 110 °С (2 ч)	Не опр.	22	23	12	Не опр.	22	30
— термообработки при 350 °С (5 ч)	— " —	18	20	19	— " —	29	38
— обжига при 1450 °С (5 ч)	— " —	66	86	60	— " —	65	31

Открытая пористость образцов, %, после: — термообработки при 350 °С (5 ч) — обжига при 1450 °С (5 ч)	— " — — " —	23,8 21,6	23,3 20,1	23,0 22,8	— « — — « —	22,3 21,5	20,3 18,8
Кажущаяся плотность образцов, г/см ³ , после: — термообработки при 350 °С (5 ч) — обжига при 1450 °С (5 ч)	— " — — " —	2,62 2,79	2,64 2,83	2,63 2,74	— « — — « —	2,64 2,78	2,69 2,86
Линейные изменения размеров образцов, %, после обжига при 1450 °С (5 ч)	— " —	-2,4	-2,8	-2,3	— « —	-2,3	-2,8

* Качественные образцы из составов 1 и 5 получить не удалось из-за рыхлой структуры этих бетонов.

** Открытую пористость и кажущуюся плотность образцов после термообработки при 350 °С определяли в керосине, а после обжига при 1450 °С — в воде.

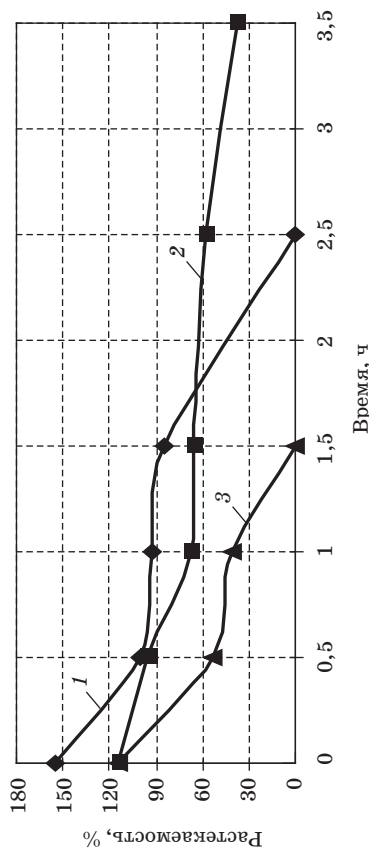


Рис. 8. Зависимость растекаемости низкоцементных периклазовых бетонов опытных составов от времени выдерживания:

1 — состав 4;
2 — состав 6;
3 — состав 7

электронномикроскопических исследований, содержит значительное количество частиц коллоидного размера, образующих после затворения водой коллоидно-дисперсные растворы и неорганические золи, имеющие полимеризационный характер твердения, что приводит к повышению вязкости матрицы бетона при увеличении продолжительности его выдерживания вплоть до потери текучести. Полная потеря текучести у бетона состава 4 (с Castament FS-10 + Castament FW-10) наступила через 2,5 ч после его приготовления. Бетон состава 6 (с SioxX-Mag) не потерял своей текучести даже через 3,5 ч (его растекаемость после этого времени хранения составляет ~ 35 %). Все три бетона (составов 4, 6 и 7) являются пригодными для изготовления из них качественных образцов при растекаемости ~ 35—40 %, т. е., как видно из рис. 8, время «живучести» бетона 4 составляет ~ 2 ч, бетона 6 — ~ 3—3,5 ч и бетона 7 — ~ 0,5—1 ч.

Как было отмечено выше, часть образцов из составов 4, 6 и 7 были обожжены при 1580 °С с выдержкой 8 ч в периодической печи опытного производства института. В табл. 5 приведены их предел прочности при сжатии и остаточные изменения размеров при нагреве при 1580 °С в течение 2 ч. В этой же таблице приведены также температура начала деформации под нагрузкой 0,2 Н/мм² и остаточные изменения размеров при нагреве при 1580 °С образцов из составов 4, 6 и 7, но обожженных при 1450 °С.

Таблица 5

Свойства образцов, изготовленных из низкоцементных периклазовых бетонов составов 4, 6 и 7

Наименование свойств	Показатели свойств для составов		
	4	6	7
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , образцов после обжига при 1580 °С (8 ч)	65	72	29
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 Н/мм ² , °С, образцов после обжига при 1450 °С (5 ч)	1470	1460	1450
Остаточные изменения размеров при нагреве (усадка), %, при температуре 1580 °С (2 ч): — для образцов, обожженных при 1450 °С — для образцов, обожженных при 1580 °С	-0,7 -0,5	-0,8 -0,2	-0,8 -0,9

Сопоставляя близкие по своим значениям данные по прочности образцов из составов 4, 6 и 7, обожженных как при температуре 1450 °С (60, 65 и 31 Н/мм² соответственно, табл. 4), так и при 1580 °С (65, 72 и 29 Н/мм² соответственно, табл. 5),

а также данные по остаточным изменениям размеров (дополнительной усадке) при 1580 °С (менее 1 % для образцов, обожженных как при 1450, так и при 1580 °С, табл. 5), можно сделать вывод, что обжиг изделий из бетонов составов 4, 6 и 7 достаточно осуществлять при 1450 °С, а их применение возможно при температурах 1580 °С и выше в соответствующих местах службы, прежде всего в условиях воздействия основных шлаков.

Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 Н/мм², даже для образцов, обожженных при 1450 °С, является относительно высокой (1450—1470 °С), особенно для образцов из состава 4 (1470 °С), изготовленных с Castament FS-10 + Castament FW-10, не содержащих никаких примесных компонентов, в отличие от SioxX-Mag и Lithorix P 5. Несмотря на то что во всех исследованных составах, в том числе и в составах 4, 6 и 7, содержится 35 % отходов производства (лом магнезитовых изделий марки П-91-1) и 4,5 % высокоглиноземистого цемента, полученные значения температуры начала деформации под нагрузкой 1450—1470 °С приближаются к таковым для чисто магнезитовых изделий, изготавливаемых по ГОСТ 4689—94 (не менее 1500 °С).

Проведенные петрографические исследования образцов составов 4, 6 и 7 показали, что после обжига при температуре 1450 °С они имеют примерно одинаковый фазовый состав и незначительно различаются по структуре (рис. 9). Образцы пористо-трещиноватые, контакты заполнитель — связка как плотные (фрагментами), так и через цепочки пор и полукольцевые трещины. Связующая масса состоит из мелких, преимущественно округлой формы желтовато-буроватых зерен периклаза размером ≤ 100 мкм, которые «сцементированы» силикатами магния. Распределение силикатов неравномерное: иногда они наблюдаются в виде порово-пленочного «цемента», реже — в виде базального «цемента». Представлены силикаты форстеритом ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) и монтichelлитом ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), что подтверждается пористо-трещиноватой структурой образцов и их усадкой в обжиге, обусловленной уменьшением объема материала при образовании указанных фаз. В образцах также наблюдаются «сгустковые» выделения (в количестве не более 2—3 %), содержащие мелкие (≤ 4 мкм) кристаллы, как правило, квадратной или прямоугольной формы (в плоскости шлифа), которые могут быть представлены шпинелью ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$). Присутствие в обожженных образцах, помимо основной фазы (периклаза), форстерита, монтichelлита и шпинели подтверждается данными проведенных рентгенофазовых исследований образцов.

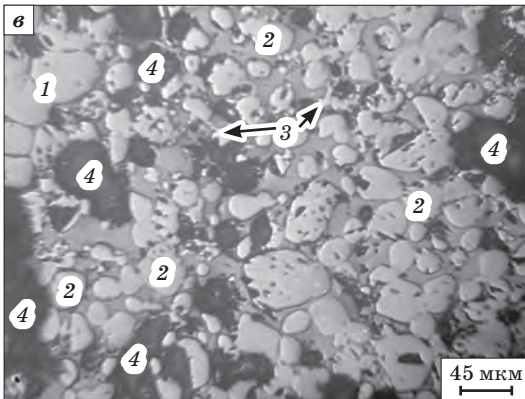
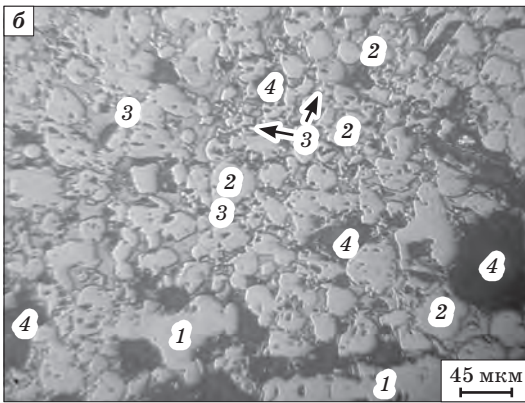
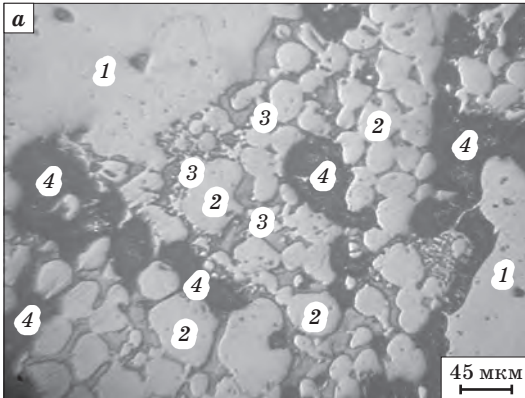


Рис. 9. Микроструктура образцов после обжига при температуре 1450 °С: состав 4 (а), состав 6 (б), состав 7 (в)

(1 — зерна заполнителя (спеченный и плавленный периклаз); 2 — связующая масса, состоящая преимущественно из зерен периклаза, «цементированных» силикатами магния (форстеритом и монтчеллитом); 3 — «сгустковые» выделения, содержащие мелкие кристаллы шпинели; 4 — поры)

Таким образом, проведены исследования и установлены дисперсность, вид тонкомолотой составляющей и виды диспергирующих добавок, а также другие технологические параметры, обеспечивающие получение высококачественных периклазовых бетонных изделий с использованием высокоглиноземистого цемента.

Заключение

Проведены исследования и разработаны технологические параметры получения низкоцементной

периклазовой бетонной смеси, бетона и изделий из нее на основе спеченного периклаза, лома периклазовых изделий, высокогли-

ноземистого цемента и диспергирующих добавок. Установлена возможность применения как цемента ВГЦ-73 собственного производства АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», так и цемента Gorkal-70 (Польша). Установлены дисперсность тонкомолотой составляющей шихты (преимущественно периклаз и в небольшом количестве высокоглиноземистый цемент) и возможность применения в качестве диспергирующих добавок Castament FS-10 + Castament FW-10 (Германия), SioxX-Mag (Норвегия) и Lithopix P 5 (Германия). Более эффективными, с точки зрения получения периклазовых бетонных изделий с лучшими служебными свойствами, являются добавки Castament FS-10 + FW-10 и SioxX-Mag. Установлены температура термообработки безобжиговых изделий (350 °С), температура обжига изделий (~1450 °С) и возможная температура применения обожженных изделий (1580 °С и выше).

Разработанные низкоцементные периклазовые бетонные смеси и образцы из них характеризуются, в зависимости от примененных диспергирующих добавок, следующими показателями физико-химических свойств: массовая доля MgO — 85—86 %, SiO₂ — 2,0—6,0 %, CaO — 1,5—2,5 %, Fe₂O₃ — не более 2,0 %; зерновой состав, мм — 6—0; открытая пористость образцов после термообработки при температурах 350 и 1450 °С — 20,3—23,0 и 18,8—22,8 % соответственно; кажущаяся плотность образцов после термообработки при температурах 350 и 1450 °С — 2,63—2,69 и 2,74—2,86 г/см³ соответственно; предел прочности при сжатии образцов после термообработки при 350, 1450 и 1580 °С — 19—38, 31—65 и 29—72 Н/мм² соответственно; температура начала деформации образцов под нагрузкой 0,2 Н/мм² после термообработки при 1450 °С — 1450—1470 °С.

Разработанные низкоцементные периклазовые бетонные смеси и изделия из них рекомендуются для службы в условиях, прежде всего, воздействия основных шлаков. Изготовление смесей и изделий из них освоено на опытном производстве АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного».

Библиографический список

1. Аксельрод Л. М. Настоящее и перспективы развития производства огнеупорных материалов в СНГ в 2011—2020 гг. *Новые огнеупоры*. 2011. № 6. С. 10—23.
2. Материалы и оборудование для футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ / С. Г. Сенников и др. *Огнеупоры и техн. керамика*. 2000. № 7. С. 43—49.
3. Полонский М. Г. Применение глиноземошпинельных и глиноземомагнезиальных бетонов в футеровках сталеразливочных ковшей. *Огнеупоры и техн. керамика*. 2003. № 3. С. 33—38.

4. Огнеупорные бетонные смеси и изделия из них производства ПАО «УКРНІІО ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» / В. В. Примаченко и др. *Металлургическая и горнорудная пром-сть*. 2015. № 5. С. 57—60.

5. Peng H., Myhre B. New Additive Package for Microsilica Gel-bonded MgO Castables. *Refractories Worldforum*. 2013. № 5 [4]. P. 83—88.

6. Peng H., Myhre B. New Insight on Developing MgO — SiO₂ — H₂O Gel-bonded MgO Castables. *Refractories Worldforum*. 2014. № 6 [3]. P. 83—88.

7. Phosphate chemical binder as anti-hydration additive for Al₂O₃ — MgO refractory castables / T. M. Souza et al. *Ceramics International*. 2014. № 40. P. 1503—1512.

8. ISO 1927-4: 2012 (E). Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables. Geneva : ISO, 2012. 12 p.

9. Ранние стадии гидратации огнеупорных глиноземистых цементов / А. А. Ушеров-Маршак и др. *Цемент*. 2005. № 11—12. С. 65—66.

References (transliterated):

1. Aksel'rod L. M. Nastojashhee i perspektivy razvitiya proizvodstva ognepurnykh materialov v SNG v 2011—2020 gg. [The present and prospects for the development of the refractory materials production in the CIS in 2011—2020]. *Novye ognepurnyye* [New refractories]. 2011, no. 6, pp. 10—23. (in Russian).

2. Sennikov S. G., Fokin S. N., Mal'kov M. A. et al. Materialy i oborudovanie dlja futerovki promezhutochnykh kovshej MNLZ [Materials and equipment for lining tundish caster]. *Ogneupory i tehn. keramika* [Refractories and technical ceramic]. 2000, no. 7, pp. 43—49. (in Russian).

3. Polonskiy M. G. Primenenie glinozemoshpinel'nyh i glinozemomagnezial'nyh betonov v futerovkakh stalerazlivochnykh kovshej [Application of alumina-spinel and alumina-magnesian castables in linings of steel ladles]. *Ogneupory i tehn. keramika* [Refractories and technical ceramic]. 2003, no. 3, pp. 33—38. (in Russian).

4. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Babkina L. A., Khonchik I. V., Savina L. K. Ognepurnye betonnye smesi i izdelija iz nih proizvodstva PAO "UKRNІІО ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО" [Refractory concretes and products made from them produced by PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. *Metallurgicheskaja i gornorudnaja prom-st'* [Metallurgical and mining industry]. 2015, no. 5, pp. 57—60. (in Russian).

5. Peng H., Myhre B. New Additive Package for Microsilica Gel-bonded MgO Castables. *Refractories Worldforum*. 2013, no. 5 [4], pp. 83—88. (in English).

6. Peng H., Myhre B. New Insight on Developing MgO — SiO₂ — H₂O Gel-bonded MgO Castables. *Refractories Worldforum*. 2014, no. 6 [3], pp. 83—88. (in English).

7. Souza T. M., Luz A. P., Santos T., Gimenes D. C., Miglioli M. M., Correa A. M., Pandolfelli V. C. Phosphate chemical binder as anti-hydration additive for Al₂O₃ — MgO refractory castables. *Ceramics International*. 2014, no. 40, pp. 1503—1512. (in English).

8. ISO 1927-4: 2012 (E). Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables. Geneva : ISO, 2012. 12 p. (in English).

9. UsheroV-Marshak A. A., Pershina L. A., Sokolov V. P. et al. Rannie stadii gidratcii ognepurnykh glinozemistykh cementov [Early stages of hydration of high alumina refractory cements]. *Cement* [Cement]. 2003, no. 11—12, pp. 65—66. (in Russian).

Рецензент канд. техн. наук Крахмаль Ю. А.