

*Канд. техн. наук А. О. Нагорний
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Високоглиноземні вогнетривкі бетони на алюмофосфаткальцієвому зв'язуючому

Вступ

В'язуче є основним інгредієнтом в усіх вогнетривких бетонах, що забезпечує набирання міцності у початковій періоді тверднення та установку вогнетривких бетонних футерівок. Традиційні вогнетривкі в'язучі — цементи (глиноземні, високоглиноземні, алюмофосфатні та ін.) лишаються найбільш популярними в'язучими гідратаційного типу для зв'язування вогнетривких бетонів. Однак, вогнетривкі бетонні маси на цих в'язучих мають обмежене використання через деградацію міцності внаслідок структурних дефектів, викликаних процесами дегідратації, руйнуванням зв'язків, утворенням легкоплавких сполук [1].

На відміну від бетонів на кальційалюмінатних цементах, бетони на алюмофосфаткальцієвому (АФК) зв'язуючому зберігають свою структурну цілісність, коли піддаються тривалому впливу високих температур, циклічного нагрівання та охолодження, інших шкідливих умов корозії та ерозії, що мають місце у високотемпературних промислових процесах. Це має послідовний вплив на термін служби та експлуатацію вогнетривких бетонних футерівок на АФК зв'язуючому, а саме: швидке виконання вогнетривкої футерівки та низькі конструкційні витрати; монолітність конструкцій; набирання початкової міцності вимагає менших термінів; скорочене та спрощене обслуговування високотемпературних агрегатів.

Враховуючи економічні вимоги, дуже важливим є швидке переустановлення футерівок технологічних агрегатів. Набирання початкової міцності у процесі прогріву вогнетривкої футерівки на АФК зв'язуючому впродовж 8—10 год, на відміну від 24 год після затворення для високоглиноземних цементів і 28 діб для нормального портландцементу, може стати звичним етапом перед заключним прогрівом футерівок агрегатів, виконаних з використанням в'язучих суспензій [2].

Експериментальна частина

Розробка складів щільних вогнетривких бетонів критично залежить від вимоги мінімальної поруватості та усадки для забезпечення стабільності об'єму. Важливо також, щоб порожнини між зернами заповнювача та в'язучого були заповнені для досягнення належної вкладеності та зручної оброблюваності бетонної суміші.

Серед різних вогнетривких заповнювачів, які можуть бути розглянуті для оцінки зв'язуючої здатності усіх типів АФК зв'язуючих, тільки плавлений і спечений корунд мають адекватну вогнетривкість та є достатньо хімічно інертними. Характеристиками заповнювачів, які суттєво впливають на умови тверднення, є наявність розчинних солей, колоїдних часток, розподіл часток за розмірами, кількість та розмір пор [3]. За винятком більшої кількості відкритих пор у більш крупних зерен плавленого корунду, обидва заповнювача можуть бути достатньо контрольованими, щоб не впливати на процес тверднення.

Дослідження АФК зв'язуючих у бетонних композиціях вимагає, щоб зміни розміру часток заповнювача були зведені до мінімуму. Це може бути досягнуто використанням обмеженої кількості розмірів часток заповнювача для наближення до їх ідеального розподілу, здатного забезпечити максимальну упаковку. У випадку двофракційних сумішей заповнювачів, максимальна упаковка забезпечується за вмісту 60—70 % крупної та 30—40 % дрібної фракції. У той же час, щільна упаковка забезпечується у тих випадках, коли середній діаметр дрібного заповнювача у 6—7 разів менше за діаметр крупного. Згідно з Андреасом [4], щільна упаковка заповнювача у бетонах можлива за умови, яку характеризує рівняння:

$$Y_i = 100 \sqrt{\frac{d_i}{D}},$$

де Y_i — кількість фракції розміром d_i , %; D — розмір найбільш крупної фракції суміші, мм; d_i — розмір будь-якої заданої фракції, мм.

Враховуючи це, для суміші з максимальним розміром зерна 3 мм щільну упаковку заповнювача можна отримати за вмісту 60 % фракції 3—0,5 мм і 40 % фракції менше 0,5 мм. Для суміші з максимальним розміром зерна 2 мм щільну упаковку заповнювача можна отримати за вмісту 50 % фракції 2—0,5 мм і 50 % фракції менше 0,5 мм. Оскільки у складі АФК бетонів як

зв'язка використовується суспензія з максимальним розміром часток 0,05 мм, попередньо проведені розрахунки дали нагоду використати заповнювач, який містить 60 % фракції 2—0,5 мм і 40 % фракції менше 0,5 мм, для подальших досліджень бетонних композицій.

З метою визначити оптимальне співвідношення «заповнювач — зв'язка» у складі АФК бетонних мас, слід виходити з таких вимог: бетонна маса повинна мати належну вкладеність; відливки з цієї маси після сушіння повинні мати однорідну структуру, достатню міцність та мінімальну усадку за температури експлуатації [2]. Крім того, бажано використовувати маси з мінімально необхідним вмістом суспензії, оскільки остання є носієм фосфорного ангідриду. Висока концентрація P_2O_5 в АФК бетонних масах є небажаною через його дестабілізуючий вплив за високих температур.

Для виготовлення суспензій було обрано співвідношення фаз клінкеру АФК цементу, мас. %: $CaAl_4O_7$ — 60, $CaAl_2O_4$ — 20 та $Ca_3P_2O_8$ — 20. Суспензії виготовлялись з глинозему, карбонату кальцію та водного розчину ортофосфорної кислоти шляхом мокрого помелу впродовж 6 год [5]. У таблиці наведено склади, що використовуються для виготовлення щільних вогнетривких бетонів.

Таблиця

Склади вогнетривких бетонних мас

Компоненти бетонної суміші	Вміст компонентів, мас. %			
	Індекси мас			
	ВЛ-1	ВЛ-2	ВЛ-3	ВЛ-4
	Л-1	Л-2	Л-3	Л-4
АФК суспензія з максимальним розміром часток 0,05 мм	20	25	30	40
Заповнювач: плавлений або спечений корунд фракція 2—0,5 мм фракція < 0,5 мм	60	60	60	60
	20	15	10	—

Слід зазначити, що за консистенцією маси ВЛ є вібролитими, маси Л — литими. Разом з тим, у структурі зразків, отриманих з мас складів ВЛ-3 та Л-3, лише намічається, проте у структурі зразків ВЛ-4 та Л-4 чітко спостерігається розшарування між зернами заповнювача, що осіли, і дрібнодисперсною суспензією. Як наслідок — деформація відливок під час сушіння через різну усадку цих шарів.

Збільшення вмісту суспензії у масах з 20 до 40 % і, відповідно, збільшення вмісту P_2O_5 з 0,093 до 0,185 % покращує фізико-механічні властивості бетонів (рис. 1), причому при переході від вібролитих до литих мас. Подальше збільшення вмісту суспензії не покращує властивостей бетонів внаслідок їх розшарування.

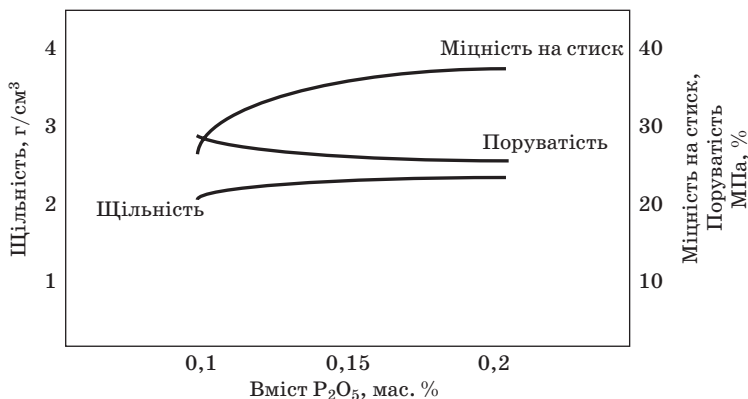


Рис. 1. Вплив вмісту P_2O_5 на фізико-механічні властивості АФК бетонів

Керуючись вищезазначеними критеріями, що висуваються до бетонних мас, найбільш оптимальним для мас на плавленому або спеченому корундовому заповнювачі є склад Л-3 із вмістом 30 % в'язучої суспензії і 70 % заповнювача.

Результати та їх обговорення

Попередньо обговорена проблема, пов'язана з втратою міцності під час тверднення, обмежує використання високоглиноземних (ВГ) та АФК в'язучих гідратаційного типу. Більш низька міцність тужавіючих коагуляційних матриць ВГ та АФК цементів, порівняно з кристалічними в інтервалі температур 300—900 °С, стримує їх використання для отримання необхідних властивостей після випалу [6]. На відміну від гідралічних цементів, суспензія містить менше 1 % колоїдного компоненту і відносно великі кількості гідроксильних груп не впливають на усадку та інші фізико-механічні характеристики бетонів на АФК суспензії, таким чином розміцнення та реструктуризація впродовж нагрівання не відбувається [5]. Це пояснюється зміцненням міжзеренних контактів за рахунок гетеровалентного спікання за вакансійним механізмом.

Оцінка поведінки АФК вогнетривких бетонів в умовах експлуатації безпосередньо пов'язана з впливом фосфатовмісних фаз, що утворюються у в'язучій суспензії, на термомеханічні властивості. Підвищення температури вище 300 °С забезпечує наявність фази $C_{12}A_7$ та подальше утворення алюмофосфатних гідратів складу $(AP)_3H_5$ та $(AP)_2H_3$. В інтервалі температур 600—1000 °С утворюються СА та C_3P , які вже після 1000 °С сприяють початку кристалізації CA_2 та АР.

Рис. 2 ілюструє високу міцність зразків після випалу, що пояснюється присутністю на міжзеренних границях фосфатовмісних гелеподібних фаз, які після 1400 °С перетворюються на склоподібні прошарки складу АР ($AlPO_4$ або кристобафіт). Завдяки низькому ТКЛР $AlPO_4$ за 900 °С ($6,9 \cdot 10^{-6}$ 1/°С), його подальша кристалізація після 1100 °С супроводжується розпушенням бетонів, що сприяє утворенню мікротріщинуватої структури, здатної релаксувати термічні напруження під час наступного термоциклування [7].

Термостійкість корундового бетону на АФК зв'язуючому визначалась методом теплотмін за режимом «1300 °С — повітря». Краща термостійкість корундового бетону на АФК зв'язуючому приписується наявності закритих пор розміром менше 5—10 мкм. Останні, як вважається, виконують функцію «запобіжника» тріщин і сприяють кращому механічному зв'язуванню більш грубих дефектних поверхонь заповнювача [8]. Крім того, збільшення показників міцності бетону на АФК суспензії пояснило б більш ефективне її використання порівняно з АФК гідралічним цементом, де частина в'язучого (цементу) втрачається у великих відкритих порах крупних зерен заповнювача (рис. 2).

Застосування бетону на АФК зв'язуючому (суспензії) дає нагоду суттєво прискорити процес виконання футерівки, оскільки не потребує часу на тверднення для набирання початкової міцності на відміну від бетону на АФК гідралічному цементі. Необхідна структурна цілісність та зміцнення досягаються вже під час експлуатації (сушіння та прогріву) технологічного агрегату. Властиві для бетону на АФК цементі додаткова усадка та розміцнення в інтервалі температур 300—900 °С не мають місце, а отже, фізико-механічні властивості футерівки не погіршуються.

Отримані АФК вогнетривкі бетони зберігають свою об'ємосталість при тривалих періодах циклічного нагрівання та охолодження (понад 30 теплотмін), що мають місце у високотемпературних промислових процесах, характеризуються вогнетрив-

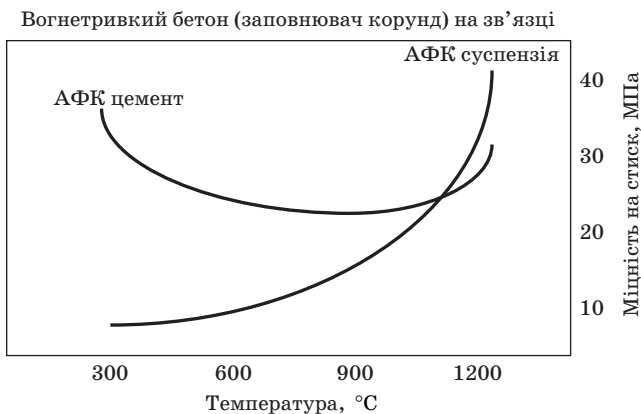


Рис. 2. Порівняльна характеристика міцності АФК бетонів

кістю $> 1700^{\circ}\text{C}$. Готовим футерівкам потрібно лише сушіння за 300°C і дві години для набирання достатньої міцності, тоді як прогрів у робочому інтервалі температур упродовж 8—10 год забезпечує експлуатаційні показники міцності до 40 МПа.

Висновки

Вочевидь, що для багатьох галузей промисловості подальший прогрес буде можливим за умови створення більш ефективних вогнетривів нових типів. Високі термічна та ерозійна стійкість, а також високі післявивипалювальні показники міцності, отримані для корундових бетонних композицій на АФК зв'язуючому (суспензії), пояснюють гарні експлуатаційні характеристики, що їх продемонструвала монолітна вогнетривка футерівка, виконана для установки газифікації вугілля. Безперечно, суспензії як в'язуче для вогнетривких бетонів, отримані шляхом спеціальної обробки дрібнодисперсної фракції заповнювача, заслуговують на подальше зростання інтересу до їх використання.

Бібліографічний список

1. Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry. Heidelberg (DE) : Springer Publ., 2014. 700 p.
2. Pivinskiy U. E., Kashcheiev I. D. Unshaped Refractory Materials : Manual : in 2 vol. Unshaped Refractory Materials Properties and Application. Moscow : Teplotechnik, 2004. Vol. 2, 400 p.

3. Геворкян Э., Семченко Г. Современные композиционные материалы. Интегрированные технологии обработки материалов. Saarbrücken (Deutschland) : Lambert Academic Publishing, 2016. 384 p.
4. Morrison S. R. The Chemical Physics of Surfaces. Springer (US) : New York, 2013. 438 p.
5. Nagorniy A. Mechano-chemical phosphates binder for bonding refractory castables. 17th Int. Conf. on Building Materials. Weimar (Deutschland) : 2009. Vol. 1. P. 857—862.
6. Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses / ed. by A. Riley. Wilmington (USA) : Scitus Academics, 2017. 314 p.
7. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / под ред. Г. Рouchка, Х. Вутнау / пер. с нем. Москва : Интермет Инжиниринг, 2010. 392 с.
8. Composite Materials : Design and Applications. 3rd ed. / ed. by D. Gay. Boca Raton (USA) : CRC Press, 2014. 635 p.

References (transliterated):

1. Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry. Heidelberg (DE), Springer Press, 2014. 700 p.
2. Pivinskiy U. E., Kashcheiev I. D. Unshaped Refractory Materials: Manual : in 2 vol. Unshaped Refractory Materials Properties and Application. Moscow, Teplotekhnika Publ., 2004. Vol. 2, 400 p. (in Russian).
3. Gevorkjan Je., Semchenko G. *Sovremennye kompozicionnye materialy. Integrirrovannye tehnologii obrabotki materialov* [Modern composite materials. Integrated material handling technologies]. Saarbrücken (Deutschland), Lambert Academic Publ., 2016. 384 p. (in Russian).
4. Morrison S. R. The Chemical Physics of Surfaces. Springer (US), New York Press, 2013. 438 p.
5. Nagorniy A. Mechano-chemical phosphates binder for bonding refractory castables. 17th Int. Conf. on Building Materials. Vol. 1. Weimar (Deutschland), 2009, pp. 857—862.
6. Riley A., ed. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*. Wilmington (USA), Scitus Academics Press, 2017. 314 p.
7. Rus. ed.: Rouchka G., Vutnau H., ed. *Ogneupornye materialy. Struktura, svoystva, ispytaniya : spravochnik* [Refractory materials. Structure, properties, tests : directory]. Moscow, Intermet Inzhiniring Publ., 2010. 392 p.
8. Gay D., ed. Composite Materials : Design and Applications. 3rd ed. Boca Raton (USA), CRC Press, 2014. 635 p.

*Рецензенти: д-р техн. наук Корогодська А. Н.,
канд. техн. наук Хончик І. В.*