



ISSN 1993-3495 online

СОВРЕМЕННОЕ ПРОМЫШЛЕННОЕ И ГРАЖДАНСКОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО
СУЧАСНЕ ПРОМИСЛОВЕ ТА ЦИВІЛЬНЕ БУДІВНИЦТВО
MODERN INDUSTRIAL AND CIVIL CONSTRUCTION

2018, ТОМ 14, НОМЕР 4, 201–207

УДК 666.974.2

МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ С ПОВЫШЕННЫМИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Е. Т. Бородай

*ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,
2, ул. Державина, г. Макеевка, ДНР, 86123.*

E-mail: digobor@yandex.ru

Получена 29 октября 2018; принята 23 ноября 2018.

Аннотация. Разработаны щелочные вяжущие периклазового и шпинельного составов на основе водных растворов силикатов натрия. В качестве наполнителей и структурообразующих компонентов предложены огнеупорные минеральные материалы, исследованы физико-механические свойства камня магнезиальных вяжущих при нагреве. Установлено, что твердение вяжущих на основе периклаза, затворенного жидким стеклом, происходит в результате образования $Mg(OH)_2$ и гелеобразного натриево-магниевого гидросиликата, обеспечивающего гидравличность камня вяжущего. При средних температурах 600...900 °С происходит упорядочение структуры аморфизированных продуктов твердения вяжущих, в процесс перекристаллизации вовлекаются наполнители, сохранявшие до этого инертность. Исследованы свойства огнеупорных бетонов на периклазовых заполнителях на шпинельной связке с использованием домолотого технического глинозема в качестве высокоглиноземистой добавки. Установлено, что бетоны на периклазовой связке характеризуются невысокой термической стойкостью, которую можно увеличить в 1,5–2,0 раза при использовании шпинельной связки.

Ключевые слова: огнеупорные бетоны, периклаз, глинозем, жидкое стекло.

МАГНЕЗІАЛЬНІ ВОГНЕТРИВКІ БЕТОНІ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ З ПІДВИЩЕНИМИ ТЕРМОМЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

К. Т. Бородай

*ДОН ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»,
2, вул. Державіна, м. Макіївка, ДНР, 86123.*

E-mail: digobor@yandex.ru

Отримана 29 жовтня 2018; прийнята 23 листопада 2018.

Анотація. Розроблено лужні в'язучі периклазового і шпінельного складів на основі водних розчинів силікатів натрію. Як наповнювач та структуротвірні компоненти запропоновані вогнетривкі мінеральні матеріали, досліджено фізико-механічні властивості каменю магнезіальних в'язучих при нагріванні. Встановлено, що твердіння в'язучих на основі периклазу, зачиненого рідким склом, відбувається в результаті утворення $Mg(OH)_2$ і гелеподібного натрієво-магнієвого гідросилікату, що забезпечує гідравлічність каменю в'язучого. При середніх температурах 600...900 °С відбувається впорядкування структури аморфізованих продуктів твердіння в'язучих, в процес перекристалізації залучаються наповнювачі, які зберігали до цього інертність. Досліджено властивості вогнетривких бетонів на периклазових заповнювачах на шпінельній зв'язці з використанням домеленого технічного глинозему як високоглиноземистої добавки. Встановлено, що бетоны на периклазовій зв'язці характеризуються невисокою термічною стійкістю, яку можна збільшити в 1,5–2 рази при використанні шпінельної зв'язки.

Ключові слова: вогнетривкі бетоны, периклаз, глинозем, рідке скло.

MAGNESIUM REFRACTORY CONCRETES BASED ON ALKALINE BINDERS WITH ENHANCED THERMOMECHANICAL PROPERTIES

Ekaterina Boroday

*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture,
2, Derzhavina Str., Makeyevka, DPR, 86123.*

E-mail: digobor@yandex.ru

Received 29 October 2018; accepted 23 November 2018.

Abstract. Alkaline binders of periclase and spinel compounds based on aqueous solutions of sodium silicates have been developed. Refractory mineral materials have been proposed as fillers and structure-forming components; the physic mechanical properties of the magnesium binder stone during heating have been investigated. It has been established that hardening of binders on the basis of periclase, closed with liquid glass, occurs as a result of the formation of $Mg(OH)_2$ and a gel-like sodium-magnesium hydrosilicate, which ensures the hydrability of the binder stone. At average temperatures of 600...900 °C, the structure of amorphized hardening products of binders is ordered, and fillers are involved in the process of pericrisalization, which previously remained inert. The properties of refractory concretes on periclase aggregates on a spinel bundle with the use of dredged technical alumina as a high-alumina additive are investigated. It was established that concretes on a periclase bond are characterized by a low thermal resistance, which can be increased by 1,5–2,0 times with the use of a spinel bundle.

Keywords: refractory concretes, periclase, alumina, liquid glass.

Введение

Развитие технологии металлургического производства обуславливает развитие технологии огнеупорных материалов и связанных с ней технологий устройства и эксплуатации футеровок тепловых агрегатов. Интенсификация процессов выплавки, внепечной обработки и разливки стали с одновременным повышением ее качества определяют повышение требований к надежности футеровки при условии минимизации удельных затрат на огнеупоры на тонну стали [1]. В этих условиях для производителей огнеупоров актуальным является поиск новых огнеупорных материалов с повышенными термомеханическими свойствами, которые позволяют снизить производственные и энергетические затраты потребителей при обеспечении выплавки стали высокого качества.

Выполненные в работах [1–8] обзоры современного состояния рынков металлургии и огнеупоров позволяют сделать ряд существенных

выводов о перспективах отдельных видов огнеупорных материалов.

На протяжении последних десятилетий наблюдается общемировая тенденция повышение доли неформованных огнеупоров и изделий из огнеупорных бетонов. В настоящее время в США и Евросоюзе 45...60 % используемых огнеупоров — это высококачественные неформованные огнеупорные материалы. В Японии в 2012 году доля неформованных огнеупоров достигла 68 %.

Совершенствование технологии изготовления неформованных огнеупорных материалов и технологии выполнения футеровочных работ (саморастекание, торкретирование, шоткретирование) особенно с использованием низко-, ультранизко- и бесцементных огнеупорных бетонов позволяет снизить капитальные затраты, затраты на оборудование и энергозатраты при их производстве.

Улучшение термомеханических свойств неформованных огнеупоров позволяет уменьшать общую толщину футеровки, что способствует

увеличению вместимости сталеразливочных ковшей, а следовательно, и производительности выплавки стали.

Магнезиальные материалы являются одним из основных и наиболее перспективных видов огнеупоров. Они имеют огромное значение для промышленности, т.к. из широко доступных это одни из самых высокоогнеупорных материалов. Основными видами этих огнеупорных материалов являются периклазовые на периклазовой или шпинельной связках. В общем объеме производства огнеупоров доля магнезиальных за последние 10...15 лет возросла примерно с 20 до 25%. Это объясняется тем, что периклаз и шпинель не претерпевают модификационных превращений при нагреве, их тепловое расширение изотропно, они характеризуются значительной химической стойкостью к агрессивному воздействию расплавов металлов и основных шлаков.

В связи с высоким и неравномерным линейным температурным расширением (для температурного интервала 25...1 000 °С средний коэффициент линейного температурного расширения $\alpha = 13,5 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹, для 1 000...1 200 °С $\alpha = 22,5 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹, для 1 200...1 500 °С $\alpha = 20,0 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹), невысокими теплопроводностью и прочностью при высоких температурах периклазовые огнеупоры имеют низкую термостойкость. Она существенно возрастает при переходе от периклазовых к шпинельным огнеупорам, которые состоят в основном из соединений $MgO \cdot R_2O_3$, где R-Al, Cr [9, 10].

Алюмомагнезиальная шпинель плавится при температуре 2 105 °С. С периклазом она образует прямую связь в виде контактов с частичным взаимным прорастанием, что обеспечивает плотную и прочную связь. Высокую совместимость шпинель проявляет и к корунду, образуя с ним твердые растворы широкого состава, дающие эвтектику (98,2% Al_2O_3) при 1 920 °С [11].

Высокая термическая стойкость шпинели, соизмеримая с термостойкостью рядового шамота, объясняется сравнительно низким коэффициентом линейного температурного расширения $\alpha = 5,9 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹ [11]. Шпинель обладает высокой коррозионной стойкостью по отношению к расплавам металлов, шлаков, оксидов железа. В отличие от периклазовых, огнеупоры на ее основе не гидратируются водой и не требуют гидроизоляции при хранении [10, 11].

В работах [12, 13] показано, что на основе тонкодисперсного периклаза, затворенного жидким стеклом, можно получить нормально твердеющие и пропаренные вяжущие активностью 9...19 МПа. Прочность цементного камня на их основе после сушки до постоянной массы при температуре 110 °С повышается до 15...46 МПа. При введении соответствующих количеств порошкообразных муллитокорунда или корунда, содержащих соответственно 96,9 и 92,2% Al_2O_3 , прочность затвердевших вяжущих шпинельного состава составляет 7...39 МПа, а после последующей сушки повышается до 15...78 МПа.

Цель работы

Исследовать влияние температуры нагрева и количества структурирующих добавок на прочностные свойства и линейные температурные деформации камня магнезиальных вяжущих и на основе полученных вяжущих разработать магнезиальные бетоны на шпинельной связке с использованием домолотого технического глинозема в качестве высокоглиноземистой добавки.

Объекты и методы исследований

В качестве структурообразующих компонентов и микронаполнителей вяжущих использованы тонкодисперсные материалы с остатком на сите 0,08 мм 1,1...8,7%. В качестве высокоглиноземистых микронаполнителей использовались технический глинозем, содержащий 99,6% Al_2O_3 , и указанные корунд и муллитокорунд. Спеченный периклаз содержал 96,8% MgO. Заполнители фракций 0,16...5 мм и 5...10 мм готовились из спеченного периклаза.

Свойства камня вяжущих исследовались на образцах 2×2×2 см, заформованных из теста нормальной густоты. Образцы нагревались в электрических печах с нихромовыми либо карбидокремниевыми нагревателями со скоростью 200±20 °С/час, выдерживались при контрольной температуре в течение 4 часов и охлаждались вместе с печами. Испытание прочности при сжатии в холодном состоянии проводилось по ГОСТ 10180-90 в части скорости нагружения. Линейные температурные деформации камня вяжущих изучались на dilatометре с трубкой и передающим стержнем из кварцевого стекла.

Бетонные образцы-кубы с ребром 7 см изготавливались методом виброформования из смесей подвижностью 1...2 см. Образцы вяжущих и бетонов твердели 28 суток в нормальных условиях, затем высушивались до постоянной массы при температуре 105...110 °С. До более высоких температур нагрев образцов производился со скоростью 200±20 °С/час и выдержкой при контрольных температурах в течение 4 часов, Охлаждение происходило вместе с отключенной электропечью.

Исследования свойств камня вяжущих

Результаты исследования влияния температуры прогрева на прочность камня вяжущих приведены в таблице 1.

Исследования показали, что прогрев при 600 °С вызывает существенное разупрочнение камня вяжущего на основе периклаза. При дальнейшем повышении температуры обжига прочность камня жидкостекольного вяжущего (состав 1) непрерывно растет и после прогрева при

Таблица 1. Зависимость прочности камня ($R_{сж}$) магниальных вяжущих от температуры прогрева и количества структурирующих добавок

№ пп	Состав порошковой части вяжущих, %	$R_{сж}$, МПа, после прогрева при температуре, °С					
		55.0 100	37.9 69	48.9 89	51.1 93	58.9 107	93.2 169
1	периклаз	55.0 100	37.9 69	48.9 89	51.1 93	58.9 107	93.2 169
2	периклаз + глинозем	26.7 100	29.9 112	27.8 104	19.0 71	6.4 24	4.8 18
3	периклаз + алюмосиликат	30.7 100	36.2 118	33.6 109	25.4 83	15.3 50	12.0 43

1 400 °С составляет 169 % от прочности высушенных образцов.

Результаты исследований линейных деформаций камня магниальных вяжущих, затворенных высокомолекулярным жидким стеклом показывают, что при нагреве до 200 °С температурное расширение образцов превышает их усадку (рис.), а дальнейший нагрев вызывает достаточно заметное сокращение, достигающее при температуре 500 °С значений 0,28...0,36 %.

При последующем повышении температуры характер деформации камня магниальных вяжущих существенно отличается от поведения высокоглиноземистых композиций. Если последние при прогреве в температурном интервале 700...1 000 °С претерпевают значительное сокращение, то магниальные подвержены расширению. При этом расширение последовательно увеличивается при переходе от периклазового вяжущего к составам с добавкой алюмосиликата и глинозема. Как уже указывалось выше, это явление связано с образованием из высокоплотных периклаза, алюмосиликата и глинозема, менее плотных натрий-магниевых силикатов, форстерита и магниальной шпинели.

В композиции «периклаз + жидкое стекло» таких продуктов перекристаллизации минимальное количество и расширение минимально.

Исследования свойств магниальных бетонов

Исследования влияния добавки технического глинозема в вяжущие на прочность и термостойкость бетона на периклазовых заполнителях (табл. 2 и 3) показали, что образцы в возрасте 28 суток характеризуются достаточной исходной прочностью, находящейся в пределах 13,9...22,5 МПа. При введении и увеличении содержания тонкомолотого глинозема прочность бетонов нормального твердения снижается.

Наоборот, последующая сушка при 110 °С вызывает упрочнение образцов тем большее, чем больше вводится в вяжущее технического глинозема. После обжига при 800 °С остаточная прочность R_{800}/R_{110} бетонов составляет 32...44 %, заметно увеличиваясь в составах с добавкой глинозема. Наоборот, после прогрева при 1 400 °С остаточная прочность периклазового бетона (60 %) выше, чем у бетонов со шпинельной

Таблица 2. Составы магнезиальных бетонных смесей

№ пп	Расход материалов, %				раствор Na ₂ O·2,9SiO ₂ плотностью 1,30 г/см ³ (сверх 100 %)
	дисперсные		периклаз		
	периклаз	глинозем	0,16...5 мм	5...10 мм	
1	25	–	37,5	37,5	11,0
2	16,7	8,3	37,5	37,5	11,6
3	12,5	12,5	37,5	37,5	12,4

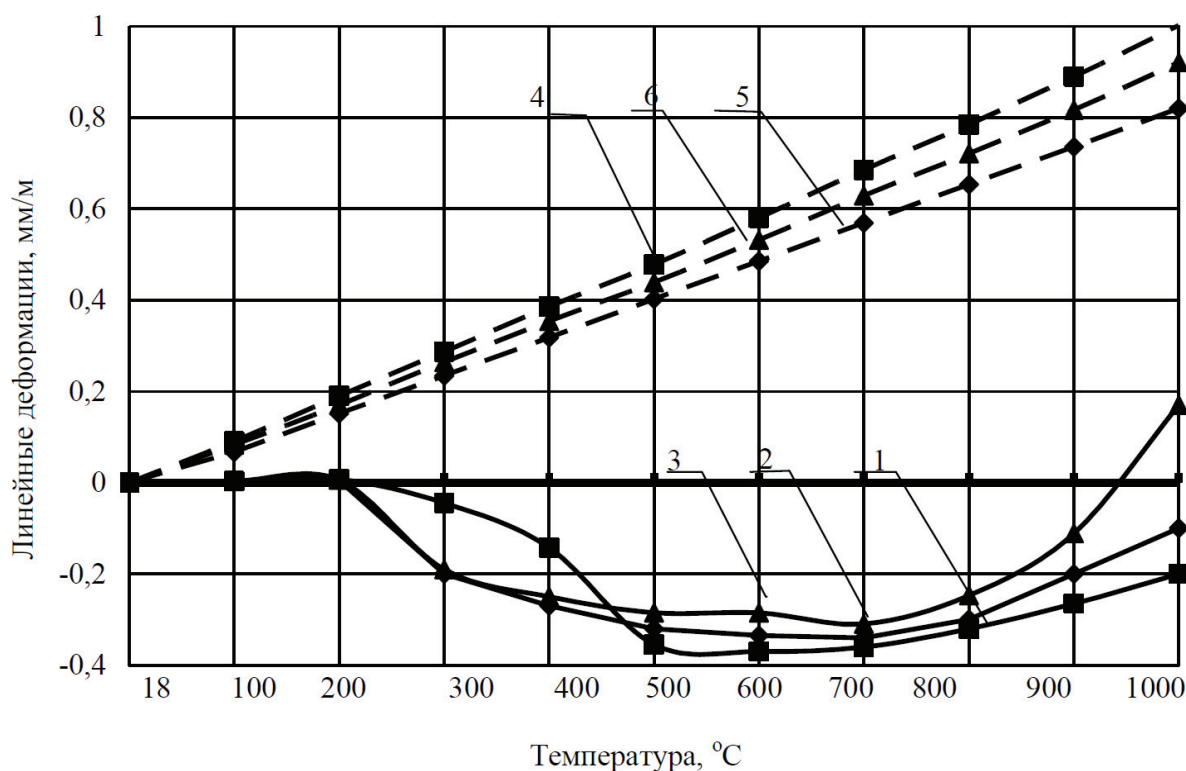


Рисунок. Зависимость линейных температурных деформаций камня магнезиальных вяжущих на жидком стекле от температуры прогрева: 1 – периклаз, первый нагрев; 2 – периклаз + алюмосиликат, первый нагрев; 3 – периклаз + глинозем, первый нагрев; 4 – периклаз, второй нагрев после обжига при 1 400 °С; 5 – периклаз + алюмосиликат, второй нагрев после обжига при 1 400 °С; 6 – периклаз + глинозем, второй нагрев после обжига при 1 400 °С.

связкой, но и для последних она увеличивается по сравнению с температурой 800 °С до 47...55 %.

В отличие от камня вяжущих снижение прочности бетонов в температурном интервале 800...1 400 °С связано, вероятно, с нарушением сплошности вновь образующейся и претерпевающей значительную усадку керамической вяжущей матрицы вокруг зерен предварительно спекшихся заполнителей, которые при нагреве только расширяются.

Выводы

Разработаны щелочные вяжущие периклазового и шпинельного составов на основе водных растворов силикатов натрия, в качестве наполнителей и структурообразующих компонентов предложены огнеупорные минеральные материалы, исследованы физико-механические свойства камня магнезиальных вяжущих при нагреве. Установлено, что твердение вяжущих на основе периклаза, затворенного жидким стеклом, происходит в результате образования Mg(OH)₂

Таблица 3. Влияние температуры прогрева на прочность ($R_{сж}$) и термостойкость магниальных бетонов

№№ составов по табл. 2	$R_{сж}$ (МПа – числитель, % – знаменатель) после прогрева при температуре, °С				Термостойкость в циклах водных теплосмен 800↔20 °С (после прогрева при: 800 °С – числитель, 1 400 °С – знаменатель)
	20	110	800	1400	
1	$\frac{22,5}{88}$	$\frac{25,7}{100}$	$\frac{8,2}{32}$	$\frac{15,4}{60}$	$\frac{7}{12}$
2	$\frac{18,4}{66}$	$\frac{27,7}{100}$	$\frac{12,2}{44}$	$\frac{13,0}{47}$	$\frac{12}{16}$
3	$\frac{13,9}{32}$	$\frac{43,5}{100}$	$\frac{17,4}{40}$	$\frac{23,9}{55}$	$\frac{14}{18}$

и гелеобразного натриево-магниевого гидросиликата, обеспечивающего гидравличность камня вяжущего. При средних температурах 600...900 °С происходит упорядочение структуры аморфизированных продуктов твердения вяжущих, в процесс перикристаллизации вовлекаются наполнители, сохранявшие до этого инертность. Взаимодействие новых соединений с более огнеупорными наполнителями ведет к образованию керамической связки из более тугоплавких и огнеупорных кристаллических соединений, что способствует уплотнению, повышению прочности и снижению открытой пористости камня вяжущих.

Исследованы свойства огнеупорных бетонов на периклазовых заполнителях на шпинельной связке с использованием домолотого технического глинозема в качестве высокоглиноземистой добавки. Установлено, что бетоны на пери-клазовой связке характеризуются невысокой термической стойкостью. Она увеличивается в 1,5–2,0 раза при использовании шпинельной связки, что связано не только с увеличением остаточной прочности, но и, вероятно, с понижением ее коэффициента линейного температурного расширения.

Литература

1. Аксельрод, Л. М. Стратегические направления развития огнеупорных материалов для металлургии России / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. 2015. № 5. С. 17–28.
2. Аксельрод, Л. М. Конкуренция на металлургическом рынке – двигатель конкуренции на рынке огнеупоров / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. 2016. № 7. С. 3–15.
3. Кононов, В. А. Анализ мирового рынка сырья и огнеупоров – Новые огнеупоры / В. А. Кононов // Новые огнеупоры. 2017. № 3. С. 186–194.
4. O'Driscoll, M. MagForum 2017 analysed the latest magnesia issues and markets, as well as spotting any potential newcomers to the industry / M. O'Driscoll // Iron & Steel Today. – July / August 2017. – Mode of access : http://imformed.com/wp-content/uploads/2017/09/IST_JULY_AUG_2017_p14.pdf.
5. O'Driscoll, M. Mineral Recycling Forum 2017 Review / M. O'Driscoll // refractories WORLDFORUM 9(2017) [3]. – Wednesday, 15 March, 2017. – Mode of access : <http://imformed.com/waste-deep-in-opportunities/>.

Reference

1. Aksel'rod, L. M. Strategic direction for refractory materials development in russian metallurgy / L. M. Aksel'rod // In: *New refractories*. 2015. № 5. P. 17–28. (in Russian)
2. Aksel'rod, L. M. Competition on the metallurgical market is the driver of competition on the market of refractories / L. M. Aksel'rod // In: *New refractories*. 2016. № 7. P. 3–15. (in Russian)
3. Kononov, V. A. Analysis of the global market for raw materials and refractories – New refractories / V. A. Kononov // In: *New refractories*. 2017. №. 3. P. 186–194. (in Russian)
4. O'Driscoll, M. MagForum 2017 analysed the latest magnesia issues and markets, as well as spotting any potential newcomers to the industry / M. O'Driscoll // Iron & Steel Today. – July / August 2017. – Mode of access : http://imformed.com/wp-content/uploads/2017/09/IST_JULY_AUG_2017_p14.pdf.
5. O'Driscoll, M. Mineral Recycling Forum 2017 Review / M. O'Driscoll // refractories WORLDFORUM 9(2017) [3]. – Wednesday, 15 March, 2017. – Mode of access : <http://imformed.com/waste-deep-in-opportunities/>.

6. O'Driscoll, Mike. Magnesia Supply to the Refractories Industry / Mike O'Driscoll // IMFORMED. – September 2017. – Mode of access : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>.
7. O'Driscoll, M. Refractorymagnesia supply update / M. O'Driscoll // IMFORMED. – March 2018. – Mode of access : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>.
8. O'Driscoll, Mike. The New World of China's refractory mineral supply / Mike O'Driscoll // IMFORMED. – September 2018. – Mode of access : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>.
9. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кашеев. – М. : Metallurgy, 1996. – 602 с.
10. Кайнарский, И. С. Основные огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. – М. : Metallurgy, 1974. – 367 с.
11. Балкевич, В. Л. Техническая керамика : учебное пособие для втузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / В. Л. Балкевич – М. : Стройиздат, 1984. – 256 с.
12. Ефремов, А. Н. Огнеупорные бетоны на основе щелочных вяжущих с повышенными термомеханическими свойствами / А. Н. Ефремов, П. В. Кривенко. – Макеевка : ДонНАСА, 2008. – 187 с.
13. Ефремов, А. Н. Щелочные вяжущие периклазового и шпинельного составов для огнеупорных бетонов на основе растворимых силикатов и алюминатов натрия / А. Н. Ефремов, Е. Т. Ширинова // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. 2007. Вип. 2007–6(68) Баштові споруди. С. 80–87.
6. O'Driscoll, Mike. Magnesia Supply to the Refractories Industry / Mike O'Driscoll // IMFORMED. – September 2017. – Mode of access : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>.
7. O'Driscoll, M. Refractorymagnesia supply update / M. O'Driscoll // IMFORMED. – March 2018. – Mode of access : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>.
8. O'Driscoll, Mike. The New World of China's refractory mineral supply / Mike O'Driscoll // IMFORMED. – September 2018. – Mode of access : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>.
9. Strelov, K. K. Theoretical foundations of the technology of refractory materials / K. K. Strelov, I. D. Kascheev. – M. : Metallurgy, 1996. – 602 p. (in Russian)
10. Kaynarsky, I. S. Basic refractories / I. S. Kaynarsky, E. V. Degtyareva. – M. : Metallurgy, 1974. – 367 p. (in Russian)
11. Balkevich, V. L. Technical ceramics: a textbook for technical colleges. – 2nd ed., Pererab. and add / V. L. Balkevich – M. : Stroyizdat, 1984. – 256 p. (in Russian)
12. Efremov, A. N. Refractory concretes based on alkaline binders with enhanced thermomechanical properties / A. N. Efremov, P. V. Krivenko. – Makeyevka : DonNASA, 2008. – 187 p. (in Russian)
13. Efremov, A. N. Alkaline binders of periclase and spinel compositions for refractory concretes based on soluble silicates and sodium aluminates / A. N. Efremov, E. T. Shirinova // In: *Proceeding of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture*. 2007. Vol. 2007–6(68) Tower structures P. 80–87. (in Russian)

Бородай Екатерина Таеровна – ассистент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

Бородай Катерина Таєрївна – асистент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: вогнетривкі в'язучі та бетони.

Boroday Ekaterina – Assistant, Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, SEI of Higher Vocational Education Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: heat-resistant binders and concretes.