



ISSN 1993-3495 online

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

2020, ТОМ 16, НОМЕР 1, 33–39

УДК 666.974.2

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Na_2O НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КАМНЯ ЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНАХ НА ПЕРИКЛАЗОВОЙ И ШПИНЕЛЬНОЙ СВЯЗКЕ

Е. Т. Бородай

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,
2, ул. Державина, г. Макеевка, ДНР, 86123.
E-mail: e.t.borodaj@donmasa.ru

Получена 07 февраля 2020; принята 27 марта 2020.

Аннотация. Предложены щелочные магнезиальные вяжущие периклазового и шпинельного составов на основе водных растворов силикатов натрия. Исследовано влияния содержания Na_2O в щелочных вяжущих на процессы структурообразования камня вяжущих. Определены температура деформации камня вяжущих под нагрузкой, а также электропроводность камня вяжущих в температурном интервале 20...1 400 °С. Показано, что нагрев выше температуры 550 °С вызывает скачкообразное повышение подвижности катионов натрия вяжущей матрицы. Это приводит к упорядочению структуры аморфных продуктов твердения вяжущих, а также вовлекает в процесс перекристаллизации инертные наполнители. Взаимодействие этих соединений с огнеупорными наполнителями ведет к образованию керамической связки из более тугоплавких и огнеупорных кристаллических фаз, что благоприятствует уплотнению, повышению прочности и снижению открытой пористости камня вяжущих. Определены термомеханические свойства бетонов на основе предложенных вяжущих.

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

ВПЛИВ ВМІСТУ Na_2O НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КАМЕНЮ ЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ В МАГНЕЗІАЛЬНИХ ВОГНЕТРИВКИХ БЕТОНАХ НА ПЕРИКЛАЗОВІЙ І ШПІНЕЛЬНІЙ ЗВ'ЯЗЦІ

К. Т. Бородай

ДОНУ ВПО «Донбаська державна академія будівництва і архітектури»,
2, вул. Державіна, м. Макіївка, ДНР, 86123.
E-mail: e.t.borodaj@donnasa.ru

Отримана 07 лютого 2020; прийнята 27 березня 2020.

Анотация. Запропоновано лужні магнезіальні в'язучі периклазового і шпинельного складів на основі водних розчинів силікатів натрію. Досліджено вплив вмісту Na_2O в лужних в'язучих на процеси структуроутворення каменю в'язучих. Визначено температуру деформації каменю в'язучих під навантаженням, а також електропровідність каменю в'язучих в температурному інтервалі 20...1 400 °С. Показано, що нагрів вище температури 550 °С викликає стрибкоподібне підвищення рухливості катіонів натрію в'язучої матриці. Це призводить до впорядкування структури аморфних продуктів твердіння в'язучих, а також залучає до процесу перекристалізації інертні наповнювачі. Взаємодія цих сполук з більш вогнетривкими наповнювачами веде до утворення керамічної зв'язки з більш тугоплавких і вогнетривких кристалічних фаз, що сприяє ущільненню, підвищенню міцності і зниженню відкритої пористості каменю в'язучих. Визначено термомеханічні властивості бетонів на основі запропонованих в'язучих.

Ключові слова: вогнетривкі бетони, периклаз, шпінель, рідке скло.

INFLUENCE OF Na₂O CONTENT ON THE STONE STRUCTURE FORMATION OF ALKALINE BINDERS IN MAGNESIAN REFRACTORY CONCRETES ON PERICLASE AND SPINEL BINDING

Ekaterina Boroday

*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture,
2, Derzhavina Str., Makeyevka, DPR, 86123.
E-mail: e.t.borodaj@donnasa.ru*

Received 07 February 2020; accepted 27 March 2020.

Abstract. Alkaline magnesia binders of periclase and spinel compositions based on aqueous solutions of sodium silicates are proposed. The influence of Na₂O content in alkaline binders on the processes of stone structure formation of binders is investigated. The temperature of deformation of the binderstone under load and the electrical conductivity of the binderstone in the temperature range of 20...1 400 °C, are determined. It was shown that heating above 550 °C causes a jump-like increase in the mobility of sodium cations of the binder matrix. This leads to ordering of the structure of amorphous products of binders, and also involves inert fillers in the recrystallization process. The interaction of these compounds with more refractory fillers leads to the formation of a ceramic binder from more refractory crystalline phases, which favors compaction, increased strength and reduced open porosity of the binder stone. The thermomechanical properties of concrete based on the proposed binders are determined.

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

Актуальность

На протяжении последних десятилетий наблюдается общемировая тенденция повышения доли неформованных огнеупоров и изделий из огнеупорных бетонов [1–6]. 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 металлургической промышленности вследствие высокой огнеупорности и доступности магнезиального сырья. Основными видами этих материалов являются периклазовые огнеупоры на периклазовой или шпинельной связках. В общем объеме производства огнеупоров доля магнезиальных за последние 10...15 лет возросла примерно с 20 до 25 %.

В качестве вяжущих для магнезиальных бетонов могут использоваться композиции на основе водных растворов MgCl₂, MgSO₄, фосфатов магния и жидкого стекла. Однако магнезиальные бетоны на основе MgCl₂ и MgSO₄ практически полностью теряют прочность при нагреве выше 700 °C, а композиции на магниевых фосфатах быстро схватываются и дают низкую прочность после затвердевания при нормальной температуре.

Бетоны на основе жидкого стекла – перспективный вид огнеупорных бетонов. Недостатком известных композиций таких бетонов является применение в качестве отвердителей жидкого стекла материалов, содержащих значительное количество плавней, что на 100...600 °С снижает предельную температуру использования и долговечность футеровок. Применение для таких вяжущих огнеупорных отвердителей, не содержащих плавни, или замена жидкого стекла его аналогом – раствором алюмината натрия снизит введение Na_2O до 0,5...2,0 % и сведет до минимума его отрицательное воздействие на показатели огневых свойств бетонов [7–8].

Цель работы

Исследование влияния содержания Na_2O в щелочных вяжущих на процессы структурообразования магнезиальных огнеупорных бетонов путем установления закономерностей синтеза минералов периклазовой и шпинельной связки в температурном интервале 20...1400 °С.

Основной материал

В качестве задач исследования были приняты:

- исследование температуры деформации под нагрузкой, а также электропроводности при различных температурах нагрева камня ще-

лочных вяжущих на периклазовой и шпинельной связке с целью установления закономерностей структурообразования вяжущей матрицы;

- исследование термомеханических свойств магнезиальных огнеупорных бетонов с использованием предложенных щелочных вяжущих.

При определении огнеупорности предложенных вяжущих систем было установлено, что она превышает температуру 2000 °С, а имеющееся оборудование не позволяло создать более высокую температуру с целью более точной оценки огнеупорности. В связи с этим были выполнены исследования зависимости температуры деформации камня вяжущих под нагрузкой 0,2 МПа согласно ГОСТ 4070-2014. Составы вяжущих и результаты исследования температуры деформации приведены в таблице 1.

Анализ результатов, приведенных в таблице 1, свидетельствует о том, что во всех случаях увеличение содержания Na_2O в составе вяжущих с 2 до 4 % приводит к незначительному снижению температуры деформации под нагрузкой в пределах 0,6...8,0 %. Следует отметить, что наименьшим значением снижения температуры деформации под нагрузкой относительно контрольного состава характеризуются вяжущие с минимальным содержанием оксида кремния.

Таблица 1. Влияние содержания Na_2O на температуру деформации под нагрузкой щелочных магнезиальных вяжущих

№ состава	Содержание компонентов, %				Температура деформации по ГОСТ 4070-2014, °С		
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	$t_{0,6}$	t_4	$t_{\text{разр.}}$
Контрольный	–	96,7	0,24	0,53	1 780	1 840	1 880
1	2	89,4	0,2	6,1	1 740	1 800	1 830
2	4	82	0,2	11,6	1 680	1 730	1 750
3	2	60,2	28,1	7,5	1 690	1 740	1 770
4	4	55,2	25,9	12,9	1 550	1 600	1 620
5	2	59,9	29,5	7	1 700	1 750	1 770
6	4	55,2	27,2	11,5	1 560	1 610	1 630
7	2	93	2,1	0,5	1 770	1 830	1 870
8	4	89,2	4	0,5	1 760	1 810	1 840
9	2	62,6	32,8	0,3	1 770	1 830	1 870
10	4	60	33,4	0,3	1 760	1 820	1 860
11	2	88,3	2,2	5	1 740	1 760	1 790
12	4	84,8	4,1	4,8	1 670	1 720	1 740

С целью определения характера участия катионов натрия в процессе структурообразования камня вяжущих при нагреве была исследована электропроводность камня периклазового и шпинельного вяжущих при нагреве (рис. 1).

Анализ результатов, приведенных на рисунке 1, позволяет предположить, что катионы натрия аморфных продуктов твердения вяжущих (рис. 2), сконцентрированные в пустотах силикатных сетки или каркаса, резко увеличивают свою подвижность при нагреве выше температуры 550...600 °С и переходят в более устойчивую связь с немостиковым кислородом. При этом происходит дробление силикатных анионов, увеличивается их подвижность и способность к перестройке структуры, в том числе под действи-

ем более сильных в ионном отношении катионов металлов с большей валентностью [9, 10].

Продукты твердения вяжущих выше температуры 550 °С проявляют повышенную химическую активность по отношению к огнеупорным наполнителям, инертным при низких температурах. Взаимодействие этих наполнителей с гидратированными и аморфизированными продуктами твердения вяжущих ведет к упорядочению структуры щелочных силикатов и алюмосиликатов, что сопровождается существенным замедлением роста электропроводности при температурах 700...1 000 °С и ее падением при втором нагреве образцов.

После обжига при 1 400 °С происходит прямое сращивание кристаллов периклаза и шпинели,

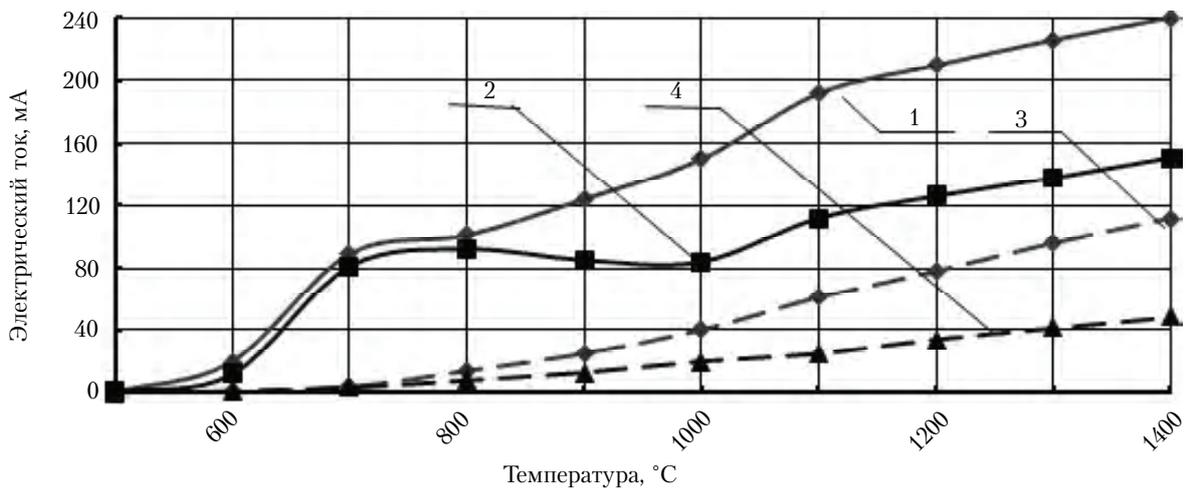


Рисунок 1. Влияние температуры нагрева на электропроводность камня вяжущих: 1, 3 – периклазовое вяжущее соответственно при первом и втором нагревах; 2, 4 – шпинельное вяжущее соответственно при первом и втором нагревах.

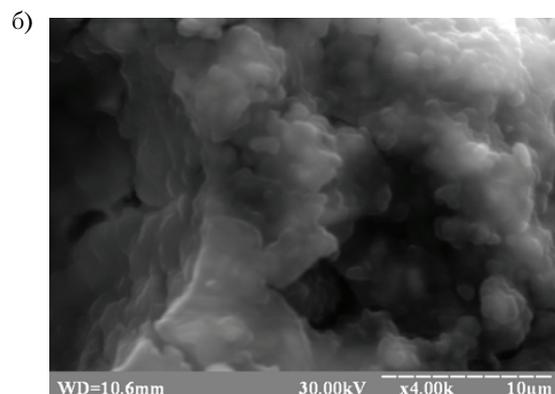
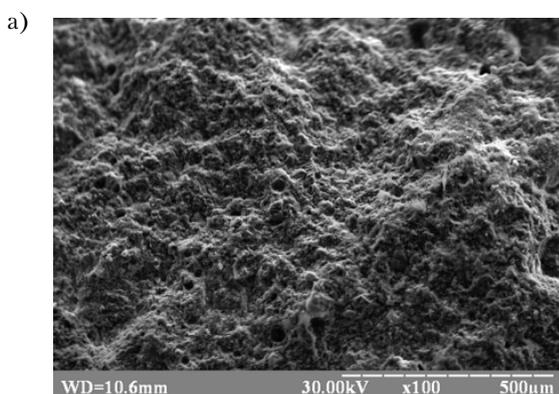


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности скола камня вяжущих на шпинельной связке после сушки при температуре 110 °С: а) увеличено в 100 раз; б) увеличено в 4 000 раз.

размеры кристаллических образований возрастают (рис. 3).

Исследования термомеханических свойств бетонов на основе предложенных вяжущих свидетельствуют о том, что их плотность и прочность

существенно возрастают при испытании как в холодном (табл. 2), так и в нагретом состояниях (рис. 4). Подъем температуры выше 900°C вызывает появление легкоплавких эвтектик и постепенное увеличение количества расплава, что

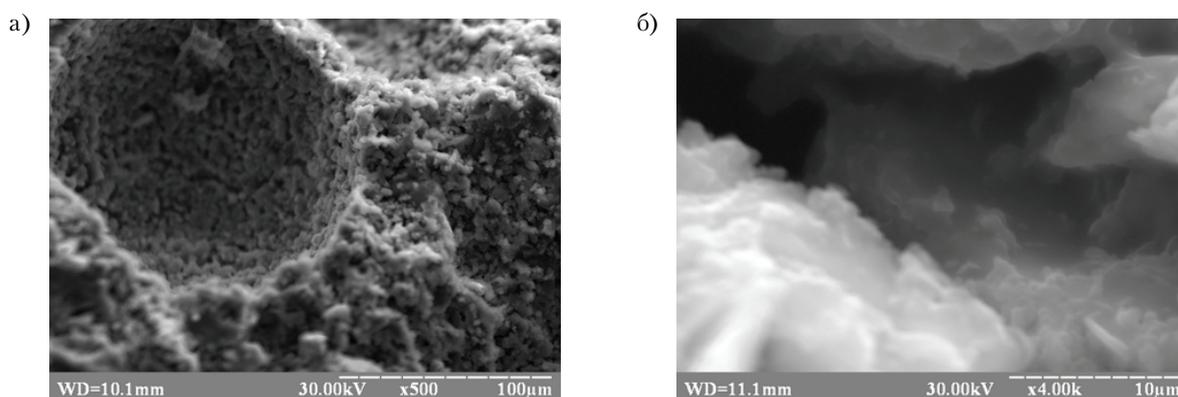


Рисунок 3. Микрофотографии поверхности скола камня вяжущих на шпинельной связке после обжига при температуре 1400°C : а) увеличено в 500 раз; б) увеличено в 4 000 раз.

Таблица 2. Основные термомеханические свойства магнезиальных бетонов на периклазовой и шпинельной связке

Прочность при сжатии, МПа					Средняя плотность, кг/м ³	
после прогрева при температуре, °С						
20	110	500	800	1 400	110	1 400
0,9–13,4	26,2–46,1	19,5–36,7	15,3–44,6	13,5–44,5	2 718–2 753	2 582–2 753

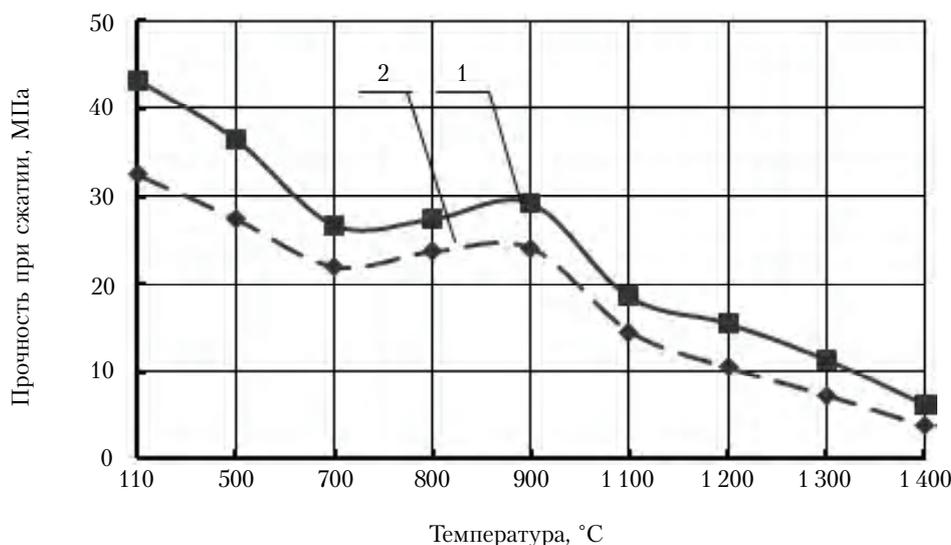


Рисунок 4. Зависимость прочности бетонов при сжатии в нагретом состоянии от температуры нагрева: 1 – бетон на периклазовом вяжущем; 2 – бетон на шпинельном вяжущем.

сопровождается падением прочности бетона в нагретом состоянии, практически прямо пропорциональным температуре. Вследствие затвердевания расплава прочность образцов в холодном состоянии после обжига при 1 400 °С остается практически одинаковой с прочностью аналогичных образцов, обожженных при 800 °С.

При первом нагреве в интервале температур 20...1 000 °С для бетонов характерно сравнительно равномерное температурное расширение, составляющее 8,2...9,5 мм/м. По разнице в величинах расширения при первом и втором нагревах можно заключить, что их огневая усадка небольшая и составляет 2,0...3,6 мм/м. Повторный нагрев периклазового бетона после предварительного обжига при 1 400 °С вызывает равномерное линейное температурное расширение, прямо пропорциональное температуре (табл. 3).

Деформации бетона на периклазовых заполнителях и шпинельной связке существенно отличаются. При нагреве до 200 °С их расширение не-

значительно и составляет $(2,8-3,2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$. При дальнейшем подъеме температуры до 400 °С наблюдается плавный рост расширения, а в температурном интервале 400...1 000 °С оно становится прямо пропорциональным температуре и по величине становится примерно таким же, как у чисто периклазового состава.

Выводы

В работе установлены закономерности влияния содержания Na_2O на огневые свойства и процессы минералообразования керамической связки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, что позволяет целенаправленно влиять на термомеханические свойства вяжущих за счет применения структурообразующих компонентов и наполнителей определенного химического состава.

Показано, что нагрев выше температуры 550 °С вызывает скачкообразное повышение подвижности катионов натрия аморфных дегидратированных щелочносиликатных соединений вяжущей матрицы, происходит дробление силикатных анионов. Это приводит не только к упорядочению структуры аморфизированных продуктов твердения вяжущих, но и вовлекает в процесс перекристаллизации наполнители, которые до этого сохраняли инертность. Взаимодействие этих соединений с более огнеупорными наполнителями ведет к образованию керамической связки из более тугоплавких и огнеупорных кристаллических фаз, что благоприятствует уплотнению, повышению прочности и снижению открытой пористости камня вяжущих.

Таблица 3. Зависимость коэффициента температурного расширения (α) от температуры

Вид бетона	$\alpha \cdot (10^{-6}) \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для температурных интервалов, $^\circ\text{C}$		
	20–200	200–400	400–1 000
Периклазовый	13,5		
Периклазовый на шпинельной связке	2,8–3,2	8,5–8,8	13,3–13,8

Литература

1. Аксельрод, Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы [Электронный ресурс] / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. 2017. № 11. С. 3–14. – Режим доступа : <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-11-3-14>.
2. Аксельрод, Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы [Электронный ресурс] / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. 2017. № 12. С. 3–12. – Режим доступа : <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-12-3-12>.

Reference

1. Akselrod, L. M. Ferrous metallurgy, refractory materials. Reality and Predictions [Electronic resource]. In: *New refractories*. 2017. № 11. P. 3–14. Access mode : <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-11-3-14>. (in Russian)
2. Akselrod, L. M. Ferrous metallurgy, refractory materials. Reality and Predictions [Electronic resource]. In: *New refractories*. 2017. № 12. P. 3–12. Access mode : <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-12-3-12>. (in Russian)

3. Кононов, В. А. Анализ мирового рынка сырья и огнеупоров. Новые огнеупоры [Текст] / В. А. Кононов // Новые огнеупоры. 2017. № 3. С. 186–194.
4. O'Driscoll, Mike. Mineral Recycling Forum 2017 Review [Электронный ресурс] / Mike O'Driscoll // Refractories WORLDFORUM 9 (7–8 March 2017, Rotterdam). Rotterdam, 2017. – Режим доступа : <http://imformed.com/waste-deep-in-opportunities/>.
5. O'Driscoll, Mike. Refractorymagnesia supply update [Электронный ресурс] / Mike O'Driscoll // IMFORMED. – March 2018. – Режим доступа : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>. – Назв. с экрана.
6. O'Driscoll, Mike. The New World of China's refractory mineral supply [Электронный ресурс] / Mike O'Driscoll // IMFORMED. – 2018. – Режим доступа : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>. – Назв. с экрана.
7. Ефремов, А. Н. Огнеупорные бетоны на основе щелочных вяжущих с повышенными термомеханическими свойствами [Текст] / А. Н. Ефремов, П. В. Кривенко. – Макеевка : ДонНАСА, 2008. – 187 с.
8. Ефремов, А. Н. Щелочные вяжущие периклазового и шпинельного составов для огнеупорных бетонов на основе растворимых силикатов и алюминатов натрия [Текст] / А. Н. Ефремов, Е. Т. Ширинова // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. 2007. Вип. 2007-6(68) Баштові споруди. С. 80–87.
9. Аппен, А. А. Химия стекла [Текст] – 2-е изд., испр. – Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1974. – 351 с.
10. Белов, Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами [Текст] / Н. В. Белов. – М. : изд. АН СССР, 1961. – 68 с.
3. Kononov, V. A. Global Market Analysis of Raw Materials and Refractories. New Refractories [Text]. In: *New refractories*. 2017. № 3. P. 186–194. (in Russian)
4. O'Driscoll, Mike. Mineral Recycling Forum 2017 Review [Electronic resource]. In: *Refractories WORLDFORUM 9*. Rotterdam, 2017. Access mode : <http://imformed.com/waste-deep-in-opportunities/> (in English)
5. O'Driscoll, Mike. Refractorymagnesia supply updates [Electronic resource]. In: *IMFORMED*. Rotterdam, 2017. Access mode : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>. The name on the screen. (in English)
6. O'Driscoll, Mike. The New World of China's refractory mineral supply [Electronic resource]. In: *IMFORMED*. 2018. Access mode : <http://imformed.com/get-imformed/presentations/>. The name on the screen. (in English)
7. Yefremov, A. N.; Krivenko, P. V. Refractory concretes based on alkaline binders with enhanced thermomechanical properties [Text]. Makeevka : DNACEA, 2008. 187 p. (in Russian)
8. Yefremov, A. N.; Shirinova, Ye. T. Alkaline binders of periclase and spinel compositions for refractory concrete based on soluble sodium silicates and aluminates [Text]. In: *Proceeding of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture 2007. Issue 2007-6(68): Tower structures*. P. 80–87. (in Russian)
9. Appen, A. A. Glass chemistry [Text]. – 2nd ed., corrected. Leningrad : Chemistry. Leningrad branch, 1974. 351 p. (in Russian)
10. Belov, N. V. Crystallochemistry of silicates with large cations [Text]. M. : USSR AS Publishing house, 1961. 68 p. (in Russian)

Бородай Екатерина Таеровна – ассистент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: усовершенствование физико-механических свойств огнеупорных вяжущих и бетонов.

Бородай Катерина Таєрiвна – асистент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: вдосконалення фізико-механічних властивостей вогнетривких в'язучих та бетонів.

Boroday Ekaterina – Assistant, Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: improvement of physical and mechanical properties of refractory binders and concrete.