

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук Л. А. Бабкина, канд. техн. наук И. В. Хончик,
Л. Н. Никулина, Т. Г. Тишина
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследование влияния вида гидравлического вяжущего на свойства низкоцементной глиноземошпинельной вибрационной бетонной смеси и образцов из нее

Введение

В мировой практике в футеровке сталеразливочных ковшей широко применяются низкоцементные глиноземошпинельные бетоны [1—5].

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» также разработаны и изготавливаются для выполнения футеровок стальной ковшей низкоцементные шпинельсодержащие вибрационные бетонные смеси: глиноземошпинельная и глиноземагнезиальная [6; 7]. Глиноземошпинельная смесь содержит в качестве основных сырьевых материалов зернистый корунд, предварительно синтезированные зернистую и дисперсную шпинель, глинозем α -формы и высокоглиноземистый цемент [6]. В глиноземагнезиальной смеси в качестве основных сырьевых материалов содержатся зернистый корунд, предварительно синтезированная зернистая шпинель, глинозем α -формы, периклаз, микрокремнезем и высокоглиноземистый цемент (в этом бетоне в службе при высокой температуре образуется дополнительное количество шпинели из периклаза и глинозема) [7].

Как сообщается в работе [8], фирма «Кернеос» предлагает новый цемент СМА 72 с содержанием $Al_2O_3 \sim 70\%$ и шпинели также $\sim 70\%$. Он получается путем введения фазы шпинели в состав высокоглиноземистого цемента. Указанный цемент сочетается с основными известными добавками для огнеупорных бетонов, а бетоны, содержащие цемент СМА 72, характеризуются высокой стойкостью к воздействию металлургических шлаков и высокими гидравлическими и реологическими свойствами.

В настоящей статье изложены результаты сопоставительных исследований влияния вида гидравлического вяжущего

(высокоглиноземистого цемента марок: ВГЦ-73 производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», Gorkal-70 польской фирмы «Gorka», Secar 71 и СМА 72 фирмы «Кернеос»; а также тонкомолотой смеси плавленной алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого цемента ВГЦ-73 собственного производства, взятых в соотношении 70:30) на свойства низкоцементной глиноземошпинельной вибрационной бетонной смеси и образцов из нее.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: белый плавленный корунд собственного производства; спеченную алюмомагнезиальную шпинель марки AR-78 производства фирмы «Almatis» (Германия); плавленную алюмомагнезиальную шпинель собственного производства с соотношением Al_2O_3 к MgO 85:15; неметаллургический глинозем марки ГК-1 по ГОСТ 30559—98 производства ОАО «Бокситогорский глиноземный завод» (Россия); лом периклазовых изделий марки П-91-1 по ГОСТ 4689—94; микрокремнезем марки MS-968 производства фирмы «Elkem Materials» (Норвегия); высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73, изготовленный в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»; высокоглиноземистый цемент марки Gorkal-70 производства фирмы «Gorka» (Польша); высокоглиноземистый цемент марки Secar 71 и шпинельсодержащий цемент марки СМА 72 производства фирмы «Кернеос» (Франция); диспергирующие добавки марок Castament FS 10 и Castament FW 10 производства компании «BASF Construction Polymers GmbH» (Германия); полипропиленовое короткорубленое волокно марки PP 2,8/6 мм производства фирмы «STW» (Германия).

Химический и фазовый составы цементов, используемых при изготовлении бетонов опытных составов, приведены в табл. 1.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, цемент СМА 72 относится к классу 70 % цементов, т. е. содержит ~70 % Al_2O_3 , но, в отличие от всех вышеперечисленных цементов, содержит около 70 % алюмомагнезиальной шпинели.

Тонкомолотую смесь плавленной алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого цемента ВГЦ-73 готовили путем совместного помола указанных материалов, взятых в соотношении 70:30, в лабораторной вибромельнице до получения практически полного прохода через сетку № 009 (99,5 %).

Таблица 1

Химический и фазовый составы цементов

Наименование материала	Содержание оксидов, мас. %						Содержание фаз, об. %				
	$\Delta m_{\text{прк}}$	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	CA	CA_2	Криптокристаллическое + стекловидное вещество	Корунд	Шпинель
Цемент марки ВГЦ-73	0,24	75,70	1,00	0,28	21,50	Нет	5—7	85—90	5—7	3—5	—
Цемент марки Gorkal-70	0,72	70,80	0,26	0,12	28,10	—«—	48—52	48—52	—	~ 1	—
Цемент марки Secar 71	0,35	71,00	0,58	0,17	27,90	—«—	46—48	48—50	3—5	—	—
Цемент марки СМА 72	0,40	72,00	0,20	0,08	8,02	19,30	8—12	18—20	2—3	—	67—70

Бетонные смеси для исследований получали смешением сырьевых материалов, взятых в заданных соотношениях, в лабораторной мешалке планетарного типа конструкции ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» (со сферическим дном и пикообразной лопастью). Для затворения использовали водопроводную воду в количестве, обеспечивающем получение необходимой консистенции бетона.

Вещественный состав бетонов представлен в табл. 2.

Лабораторные образцы (кубы с ребром 40 мм) изготавливали методом вибролитья в разборные металлические формы при следующих параметрах: время вибрации — 30 с; амплитуда — 0,5 мм; частота — 50 Гц. Часть образцов для определения шлакоустойчивости изготавливали с углублением диаметром 15 и глубиной 18 мм.

Все образцы выдерживали на воздухе в течение 3 суток, затем сушили при $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ (2 ч). Образцы с углублением обжигали при 1000°C (2 ч), остальные — при 1450°C (5 ч).

Определение свойств бетонных смесей и изготовленных из них образцов осуществляли согласно стандартам Украины: химический и зерновой составы смесей определяли, соответственно, по ГОСТ 2642.0—86 и ГОСТ 27707—88; предел проч-

Таблица 2

Вещественный состав бетонов (мас. %)

Компоненты шихты	Номер шихты									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Белый плавленный корунд	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Спеченная алюмомагнезиальная шпинель AR-78: фракции менее 0,5 мм фракции менее 0,09 мм	20 5	20 5	20 5	20 5	20 2,5	20 —	— —	— —	— —	— —
Плавленая алюмомагнезиальная шпинель с соотношением Al ₂ O ₃ к MgO 85:15 фракции 1—0 мм	—	—	—	—	—	—	14	14	—	—
Вибромолотый глинозем ГК-1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Лом периклазовых изделий П-91-1	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3
Микрокремнезем MS-968	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1
Цемент ВГЦ-73	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Цемент Gorkal-70	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
Цемент Secar 71	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
Цемент СМА 72	—	—	—	5	7,5	10	17	—	—	17
Тонкомолотая смесь плавленой алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого цемента ВГЦ-73, взятых в соотношении 70:30	—	—	—	—	—	—	—	17	17	—
Castament FS 10 (сверх 100 %)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Castament FW 10 (сверх 100 %)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Органическое полипропиленовое волокно (сверх 100 %)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Вода затворения (сверх 100 %)	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,5	5,5

ности при сжатии термообработанных образцов — по ГОСТ 4071.1—94; открытую пористость и кажущуюся плотность — по ГОСТ 2409—95; изменение линейных размеров в обжиге (рост или усадку) — путем замера образцов до и после обжига.

Для проведения исследований зависимости растекаемости при вибрации бетонов опытных составов от вида цемента использовали методику EN 1402-4: 2003 (E) [9] определения консистенции бетонов для неформованных огнеупорных материалов.

Шлакоустойчивость бетонов оценивали тигельным методом при 1580 °С (8 ч) на обожженных при 1000 °С образцах с углублением, в которое засыпали шлак. Для данных исследований использовали основной шлак электросталеплавильного цеха

АО «Донецкий электрометаллургический завод» следующего химического состава, мас. %: Al_2O_3 — 16,5; SiO_2 — 12,9; Fe_2O_3 — 4,7; FeO — 18,7; CaO — 31,6; MgO — 9,0; MnO — 6,2. Огнеупорность шлака — 1270 °С.

Петрографические исследования образцов выполняли на полированных шлифах на универсальном микроскопе NU-2E и в иммерсионных препаратах на оптическом микроскопе МИН-8 по методикам, разработанным и действующим в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Результаты и их обсуждение

Свойства бетонных смесей и растекаемость бетонов представлены в табл. 3, свойства образцов — в табл. 4.

Таблица 3

Свойства бетонных смесей и растекаемость бетонов

Наименование свойств	Показатели свойств для шихт									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Химический состав, %, массовая доля на прокаленное вещество:										
Al_2O_3	93,0	93,2	92,9	92,9	92,6	92,4	92,7	94,2	92,6	91,0
MgO	5,46	5,30	5,42	6,42	6,36	6,30	5,40	3,91	4,54	6,03
CaO	1,00	1,40	1,40	0,40	0,60	0,80	1,44	1,24	1,22	1,42
Fe_2O_3	0,13	0,10	0,11	0,10	0,17	0,14	0,10	0,17	0,19	0,13
Зерновой состав, %, проход через сетку:										
№ 5	99,2	97,5	98,2	98,3	99,4	98,7	97,5	97,6	98,0	97,5
№ 3,2	86,2	86,6	85,0	85,0	86,7	87,0	85,7	85,3	85,9	85,0
№ 1	61,7	61,2	61,1	60,8	61,1	63,5	60,8	61,0	63,2	63,7
№ 05	51,0	51,1	49,6	49,0	52,3	54,3	45,3	45,9	49,0	49,5
№ 0063	30,2	31,3	30,4	30,0	30,0	31,0	30,7	30,6	31,3	31,3
Растекаемость бетона, мм / %	$\frac{194}{94}$	$\frac{190}{90}$	$\frac{196}{96}$	$\frac{190}{90}$	$\frac{190}{90}$	$\frac{190}{90}$	$\frac{162,5}{62,5}$	$\frac{162,5}{62,5}$	$\frac{180}{80}$	$\frac{200}{100}$

Как следует из приведенных в табл. 3 данных, все бетонные смеси по своему химическому составу, кроме содержания MgO и CaO в смесях 4—6, а также по зерновому составу практически не отличаются между собой. Несколько повышенное содержание MgO и пониженное содержание CaO в смесях 4—6 обусловлено химическим составом цемента СМА 72.

Свойства образцов

Наименование свойств	Показатели свойств образцов из шихт									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , образцов из бетона после: сушки при 110 °С (2 ч) обжига при 1450 °С (5 ч)	43,8 99,3	44,3 100,5	46,7 106,5	24,5 75,3	30,6 87,3	32,8 97,7	45,2 46,4	29,6 44,7	40,9 81,1	44,8 46,6
Открытая пористость, %, после обжига при 1450 °С (5 ч)	23,3	23,2	22,9	22,2	22,7	23,1	23,5	24,0	22,2	27,4
Кажущаяся плотность, г/см ³ , после обжига при 1450 °С (5 ч)	2,92	2,92	2,92	2,96	2,93	2,91	2,90	2,90	2,96	2,74
Изменение линейных размеров, %, после обжига при 1450 °С (5 ч)	+0,20	+0,24	+0,30	+0,30	-0,12	-0,29	+0,04	+0,10	+0,11	+1,80
Термостойкость, теплосмен, 1300 °С — вода	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20
Фазовый состав, %, после обжига при 1450 °С:										
плавленый корунд	50— 55	50— 55	50— 55	Не опр.	Не опр.	50— 55	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
шпинель	23— 27	23— 27	23— 27	«—	«—	26— 28*	«—	«—	«—	«—
спеченный корунд	10— 13	5—8	5—8	«—	«—	9—13	«—	«—	«—	«—
Са ₆	10— 12	15— 17	15— 17	«—	«—	8—11	«—	«—	«—	«—
стекловидное вещество	Сле- ды	Сле- ды	Сле- ды	«—	«—	Сле- ды	«—	«—	«—	«—
Шлакоустойчивость (площадь пропитки), мм ²	230	210	215	180	170	150	199	174	167	224

* В том числе ~ 6—7 % шпинели из цемента СМА 72.

Растекаемость бетонных смесей из шихт 1—6 и 9, 10 составляла 80—100 %, а смесей из шихт 7 и 8 — 62,5 %, что обусловлено изменением характера распределения частиц по размерам в этих смесях.

Как следует из приведенных в табл. 4 данных, после сушки при 110 °С (2 ч) прочностные свойства образцов из шихт 1—3, 7, 9, 10 находятся приблизительно на одном уровне (40,9—46,7 Н/мм²). Показатели предела прочности при сжатии образцов из шихт 4—6 и 8 более низкие (24,5—32,8 Н/мм²) по сравнению с образцами из шихт 1—3, 7, 9, 10, однако являются достаточными для выполнения футеровочных работ.

После обжига при 1450 °С (5 ч) высокими значениями предела прочности при сжатии характеризуются образцы из шихт 1—6 и 9 (75,3—106,5 Н/мм²).

Показатели открытой пористости и кажущейся плотности коррелируют с прочностными характеристиками образцов.

Следует отметить, что увеличение количества цемента СМА 72 (за счет спеченной алюмомагнезиальной шпинели AR-78 фракции менее 0,09 мм) до 7,5 % (шихта 5) и 10 % (шихта 6) и, следовательно, увеличение содержания в шихтах гидравлически твердеющих фаз позволяет повысить прочностные свойства образцов как после их сушки (хотя и незначительно), так и после обжига (более существенно) до уровня прочности образцов из шихт 1—3.

Термостойкость всех образцов является высокой и составляет более 20 теплосмен 1300 °С — вода.

Проведенные исследования шлакоустойчивости образцов показали отсутствие их разъедания основным шлаком. Пропитка образцов из шихт 5 и 6, изготовленных с использованием цемента СМА 72 (7,5 и 10 % соответственно), а также образца из шихты 9, содержащего тонкомолотую смесь плавленной алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого цемента ВГЦ-73 собственного производства, взятых в соотношении 70:30, периклаз и микрокремнезем, в ~ 1,2—1,5 раза меньше, чем у образцов из остальных шихт (табл. 4 и рисунок). При этом минимальную шлакопропитку имели образцы из шихт 6 (150 мм²) и 9 (167 мм²), содержащих максимальное количество тонкодисперсной шпинели. Согласно [10], однородно распределенные микрокристаллы шпинели становятся более стойкими к шлаковой коррозии путем поглощения элементов Fe и Mn, тем самым изменяя состав и вязкость жидкой фазы в слое проникновения шлака.

Таким образом, в результате выполненных исследований установлена возможность использования в составе низкоцементной глиноземошпинельной вибрационной бетонной смеси в качестве гидравлически твердеющего вяжущего тонкомолотой смеси плавленной алюмомагнезиальной шпинели и высокогли-

ноземистого цемента ВГЦ-73 собственного производства в соотношении 70:30 (в присутствии периклаза и микрокремнезема). Применение указанных материалов обеспечивает получение достаточно высокой прочности и уменьшение шлакопротитки образцов (в $\sim 1,4$ раза), а также позволит снизить себестоимость изготовления бетонной смеси за счет замены в ее составе импортной алюмомагнезиальной шпинели отечественной.

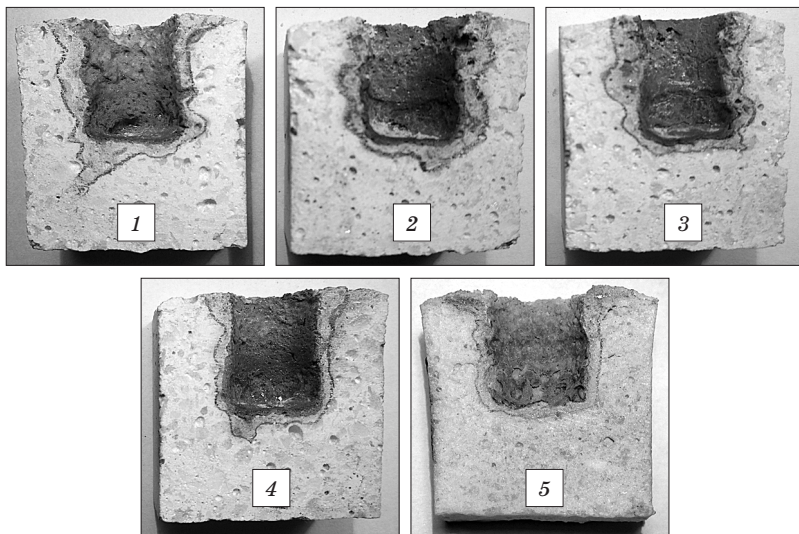


Рис. Внешний вид образцов после определения шлакоустойчивости:

1 — из шихты 1 с цементом ВГЦ-73; 2 — из шихты 2 с цементом Gorkal-70; 3 — из шихты 3 с цементом Secar 71; 4 — из шихты 6 с цементом СМА 72 (10 %); 5 — из шихты 9, содержащей тонкомолотую смесь плавленной алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого цемента ВГЦ-73, взятых в соотношении 70:30, периклаз и микрокремнезем

Заключение

Выполнены исследования влияния вида гидравлического вяжущего (высокоглиноземистого цемента марок: ВГЦ-73 производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», Gorkal-70 польской фирмы «Gorka», Secar 71 и СМА 72 фирмы «Кернеос»; а также тонкомолотой смеси плавленной алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого цемента ВГЦ-73 собственного производства, взятых в соотношении 70:30) на свойства низкоцементной глиноземошпинельной вибрационной бетонной смеси и образцов из нее. Установлена возможность

использования в составе низкоцементной глиноземошпинельной вибрационной бетонной смеси в качестве гидравлически твердеющего вяжущего тонкомолотой смеси плавленной алюмомагнезиальной шпинели и высокоглиноземистого цемента ВГЦ-73 собственного производства в соотношении 70:30 (в присутствии периклаза и микрокремнезема). Применение указанных материалов обеспечивает получение достаточно высокой прочности и уменьшение шлакопропитки образцов (в $\sim 1,4$ раза), а также позволит снизить себестоимость изготовления бетонной смеси за счет замены в ее составе импортной алюмомагнезиальной шпинели отечественной.

Вышеуказанная бетонная смесь рекомендуется для футеровки днища сталеразливочных ковшей.

Библиографический список

1. *Ishikawa M.* Thermo-mechanical Properties of Castables for ladle bottoms / M. Ishikawa, N. Takahashi, C. Nishikawa // Journal of the Technical Association of Refractories — 2000. — Vol. 20, № 1. — P. 28—31.

2. *Полонский М. Г.* Применение глиноземошпинельных и глиноземомагнезиальных бетонов в футеровках сталеразливочных ковшей / М. Г. Полонский // Огнеупоры и техн. керамика. — 2003. — № 3. — С. 33—38.

3. *Очагова И. Г.* Современная футеровка ковшей для разливки и внепечной обработки стали за рубежом / И. Г. Очагова // Новые огнеупоры. — 2005. — № 2. — С. 56—57.

4. *Россихина Г. С.* Опыт производства и применения огнеупорных бетонных смесей и изделий / Г. С. Россихина // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 132—136.

5. Бетоны со шпинелью для футеровки сталеразливочных ковшей: сравнение вращной и предварительно синтезированной шпинели / [М. Шнабель, А. Бур, Р. Эксенбергер, К. Рампич] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 93—101.

6. Зависимость свойств глиноземошпинельной низкоцементной бетонной смеси от вида шпинельсодержащего глинозема / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // Зб. наук. пр. УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного. — Х. : Каравела. — 2006. — № 106. — С. 56—62.

7. Development of improved alumina spinel low cement castable with the use of various magnesium-containing materials / V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, L. A. Babkina [et al.] // Proc. Intern. Conf. UNITECR '07. — Dresden, 2007. — P. 562—565.

8. СМА 72 — новый высокоглиноземистый цемент, содержащий алюмомагнезиальную шпинель / [П. С. Гудовских, К. Парр, К. Вохмаер, Х. Фрида] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 24—26.

9. Unshaped refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables: EN 1402-4:2003 (E). — Brussels: CEN, 2003. — 10 p. — (Европейский стандарт).

10. Изучение механизма коррозии плотных огнеупорных бетонов на основе нового цемента системы СаО—МgО—Al₂O₃ / Ж. Оврэ, Э. Фрида, К. Вормайер [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2013. — № 6. — С. 38—44.

Рецензент к. т. н. Гальченко Т. Г.