

Канд. техн. наук А. Н. Корогодская,
д-р техн. наук Г. Н. Шабанова, канд. техн. наук И. М. Рыщенко
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)

Разработка составов огнеупорных цементов на основе алюминатов и хромитов стронция

Введение

Производство огнеупорных цементов становится все более необходимым, поскольку они являются основой создания огнеупорных сухих смесей, бетонов и торкрет-масс, широко используемых при создании монолитных бесшовных футеровок высокотемпературных агрегатов различных отраслей промышленности. Одним из основных направлений создания новых видов огнеупорных вяжущих является частичная или полная замена составляющих основного огнеупорного цемента — глиноземистого — на другие виды оксидов. К такому типу модификации может быть отнесена замена оксида кальция на другие оксиды щелочноземельных элементов с более высокой температурой плавления, а также замена оксида алюминия на оксиды *d*-элементов [1; 2].

С этой точки зрения представляет интерес трехкомпонентная оксидная система $\text{SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$, в состав которой входят гидравлически активные алюминаты стронция SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, обладающие температурами плавления, на 100—400 °С превышающими температуры плавления аналогичных по строению алюминатов кальция, а также хромит стронция SrCr_2O_4 , обладающий, кроме высокой температуры плавления (свыше 2000 °С), повышенной металло- и шлакоустойчивостью.

В результате предыдущих исследований по установлению субсолидусного строения системы $\text{SrO—Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ выявлено, что хромит стронция SrCr_2O_4 неограниченно сосуществует с фазами SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. При этом установлено, что треугольник, ограниченный соединениями SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и SrCr_2O_4 , имеет значительную площадь существования (148,1 ‰), что свидетельствует о перспективности получения огнеупорных вяжущих материалов на основе его композиций [3].

Из литературных данных также известно, что вяжущие материалы, содержащие в своем составе смесь SrAl_2O_4 и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, имеют прочность, почти вдвое превышающую прочность отдельных бинарных соединений [4]. Вместе с тем, результаты геометро-топологического анализа фаз, входящих в состав данного треугольника, показывают, что фазы SrAl_2O_4 и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ имеют незначительную вероятность существования (82,5 и 59,2 % соответственно), тогда как фаза SrCr_2O_4 имеет одну из наивысших вероятностей существования в системе (285,0 %). Таким образом, при разработке составов огнеупорных цементов на основе композиций представленного сечения необходимо стремиться к увеличению в составе вяжущего SrCr_2O_4 как наиболее стабильной фазы. Из результатов исследований температуры и составов эвтектик в выбранной оптимальной области следует, что для получения огнеупорных материалов с температурами эксплуатации свыше 1650 °С необходимо корректировать задаваемый фазовый состав материала в сторону увеличения содержания фаз SrCr_2O_4 и SrAl_2O_4 [3].

Экспериментальная часть

Для определения вероятности проявления вяжущих свойств хромитом и алюминатами стронция был произведен расчет по методике, изложенной в работе [5], по данным, представленным в работе [6]. Установлено, что относительная электроотрицательность, позволяющая не только качественно оценить наличие вяжущих свойств, но и подобрать более благоприятные условия их твердения, для соединения SrCr_2O_4 составляет 0,88, что превышает, по данным [6], граничное значение (0,83), то есть данная фаза не должна проявлять вяжущих свойств; для соединения SrAl_2O_4 значение относительной электроотрицательности составляет 0,79, то есть оно твердеет преимущественно при автоклавной обработке; для соединения $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ значение относительной электроотрицательности составляет 0,71, то есть оно твердеет преимущественно в нормальных условиях и автоклавная обработка для него является неэффективной. Однако, по данным [4], соединение $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ имеет упорядоченную кубическую решетку, что предопределяет наличие низкой гидравлической активности у данного соединения. Таким образом, в составе разрабатываемого вяжущего материала преобладающей должна быть фаза SrAl_2O_4 как наиболее гидравлически активное соединение.

В качестве исходных сырьевых материалов были использованы углекислый стронций технический по ТУ 95-2326-91, глинозем металлургический марки Г-00 по ГОСТ 30558—98, а также оксид хрома (III) марки ЧДА по ГОСТ 2912—79.

В соответствии с представленной гипотезой для проведения исследований были заданы химический и фазовый составы ряда композиций, в которых в процессе синтеза должны образовываться в бинарных и тройной комбинациях соединения SrAl_2O_4 , SrCr_2O_4 и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Заданные химический и фазовый составы разрабатываемых композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Заданные химический и фазовый составы опытных композиций

№ п/п	Химический состав, мас. %			Фазовый состав, мас. %		
	SrO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SrAl ₂ O ₄	SrCr ₂ O ₄	Sr ₃ Al ₂ O ₆
1	44,48	19,84	35,68	40	60	—
2	45,47	24,80	27,73	50	50	—
3	46,74	29,76	23,78	60	40	—
4	61,40	14,82	23,78	—	40	60
5	57,92	12,35	29,73	—	50	50
6	54,44	9,88	35,68	—	60	40
7	48,95	27,27	23,78	50	40	10
8	58,91	17,31	23,78	10	40	50
9	47,96	22,31	29,73	40	50	10
10	55,43	14,84	29,73	10	50	40

В лабораторных условиях для синтеза заданных композиций были изготовлены брикеты в виде цилиндров диаметром и высотой 50 мм при удельном давлении прессования 40 МПа.

Обжиг брикетов осуществлялся под слоем активированного угля для предотвращения перехода Cr^{+3} в Cr^{+6} в криптоловой печи при температуре 1450—1500 °С в зависимости от фазового состава материала с изотермической выдержкой при максимальной температуре синтеза 3 ч.

Полноту синтеза соединений контролировали рентгенофазовым методом анализа [7] на приборе ДРОН-3М.

Результаты и их обсуждение

Физико-механические испытания образцов из полученных композиций проводили с использованием методики малых образцов М. И. Стрелкова [7], температуру плавления рассчитывали по методике [8]. Результаты испытаний физико-механических свойств полученных композиций и расчетные температуры их плавления приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства и расчетные температуры плавления опытных композиций

№ композиции	В/Ц	Сроки схватывания, ч—мин		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, суток				Расчетная температура плавления, °С
		начало	конец	1	3	7	28	
1	0,31	0—48	1—30	24	33	39	46	1757
2	0,34	0—55	1—45	28	30	42	47	1777
3	0,33	1—00	2—20	31	44	52	58	1812
4	0,29	1—22	2—48	15	18	39	46	1827
5	0,27	1—10	1—52	20	32	41	47	1865
6	0,28	1—08	1—54	27	38	45	48	1902
7	0,33	0—52	2—54	15	26	37	42	1789
8	0,34	0—52	2—56	19	31	37	46	1742
9	0,35	0—50	3—55	17	30	40	44	1747
10	0,35	0—48	4—00	22	35	44	48	1752

Разработанные вяжущие материалы занимают промежуточное положение между вяжущими на основе алюминатов кальция гидравлического твердения и вяжущими на основе алюминатов бария воздушного твердения.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, синтезированные композиции обладают высокими вяжущими свойствами, являются высокопрочными — до 58 МПа, быстросхватывающимися — начало схватывания от 48 мин до 1 ч 22 мин, конец — от 1 ч 30 мин до 4 ч; быстротвердеющими — прочность при сжатии через 1 сутки твердения — до 30 МПа; вяжущими воздушно-влажностного твердения с водоцементным отношением 0,27—0,35. Наиболее перспективным с точки зрения повышенной прочности является состав № 3, который характеризуется прочностью 58 МПа к 28 суткам твердения.

Данные рентгенофазового анализа клинкера состава № 3 представлены на рис. 1.

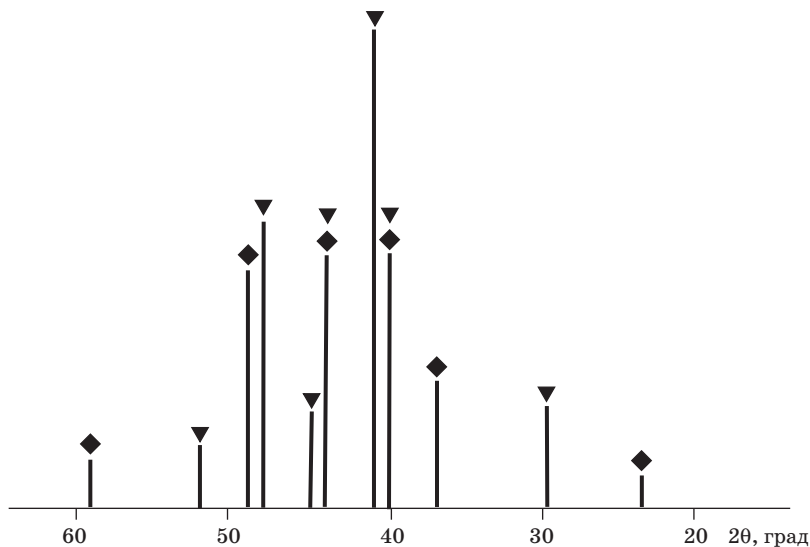


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма клинкера состава № 3:

◆ — SrCr_2O_4 , ▼ — SrAl_2O_4

По результатам рентгенографического анализа установлено, что основными фазами в синтезированном спеке являются: SrCr_2O_4 ($d = 0,5036; 0,3451; 0,3258; 0,3003; 0,2984; 0,2717; 0,2303; 0,2062$ нм), SrAl_2O_4 ($d = 0,611; 0,4445; 0,4019; 0,3906; 0,3347; 0,3141; 0,3046; 0,2985; 0,2555; 0,2475; 0,2108$ нм).

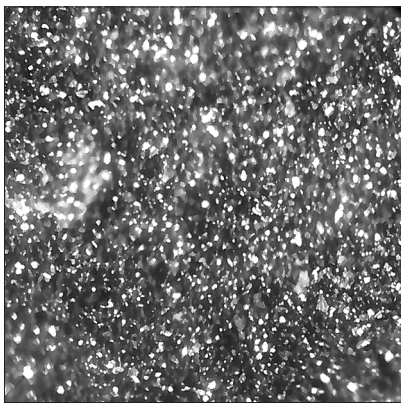


Рис. 2. Микроструктура клинкера состава № 3 (увеличение $\times 64$)

Результаты петрографического анализа приведены на рис. 2.

По результатам анализа установлено, что структура образца плотносеченная, мелкозернистая, с пористостью до 1%. Фазы равномерно распределены в материале. Межзеренные границы тонкие, четко выраженные. Следов межфазного взаимодействия не наблюдается.

По данным исследования огнеупорности разработанных составов установлено, что алюмостронциевый хромсодержащий цемент можно использовать в тепловых агрегатах с температурой службы до 1700 °С. Для этих целей наиболее перспективным является состав № 6, имеющий температуру плавления 1900 °С и содержащий максимальное количество $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Заключение

На основании проведенных теоретических расчетов и экспериментальных исследований установлена возможность получения огнеупорных вяжущих материалов на основе композиций системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, отличающихся высокой прочностью, быстрым набором прочности, высокими температурами плавления, которые рекомендуются к использованию в качестве связки при производстве огнеупорных бетонов, торкрет-масс, а также мертелей для применения их в высокотемпературных агрегатах различных отраслей промышленности.

Библиографический список

1. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник / [Алленштейн Й., Барта П., Баргель Х. и др.]; под ред. Г. Рочка, Х. Вутнау; пер. с нем. И. Г. Очаговой. — М.: Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
 2. *Кашеев И. Д.* Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кашеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
 3. *Корогодская А. Н.* Строение системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса / А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова // Вісн. Донбас. нац. акад. будівництва та архітектури. — Вип. 2013-4 (102) «Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства». — Київ: ДонНАБА, 2013. — С. 102—108.
 4. *Журавлев В. Ф.* Химия вяжущих веществ / В. Ф. Журавлев. — Л.; М.: Госхимиздат, 1951. — 207 с.
 5. *Федоров Н. Ф.* Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ / Н. Ф. Федоров. — Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. — 80 с.
 6. *Бокий Г. Б.* Оксисиликаты, их химическая природа и положение среди других силикатов / Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов // Записки Всесоюзного минералогического общества. — 1956. — Т. 85, № 2. — С. 137—146.
 7. *Бутт Ю. М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. — М.: Выш. шк., 1973 — 504 с.
 8. *Epstein L. F.* Binary mixture of UO_2 on other oxiden / L. F. Epstein, W. H. Howland // J. Amer. Ceram. Soc. — 1953. — Vol. 36, № 10. — P. 334—335.
- Рецензент к. т. н. Бабкина Л. А.*