

*Д-р техн. наук Г. Д. Семченко, Н. Ю. Кобець, С. В. Ростовська
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Залежність властивостей низькоцементного бетону композиції $Al_2O_3-SiC-S$ —волокно від кількості добавки карборунду

Вступ

У сучасних технологічних процесах металургії роль високо-температурних футерівок різних теплових агрегатів, виконаних з вогнетривких матеріалів, виключно важлива. Обсяг світового споживання вогнетривких матеріалів у металургії в останні десятиліття, як показує аналіз, знаходиться в межах від 50 до 70 %, і цей рівень споживання, скоріш за все, збережеться й надалі [1].

Особливий інтерес представляють вогнетривкі бетони, пластичні і набивні маси, які використовують при створенні монолітних футерівок та для ремонту теплових агрегатів.

Серед факторів, що забезпечують зменшення витрат вогнетривів у виробництві сталі, найбільш важливим є використання нових неформованих вогнетривів. При цьому частина неформованих вогнетривів у загальному об'ємі вироблених вогнетривів постійно зростає.

Більшість якісних неформованих вогнетривів ввозять із-за кордону, і лише частина алюмосилікатних мертелів та мас виготовляється на вітчизняних вогнетривких заводах. За даними металургійних підприємств, до України ввозиться приблизно 60—65 тис. т вогнетривів на рік.

Перевагою неформованих вогнетривів, як і вогнетривких бетонів, є створення футерівок без швів. Вони, як і будь-який безвипалюваний вогнетривкий матеріал, при нагріві до робочих температур повинні мати мінімальну усадку. Велике значення для зменшення усадки набивних мас при нагріві має зерновий склад спіснюючого матеріалу. Якісні високоглиноземисті маси на гідратаційному в'язучому як наповнювачі мають електроплавлений корунд, який не підлягає об'ємним змінам під час термообробки, має високі міцнісні характеристики [2]. Для

ущільнення мас при виготовленні футерівок до їх складу додають різного роду пластифікатори.

Бетони з алюмосилікатним заповнювачем частіше за все виробляють з використанням в'язучого на основі високоглиноземистого цементу. Реакція взаємодії алюмініатів кальцію з силікатами починається від 1100 °С з утворенням легкоплавких сполук анортиту $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ і геленіту $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, погіршуючи властивості вогнетривких бетонів за високих температур. Алюмосилікатні бетони на високоглиноземистому цементі мають вогнетривкість 1730 °С, температуру деформації під навантаженням 0,2 МПа при 1300 °С [3].

В останні роки у вогнетривкій промисловості на фоні загального зниження об'ємів виробництва і використання якісної пресованої вогнетривкої продукції спостерігається збільшення об'ємів випуску і використання неформованих вогнетривів, що забезпечує значну економію енергетичних, матеріальних і трудових ресурсів. З усіх видів неформованих вогнетривів найбільш широке розповсюдження дістали низькоцементні вогнетривкі бетони (НЦОБ) [4].

НЦОБ — це тиксотропні вогнетривкі матеріали, які мають вогнетривкий заповнювач, гідралічний цемент, частіше високоглиноземистий (ВГЦ), у кількості 4—8 %, тонкодисперсні порошки оксидів (SiO_2 , Al_2O_3 та ін.), дефлокулюючу добавку і воду для затворення у кількості 3—7 %. НЦОБ значно перевищують за якісними характеристиками традиційні бетони, але мають недостатньо високі фізико-механічні властивості в області середніх і високих температур. У зв'язку з цим дослідження, направлені на зниження відкритої пористості, дозволяють підвищити експлуатаційні характеристики низькоцементних вогнетривких бетонів і збільшувати терміни служби футерівки, виготовленої з цих матеріалів [5].

Алюмосилікатні бетони застосовуються в температурному інтервалі 800—1800 °С, як заповнювачі використовуються матеріали в системі Al_2O_3 — SiO_2 з діапазоном вмісту Al_2O_3 від 44 до 99 %. За службовими властивостями вони є рівноцінними заміниками обпалених виробів і найпоширеніших видів бетонів для гніздових блоків сталерозливних і проміжних ковшів, бійних плит, фільтраційних перегородок, донних продувних фурм, а також для виконання монолітних футерівок різних теплових агрегатів. Як було вказано, гідратаційні в'язучі знижують вогнетривкі властивості алюмосилікатних бетонів через утворення легкоплавких сполук у системі Al_2O_3 — SiO_2 — CaO ,

тому кількість цементу у бетоні повинна бути по можливості мінімальною.

Для одержання щільних бетонів і зменшення їхньої пористості варто домагатися зниження водопоглинання до 0,5—0,6 % [6]. Введення в маси вогнетривких бетонів високоглиноземистих цементів полегшує формування керамічної структури неформованої маси вже за температур 800—1000 °С. Головним фізико-хімічним процесом формування керамічної структури є реакційне спікання, що супроводжується наступними реакціями:

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3 = 12(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ (реакція відбувається за температури 600—800 °С відразу після дегідратації гідроалюмінатів кальцію);

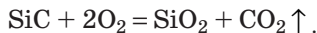
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (реакція проходить за температури 1200 °С);

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (реакція проходить за температури понад 1400 °С).

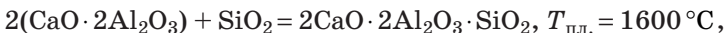
Синтез алюмінатів кальцію відбувається зі значним збільшенням об'єму (15—20 %), що позитивно впливає на зменшення пористості маси й зниження її просочення [7].

Добре удобоукладання одержують ретельним підбором зернового складу вогнетривкого наповнювача, введенням пластифікуючих добавок і ультрадисперсних порошоків оксидів до тонкомеленої частини бетонів, щоб синтезовані за високої температури сполуки у результаті взаємодії з в'язкою речовиною мали високу вогнетривкість, незначну розчинність у розплаві й не утворювали зі зв'язкою низькоплавкої евтектики.

Для створення вуглецьвміщуючих вогнетривких набивних мас із високими експлуатаційними показниками широко застосовуються матеріали композиції Al_2O_3 — SiC — C [8]. Введення карбиду кремнію в масу вогнетриву в кількості 20—28 % забезпечує високу механічну міцність і стійкість розроблених мас. Карбід кремнію вводиться для підвищення корозійної стійкості в жорстких умовах експлуатації. Для зон з високим вмістом шлаків у масу вводять 30 мас. % і більше SiC . При окислюванні карбиду кремнію відбувається наступна реакція:



Кремнезем, що утворюється, взаємодіє з алюмінатом кальцію з утворенням вогнетривких продуктів за наступними реакціями:



Але ці реакції приводять до появи евтектичного розплаву в системі $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ вже за температури $1300\text{ }^\circ\text{C}$, що інтенсифікує спікання та формування керамічної структури внаслідок комбінованого спікання у твердій і рідкій фазах.

Термообробка монолітної футерівки потребує необхідних умов, особливо з температури поверхні. Залежно від об'єму пор і капілярів та їх розмірів, які визначаються складовими бетону та технології його виготовлення, ці параметри впливають на процес виведення вологи та, як слідство, на процеси тепло- і масопереносу в футерівці. Виведення вологи з бетону здійснюється в інтервалі температур від 100 до $600\text{ }^\circ\text{C}$. Тому мають місце граничні умови максимальних швидкостей змін температурних перепадів для окремих матеріалів, вище яких вони термічно руйнуються. Таким чином, сукупність двох процесів при нагріванні монолітної футерівки — «вибуховий» та термічного руйнування — визначають температурний режим нагріву. Визначено, що одним із шляхів видалення вологи із внутрішніх шарів футерівки є введення у склад бетонних сумішей органічних волокон (у даному випадку використовують метилцелюлозні волокна), відсоток введення регламентований. Однак, навіть введення $1\text{—}1,5\%$ МЦ волокна збільшує міцність зразків (за температур $500\text{—}800\text{ }^\circ\text{C}$) на $30\text{—}40\%$, а далі, при вигорянні утворюють проникнену капілярну пористість. Це полегшує вихід пару та газів з маси при термообробці, вилучаючи «вибухове» термічне руйнування [9].

У технології виробництва вогнетривких бетонів нового покоління (безцементних, низькоцементних) головним завданням є забезпечення потрібних реотехнологічних властивостей мас при мінімальному вмісті води.

Метою даної роботи було визначення впливу пластифікуючої добавки — Термопласту (виробництва ТОВ «Поліпласт») у бетонах на основі корундового наповнювача з різною кількістю добавки SiC і мінімальною кількістю води на фізико-механічні властивості жаростійкого бетону.

Експериментальна частина

Для виготовлення корундових вогнетривких мас використовували корунд плавлений, електрокорунд, глину, SiC, цемент Gorkal-70, графіт, Si та пластифікатори. До складу шихт вводили МЦ волокно [10; 11].

Оптимізацію складів проводили за допомогою методу планування експерименту 2^3 . Змінними параметрами були прийняті:

кількість карборунда (15—36 %), кількість пластифікатора (0,03—0,5 %) та кількість уведеної в масу води (4,0—5,4 %). У результаті проведеного експерименту одержано рівняння регресії для пористості та міцності зразків після випалу за температури 1450 °С.

А саме, для пористості:

$$y = 19,251 + 0,0904 \left(\frac{X_1 - 25,5}{10,5} \right) + 0,6521 \left(\frac{X_2 - 0,125}{0,075} \right) - 0,5979 \left(\frac{X_3 - 4,7}{0,7} \right).$$

Для міцності на стиснення:

$$y = 51,875 - 2,7917 \left(\frac{X_1 - 25,5}{10,5} \right) + 2,9583 \left(\frac{X_2 - 0,125}{0,075} \right) - 2,2917 \left(\frac{X_3 - 4,7}{0,7} \right) - 0,875 \left(\frac{X_1 - 25,5}{10,5} \right) \left(\frac{X_2 - 0,125}{0,075} \right) + 0,2917 \left(\frac{X_1 - 25,5}{10,5} \right) \left(\frac{X_2 - 0,125}{0,075} \right) \left(\frac{X_3 - 4,7}{0,7} \right).$$

Встановлено, що фазовий склад матеріалів композиції $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiC—C}$ при переважності в масах корунду або карборунду відрізняється.

При спіканні мас на основі корунду з невеликою кількістю добавки SiC (15 %) на алюмосилікатному зв'язуючому синтезується муліт у більшій кількості, ніж при введенні в масу значної кількості SiC (36 %). При введенні 36 % карборунду на дифрактограмі матеріалу відмічено появу рефлексів 4H SiC, що знижує показники міцності матеріалу композиції $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiC—C}$.

Завдяки кращому спіканню маси бетону (при використанні 3 % цементу) з меншою кількістю карборунду, її шлакостійкість значно вище, ніж у матеріалі з великою кількістю SiC.

Висновки

Таким чином, у результаті експерименту встановлено, що при використанні вітчизняної сировини низькоцементні бетони композиції $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiC—C}$ —волокно мають після випалу за температури 1450 °С при пористості 18—20 % достатню міцність — 65—72 МПа завдяки введенню до складу пластифікатора (Термопласт) у кількості 0,05—0,3 мас. %. При цьому введення

пластифікатора надає можливість знизити відсоток вологості мас, підвищити щільність сирцю, а після випалу — підвищити щільність матеріалу до 2,60—2,70 г/см³.

Бібліографічний список

1. Семченко Г. Д. Неформовані вогнетриви : навч. посіб. / Г. Д. Семченко. — Х. : НТУ «ХП», 2007. — 304 с.
2. Суворов С. А. Современные проблемы производства огнеупорных материалов для металлургической промышленности / С. А. Суворов // Новые огнеупоры. — 2002. — № 3. — С. 38—45.
3. Семченко Г. Д. Конструкционная керамика и огнеупоры / Г. Д. Семченко. — Х. : НТУ «ХП», 1996. — 608 с.
4. Баженов Ю. М. Технология бетонов / Ю. М. Баженов. — М. : Высш. шк., 1978. — 455 с.
5. Кайнарский И. С. Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Т. Орлова. — М. : Металлургия, 1981. — 168 с.
6. Технология корундографитовых огнеупоров на комбинированном связующем / Г. Д. Семченко, А. В. Дуников, Я. Г. Велик [и др.] // Огнеупоры. — 1984. — № 11. — С. 30—33.
7. Семенов И. А. Кинетика взаимодействия SiC-брикетов с железоуглеродистыми расплавами / И. А. Семенов, А. В. Жаданюк, И. В. Деревянко // Металлургическая и горнорудная пром-сть. — 2005. — № 6. — С. 25—28.
8. Набивная углеродистая масса / П. В. Гуральник, Г. М. Березин, А. Г. Большаков [и др.] // Огнеупоры. — 1975. — № 4. — С. 48—50.
9. Дороганов В. А. Особенности модифицирования огнеупорных бетонов нанокремнеземом / В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 45—49.
10. Влияние технологических добавок на физико-механические свойства материала из неформованных огнеупоров системы Al₂O₃—SiC—C / Г. Д. Семченко, Н. Ю. Кобец, С. П. Савина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 23—27.
11. Реологические характеристики огнеупоров Al₂O₃—SiC—C с добавками органического волокна на глинисто-цементном связующем / Г. Д. Семченко, Н. Ю. Кобец, Л. В. Руденко [и др.] // Формованные изделия и неформованные огнеупорные материалы: сырье, производство, служба в металлургических агрегатах : междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов, г. Москва, 29—30 марта 2012 : тез. докл. // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 72—73.

Рецензент к. т. н. Бабкіна Л. О.