

*Шабанова Г.М., доктор техн. наук, професор,
Корогодська А.М., канд. техн. наук, науков. співроб.,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

ВОГНЕТРИВКИЙ БЕТОН НА ОСНОВІ ШПІНЕЛЬВМІСНОГО ЦЕМЕНТУ

Розвиток нової техніки, пов'язаний з використанням високих температур, потребує нових більш ефективних вогнетривких матеріалів, у тому числі й вогнетривких цементів та бетонів на їх основі.

В наші часи найбільш розповсюдженим вогнетривким цементом є високоглиноземистий. Однак цей вид цементів не вдовольняє вимогам, що висувуються до футеровок нових високотемпературних агрегатів та установок. Відомий вогнетривкий глиноземний цемент, до складу якого входить до 50 мас. % алюмомагнезійної шпінелі, який також не відповідає високим потребам нової техніки за вогнетривкістю.

В даний час розробка нових складів в'язучих матеріалів спеціального призначення з комплексом заданих цінних експлуатаційних характеристик: підвищеною міцністю, вогнетривкістю, стійкістю до дії агресивних чинників, є актуальною проблемою, оскільки сприяє розширенню областей застосування бетонів, торкрет-мас, сухих сумішей, отриманих на основі таких матеріалів [1 - 3].

Вивчення субсолідусної будови трикомпонентної системи $BaO-MgO-Al_2O_3$ дозволило визначити область, перспективну з погляду отримання спеціальних в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення і встановити принципову можливість отримання шпінельних алюмобарієвих цементів на основі її композицій [4].

Метою даної роботи є розробка нових видів та складів цементів на основі алюмінатів барію та магнезійної шпінелі, що відрізняються високою міцністю, вогнетривкістю та корозійною стійкістю, а також бетонів на їх основі.

За допомогою методики Епштейна-Хауленда [5] були розраховані поверхня ліквідусу, а також температура та склад евтектики у подвійному перетині $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$. Аналіз отриманих результатів показує, що композиції досліджуваного перетину можуть застосовуватися в теплових агрегатах з температурою служби понад 1500 °С. Проведені розрахунки показують, що перетин $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$ має температуру плавлення евтектики 1737 °С, співвідношення компонентів: $BaAl_2O_4 - 72$ мол. %; $MgAl_2O_4 - 28$ мол. %. До складу обраного перетину входять такі сполуки: $BaAl_2O_4$ з високою гідравлічною активністю та $MgAl_2O_4$, що має високу температуру плавлення та корозійну стійкість. Це підтверджує правильність вибору області системи, оптимальної з погляду одержання вогнетривких в'язучих матеріалів спеціального призначення.

Для синтезу шпінельних алюмобарієвих цементів були обрані склади, що знаходяться на коноді $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$. Як вихідні сировинні матеріали були використані вуглекислий барій технічний, магнезит Саткінського родовища та глинозем марки Г - 00. Випалення брикетів здійснювалося в криптоловій печі при температурі 1500 - 1550 °С у залежності від фазового складу матеріалу з ізотермічною витримкою при максимальній температурі синтезу 3 години. Повнота синтезу сполук контролювалася рентгенофазовим та хімічними методами аналізу.

Фізико-механічні випробування зразків отриманих шпінельних алюмобарієвих цементів проводилися з використанням методики малих зразків М.І. Стрелкова [6], вогнетривкі властивості як цементів, так і бетонів на їх основі визначалась за методиками, наведеними в роботі [7]. Хімічний склад вихідних сировинних сумішей, а також результати випробувань фізико-механічних і технічних властивостей отриманих складів наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості шпінельних алюмобарієвих цементів

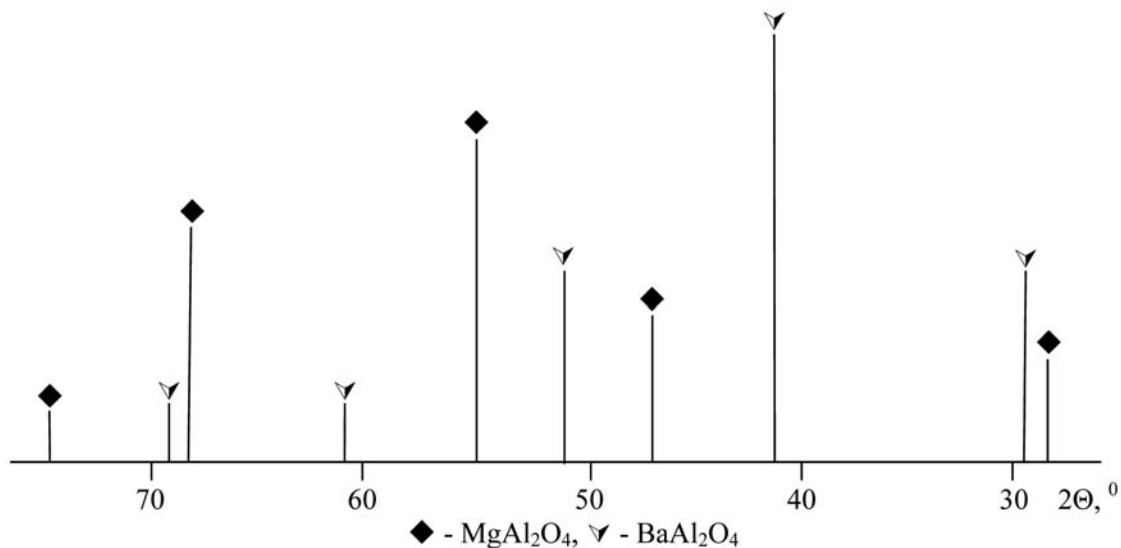
№ п/п	Хімічний склад, мас. %			В/Ц	Терміни тужавіння, час-хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, доби				Температура плавлення, °С
	BaO	MgO	Al ₂ O ₃		початок	кінець	1	3	7	28	
1	12	22,4	65,6	0,16	4-10	7-05	6	25	50	56	2060
2	18	19,6	62,4	0,16	3-40	6-45	12	36	60	68	2055
3	24	16,8	59,2	0,16	3-25	6-20	14	47	62	68	2040
4	30	14,0	56,0	0,17	3-05	6-10	30	55	85	125	2020
5	36	11,2	52,8	0,17	1-10	3-00	38	60	100	131	1990
6	42	8,4	49,6	0,17	0-20	0-58	42	68	105	136	1920
7	48	5,6	46,4	0,18	0-18	0-44	40	60	101	133	1890

Як видно з представлених результатів, отримані цементи є високоміцними – до 100 МПа, швидкоутужавлюючими – початок тужавіння від 18 хв. до 4 годин 10 хв., кінець – від 44 хв. до 7 годин 05 хв.; швидкоотверднучими – міцність на стиск через 1 добу тверднення до 30 МПа; в'язучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,16 - 0,18; з вогнетривкістю 1890 – 2060 °С.

Найбільш перспективним, з погляду підвищеної міцності у всі терміни тужавіння та вогнетривкості, на наш погляд, є склад № 5, що має наступний фазовий склад: 60 мас. % BaAl₂O₄ і 40 мас. % MgAl₂O₄. Цей цемент характеризується високою міцністю – 131 МПа у віці тверднення 28 діб, вогнетривкістю 1990 °С, швидкими термінами тужавіння (початок 1 година 10 хв., кінець – 3 години), з водоцементним співвідношенням 0,17.

Таким чином, отриманий цемент може бути використаний для розробки нових складів вогнетривких корозійностійких конструкційних матеріалів.

Дані рентгенофазового аналізу спеку складу № 5 представлені на рис. 1.

Рисунок 1 – Штрих – рентгенограма спеку в перетині BaAl₂O₄ – MgAl₂O₄

За наслідками рентгенографічного аналізу встановлено, що основними фазами в синтезованому спеку є BaAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 4,525; 3,153; 2,611; 2,246; 2,011$ м) та MgAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 4,660; 2,858; 2,437; 2,020; 1,554; 1,428$ м).

Таким чином, цемент на основі перерізу BaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ складається переважно з моноалюмінату барію та алюмомагнезійної шпінелі, що свідчить про точність дозування вихідних компонентів.

Процеси гідратації і продукти тверднення розробленого шпінельного алюмобарієвого цементу досліджувалися із залученням рентгенофазового і диференціально-термічного методів аналізу.

Дослідження із залученням рентгенофазового аналізу показують, що основними кристалічними фазами гідратованого шпінельного алюмобарієвого цементу складу № 5 (рис. 2) є гідроалюмінати барію $BaAl_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,48; 3,331; 2,522; 1,60; 1,496$ м), $Ba_2Al_2O_5 \cdot 4H_2O$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,965; 3,698; 2,976; 2,649; 2,199; 2,146; 2,047; 1,429; 1,426$ м), гідрат глинозему $Al(OH)_3$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,776; 2,263; 2,24; 1,836; 1,819$ м). Крім цього присутня значна кількість алюмомагнезійної шпінелі $MgAl_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,66; 2,858; 2,44; 2,091; 1,553; 1,556$ м).

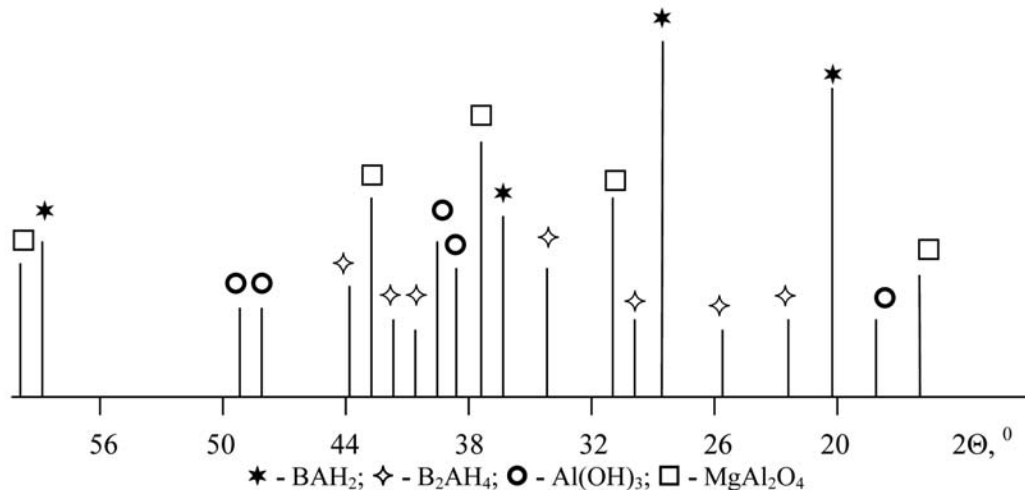


Рисунок 2 – Штрих-рентгенограма гідратованого цементу

Механічна міцність отриманого матеріалу пояснюється тим, що при затворенні такого цементу водою в розчин переходять іони барію і алюмінат барію. На поверхні інертної алюмомагнезійної шпінелі $MgAl_2O_4$ в активних центрах кристалізації (дефектах кристалічної решітки) адсорбуються іони барію і $Al_2O_4^{2-}$, що притягують дипольні молекули води. В результаті гідратації утворюються гідроалюмінати барію і гідрат глинозему. З часом гелевидні продукти гідратації переходять в кристалічний стан, відбувається також процес кристалізаційного старіння аморфного гідроксиду алюмінію. Таким чином, гідралічно активна фаза отриманого матеріалу $BaAl_2O_4$ міцно пов'язана із зернами алюмомагнезійної шпінелі $MgAl_2O_4$, що не прореагувала, завдяки дії когезійних і адгезійних сил, що обумовлює міцність затверділого цементного каменя.

На термограмі гідратованого шпінельного алюмобарієвого цементу спостерігається глибокий ендотермічний ефект при температурі 160 °С. На основі порівняння кривих DTA та DTG і літературних даних можна зробити висновок про те, що цей ефект обумовлений частковою дегідратацією гідроалюмінатів барію та гідратної форми глинозему. Процеси зневоднення цих сполук носять ступеневий характер та продовжуються до більш високих температур, ніж у чистих гідроалюмінатів барію. При це свідчать ендотермічні ефекти при температурах 610 °С та 880 °С. Незначний екзоэффект при 570 °С свідчить про початок реакції утворення алюмомагнезійної шпінелі $MgAl_2O_4$ із дегідратованих $Al(OH)_3$ та $Mg(OH)_2$, що виникає у результаті незначного розчинення оксиду MgO . Екзотермічний ефект при 880 °С свідчить про початок кристалізації алюмомагнезійної шпінелі $MgAl_2O_4$.

Таким чином, встановлено, що склад гідратованого шпінельного алюмобарієвого цементу за даними фізико-хімічного аналізу представляє складний конгломерат новоутворень гідроалюмінатів барію, а також гідроксиду алюмінію як в колоїдному, так і в кристалічному стані, які обумовлюють міцність затверділого цементного каменя.

Як видно з представлених результатів отриманий цемент є високоміцним, швидкотужавіючим, швидкотверднучим в'язучим повітряного тверднення і може бути використаний для розробки вогнетривкого бетону.

Для цементу оптимального складу були визначені втрати міцності при нагріванні в інтервалі температур 20 – 1400 °С (рис. 3)

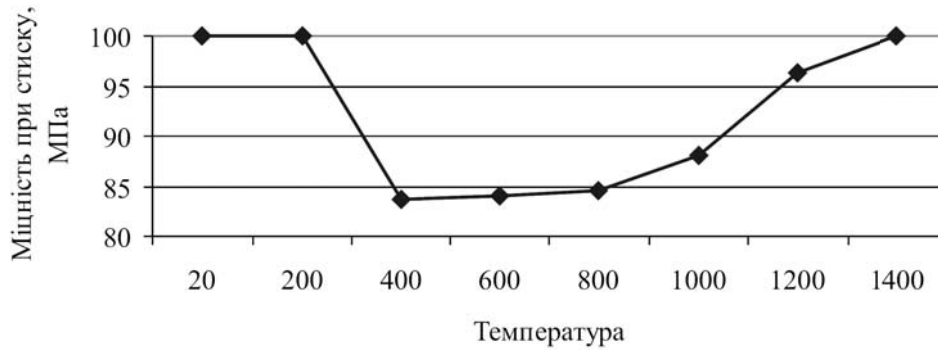


Рисунок 3 – Втрата міцності при нагріванні цементу оптимального складу

Як видно за наведених результатів, цемент на основі магнезійної шпінелі відрізняється мінімальними втратами міцності при нагріванні (10 мас. %). Максимальні втрати міцності цементу спостерігаються в інтервалі температур 400-800 °С. Це пов'язано з тим, що міцність шпінельного цементу не тільки обумовлена утворенням гідроалюмінатів барію, які дегідратуються з підвищенням температури, але й утворенням стійких до дії температури контактів між гідратними новоутвореннями та зернами шпінелі.

При вивченні властивостей бетонної суміші, що залежать тільки від співвідношень компонентів, факторний простір являє собою правильний $(q - 1)$ - мірний симплекс. При $q = 3$ правильний симплекс – рівносторонній трикутник. При плануванні експерименту для рішення задач на діаграмах «склад – властивість» передбачається, що досліджувана властивість є безперервною функцією аргументів і може бути з достатньою точністю представлено поліномом.

Як заповнювач для вогнетривких бетонів може бути використаний широкий спектр матеріалів. У нашому випадку було обрано електроплавлений корунд із-за матричної спорідненості до складу цементу.

Для отримання бетону високої міцності щільності та однорідності, що забезпечує необхідну експлуатаційну надійність вогнетривких бетонів було проведено підбір оптимального гранулометричного складу заповнювача.

Бетонні зразки розміром $2 \times 2 \times 2$ см виготовлювались методом віброущільнення з водотвердим відношенням 0,08.

Для опису залежності міцності бетону від кількісного співвідношення фракції заповнювача використали поліном неповного третього порядку [8].

За результатами експериментальних даних розраховані коефіцієнти полінома, що виражає залежність міцності від кількісного та гранулометричного співвідношення фракцій заповнювача. Рівняння регресії має вигляд:

$$Y_{\sigma} = 53,6 x_1 + 45,6 x_2 + 37,0 x_3 - 18,4 x_{12} + 117,2 x_{13} - 37,2 x_{23} - 114,6 x_{123}$$

За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки результатів експерименту побудовано симплекс – діаграму «склад - міцність» для вогнетривкого бетону, наведену на рис. 4.

Із результатів розрахунку видно, що для отримання бетону високої міцності необхідно обирати суміш, яка складається з 3 фракцій заповнювача з наступним кількісним співвідношенням розмірів зерен:

фракція	(2,5 – 1,25) мм –	25 – 55 мас. %
	(1,25 – 0,63) мм –	35 – 75 мас. %
	< 0,63 мм –	0 – 10 мас. %

Основні фізико-механічні властивості отриманого бетону наведені в табл. 2 (склади бетону відрізнялись кількістю середньої та найменшої фракції).

Аналіз результатів, наведених табл. 2, дозволив встановити, що отриманий бетон є високоміцним, щільним матеріалом, придатним для створення монолітних конструкцій. На відміну від відомих шпінельних вогнетривів, для розроблених бетонів не спостерігається значного збільшення лінійних розмірів, що свідчить про відсутність модифікаційних перетворень та має важливе значення для подальшої служби розроблених матеріалів.

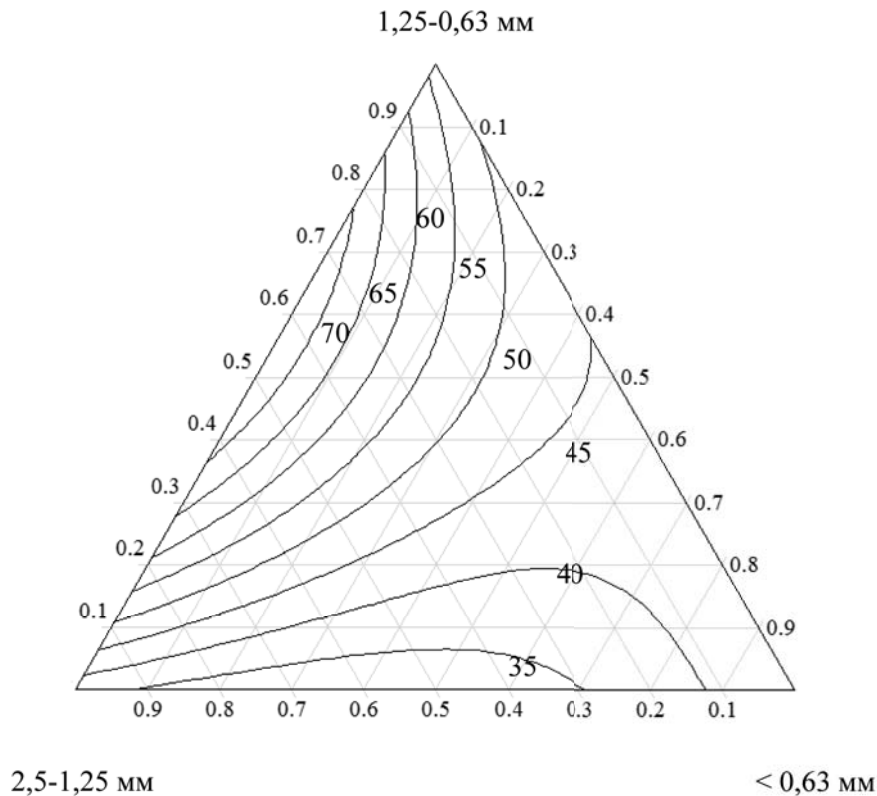


Рисунок 4 – Діаграма «склад – міцність» бетону на основі шпінельного цементу

Таблиця 2 - Основні фізико-механічні властивості отриманого бетону

Показник	Склад 1	Склад 2	Склад 3	Склад 4
Межа міцності при стиску через 28 діб тверднення, МПа	44,0	66,0	68,2	55,5
Уявна пористість, %	12,8	9,47	14,4	16,9
Термостійкість, теплотміни				
при 1400 °С – вода	3	4	3	3
при 1450 °С – повітря	7	9	6	9
Температура деформації під навантаженням 0,2 МПа, °С				
початок	1390	1700	1500	1500
руйнування	1660	1900	1550	1550
Вогнетривкість, °С	1660	2200	2030	2010
Лінійна усадка при температурі 1600 °С, %	1,4	0,2	1,6	1,7
Шлакостійкість по глибині просочування, мм				
основний шлак	0,5-1	0	0,5-1	0,5-1,5
кислий шлак	2-4	0	2-4	2-4

Таким чином, розроблені вогнетривкі бетони на основі шпінельного барійвмісного цементу за своїми фізико-механічними та технічними властивостями не поступаються випаленим вогнетривким виробам, це дає змогу рекомендувати їх для широкого використання як футеровок у високотемпературних агрегатах різноманітних галузей промисловості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бетоны полифункционального назначения на основе огнеупорных цементов / [Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Проскурня Е.М. и др.] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – Київ: Знання, 2010. – Вип. 36. – С. 26-31.
2. Alumina cement with spinel / [G.N. Shabanova, A.N. Korogodskaya, N.K. Vernigora at al.] // 17 International Baustofftagung, 23-26 September, 2009. – Tagungsbericht. – Band 1. – Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. – Weimar, 2009. – S. 573-578.
3. Патент України на винахід № 80369, МПК С 04 В 35/66, С 04 В 35/18. Вогнетривка маса / Вернигора Н.К., Логвінков С.М., Тищенко С.В., Цапко Н.С., Корогодська А.М., Шаповалов В.П.; заявник та патентотримач НТУ «ХПП». – а 200605903; заявл. 29.05.2006; опубл. 10.09.2007; Бюл. № 14.
4. Хессе Ф. Получение и исследование вяжущих на основе алюминатов щелочноземельных элементов и шинелей: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / Ф. Хессе. – Харьков, 1982. – 19 с.
5. Epstein L.F. Binary mixture of UO_2 on other oxiden / Epstein L.F., Howland W.H. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1953. – V. 36, № 10. – P. 334–335.
6. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Бутт Ю.М., Тимашев В.В. – М.: Высшая школа, 1973. – 503 с.
7. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник / [Алленштейн Й., Барга П., Баргель Х. и др.]; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау; пер. с нем. И.Г. Очаговой. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 392 с.
8. Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / Кафаров В.В., Ахназарова С.Л. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.