

*Канд. техн. наук Л. К. Савина¹, д-р техн. наук М. И. Рыщенко²,
канд. техн. наук Л. А. Бабкина¹, Т. Г. Тишина¹, Л. М. Щербак¹
(¹АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина;
²НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Влияние вида и количества кварцесодержащей добавки на свойства муллитокорундовой бетонной смеси и образцов из нее

Введение

Одним из самых востребованных видов огнеупорных материалов являются неформованные огнеупоры, в том числе и традиционные огнеупорные бетоны с содержанием не менее 3 мас. % CaO [1—3].

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана технология и организовано производство бетонных смесей алюмосиликатного состава, в том числе муллитокорундовой бетонной смеси марки МКБС, которая изготавливается в соответствии с требованиями ТУ У 23.2-00190503-434:2018 с использованием каолина кальцинированного фракционного, нормального корунда и содержит 20 мас. % гидравлического вяжущего — высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73 [4—5]. Одним из путей совершенствования технологии изготовления этого бетона является уменьшение в нем содержания дорогостоящего высокоглиноземистого цемента при сохранении его служебных характеристик. Снижение количества цемента за счет микрокремнезема улучшает удобоукладываемость бетона и способствует повышению его прочности и термостойкости [6].

Использование в качестве микронаполнителя микрокремнезема, согласно [7], обеспечивает повышение текучести огнеупорного бетона, снижение количества воды для его затворения, сокращение срока твердения и улучшение высокотемпературных свойств бетона.

В этой связи, с целью дальнейшего совершенствования муллитокорундовой бетонной смеси, представляло интерес провести исследования влияния вида и количества кварцесодержащей добавки (микрокремнезема и пылевидного кварца) на свойства муллитокорундовой бетонной смеси и образцов из нее.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: нормальный электрокорунд полифракционного состава; каолин кальцинированный фракционный с максимальным размером зерна 3 мм; высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73 по ТУ У 23.2-00190503-408:2015 с изм. № 1, изготовляемый АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного», с удельной поверхностью более 8000 см²/г; триполифосфат натрия технической; микрокремнезем; пылевидный кварц.

Характеристика исходных материалов приведена в табл. 1, результаты петрографических исследований — в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав и огнеупорность исходных материалов

Наименование материала	Содержание оксидов, мас. %								Огнеупорность, °С
	$\Delta m_{\text{прк}}$	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	TiO ₂	
Нормальный электрокорунд	0,22	94,6	2,04	0,83	Не опр.	0,41	Не опр.	3,10	> 1780
Каолин кальцинированный фракционный	0,35	44,20	51,90	1,47	0,66	0,63	0,02	0,79	1780
Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73	0,24	75,12	0,65	0,35	24,53	Не опр.	Не опр.	Нет	1730
Микрокремнезем	—	0,7	97,5	0,3	0,3	0,3	SO ₃ 0,4	—	Не опр.
Пылевидный кварц	0,13	0,42	99,36	0,04	0,02	0,02	Не опр.	—	—

Состав исследуемых муллитокорундовых бетонных смесей приведен в табл. 3.

Для приготовления тонкомолотой составляющей часть нормального корунда предварительно измельчали в вибромельнице до содержания фракции менее 30 мкм 10—12 % (максимальный размер частиц — 100 мкм, преобладающий — < 10—40 мкм). Время помола — 30 мин. Остальные сырьевые материалы использовали в готовом виде.

Приготовление опытных бетонных смесей исследуемых составов осуществляли путем смешения компонентов шихты, отдозированных в определенных соотношениях, в лабораторной мешалке планетарного типа. Готовые смеси увлажняли водопроводной водой в количестве 7 % (сверх 100 %).

Таблица 2

Фазовый состав исходных материалов

Наименование материала	Петрографическое описание проб
Электроплавленный нормальный корунд	Проба, в основной массе, представлена корундом и твердыми растворами Ti_2O_3 на его основе. Примеси представлены твердым раствором гексаалюмината кальция и Ti_2O_3 , а также черными немагнитными зернами. Фазовый состав, об. %: корунд $\sim 90-94$, твердый раствор Al_2O_3 с Ti_2O_3 — 2—7; черные немагнитные зерна — 3—7
Каолин кальцинированный фракционный	Основная масса пробы представлена бесцветным, внешне бесструктурным, прозрачным или полупрозрачным (из-за множества дисперсных частиц) стекловидным веществом с $N_{\text{сум}} = 1,560 + 0,01$. Из примесей наблюдаются прозрачные зерна корунда до 1 % и 1—2 % кварца. Зерна шамота во фракции 1—0,5 мм имеют неправильную угловатую, а во фракции 3—1 мм — окатанную и полуокатанную форму с ровной поверхностью. Излом зерен раковистый и полураковистый
Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73	Проба содержит $\sim 90-94$ об. % CA_2 , CA — следы, крипстокристаллическое вещество + стекловидное вещество $\sim 3-5$ об. % и $\alpha-Al_2O_3$ (корунд, засорка) $\sim 3-5$ об. %. Максимальный размер частиц — 100 мкм, преобладающий — $< 4-30$ мкм. Агрегаты ВГЦ тонкокристаллические (в среднем $< 4-8$ мкм, единичные кристаллы — до 20 мкм)
Микрокремнезем	Проба представлена бесцветным прозрачным внешне бесструктурным изотропным веществом с $N_{\text{сум}} \approx 1,478 \pm 0,005$, образующими комочки. Размеры слагающих частиц очень малы (< 1 мкм), чем, вероятно, и объясняется изотропность материала. В общей массе пробы отмечаются мелкие (< 3 мкм) включения, изотропные и двупреломляющие (с $N > N$ основной массы) тонкодисперсные агрегаты размером 5—8 мкм, а также отдельные угловатые зерна углистого вещества размером до 25 мкм $\sim 3-5$ %, карбонаты — до 1 %. Максимальный размер частиц < 4 мкм, преобладающий (99—100 %) < 2 мкм
Пылевидный кварц	Проба представлена частицами кварца. Максимальный размер частиц — 100 мкм (в среднем ≤ 50 мкм), преобладающий — $< 4-30$ мкм

Таблица 3

Вещественный состав исследуемых шихт муллитокорундовой бетонной смеси

Наименование компонентов	Содержание, %, для шихт №					
	1	2	3	4	5	6
Каолин кальцинированный	+	+	+	+	+	+
Нормальный корунд	+	+	+	+	+	+
Высокоглиноземистый цемент ВГЦ-73	20	18	18	17	15	18
Микрокремнезем	—	2	—	—	—	—
Пылевидный кварц	—	—	2	3	5	2
Триполифосфат натрия (сверх 100 %)	+	+	+	+	+	+

Физико-механические свойства бетонов из исследуемых смесей определяли на образцах-кубах с ребром 40 мм, изготовленных методом вибролитья в разборные металлические формы при следующих параметрах: время вибрации — 30 с; амплитуда колебаний — 0,5 мм; частота колебаний — 50 Гц. Образцы выдерживали на воздухе в течение 3 суток, затем сушили при температуре $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ (2 ч) и термообработывали в лабораторной печи муфельного типа при температурах 1000 и 1400°C (4 ч).

Определение основных показателей свойств проводили согласно соответствующей нормативной документации по утвержденным методикам: химический и зерновой состав бетонных смесей определяли по ДСТУ 3305-96 (ГОСТ 2642—97) и ДСТУ EN ISO 1927-3:2018 соответственно; огнеупорность — по ДСТУ ISO 528:2018 (ГОСТ 4069—69). Предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ 4071.1—94; открытую пористость и кажущуюся плотность по ДСТУ ISO 5017:2014. Изменение линейных размеров (усадка или рост) определяли на образцах, высушенных при температуре 110°C до постоянной массы, по разности линейных размеров до и после обжига при заданной температуре. Величину растекаемости для исследуемых составов определяли в соответствии с международным стандартом ISO 1927-4:2012 Часть 4 [8].

Результаты и их обсуждение

Показатели свойств исследуемых бетонных смесей и образцов из них приведены в табл. 4.

Исследование растекаемости бетонов рассматриваемых составов при влажности 7 % (табл. 4), показало, что максимальная растекаемость получена для бетона из шихты № 2 с добавкой микрокремнезема (взамен 2 % ВГЦ-73). Это связано с большей дисперсностью частиц микрокремнезема, заполняющих пустоты между более крупными частицами смеси и вытесняющих, вследствие этого, из пустот воду.

Растекаемость бетона из шихт составов № 3, 4, 5 меньше, чем у бетона состава № 2, но выше, чем у бетона состава № 1. При увеличении количества пылевидного кварца с 2 до 5 % растекаемость бетона повышается, что, по-видимому, обусловлено оптимизацией распределения частиц по размерам в бетонной смеси, а также снижением содержания в шихте высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73, который при взаимодействии с водой образует кристаллогидраты алюминатов кальция.

Таблица 4

Показатели свойств исследуемых бетонных смесей и образцов из них до и после термообработки

Наименование свойств	Показатели для шихт №					
	1	2	3	4	5	6
Массовая доля, % : Al_2O_3 CaO Fe_2O_3 п.п.п.	72,9 5,1 0,93 0,31	70,9 4,34 0,94 0,34	70,7 4,14 0,94 0,32	69,4 4,09 0,95 0,32	67,8 3,49 0,95 0,35	72,4 4,2 0,98 0,23
Растекаемость после затворения водой, % : - через 10 мин - через 30 мин - через 60 мин	137,5 137,5 70,0	200,0 190,0 116,5	150,0 140,0 85,0	161,0 145,0 90,0	170,0 150,0 95,0	185,0 172,5 137,5
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² : - после 3 суток твердения и термообработки при 110 °С - после обжига при 1000 °С - после обжига при 1400 °С	52 38 70	155 46 85	90 37,5 117	50 28,0 95	47 22,5 90	87 37 108
Кажущаяся плотность, г/см ³ : - после обжига при 1000 °С - после обжига при 1400 °С	2,51 2,56	2,50 2,52	2,50 2,53	2,51 2,54	2,49 2,54	2,53 2,56
Открытая пористость, % : - после обжига при 1000 °С - после обжига при 1400 °С	20,6 19,3	21,4 19,5	20,8 19,1	20,7 17,5	21,0 16,5	19,3 19,3
Изменение линейных размеров, % , после обжига при 1400 °С	+0,11	+0,26	+0,29	+0,76	+0,83	+0,23

Во времени через 30 и 60 мин растекаемость бетонов всех составов снижается. При этом через 30 мин наблюдается незначительное снижение растекаемости, а через 60 мин растекаемость бетонов снижается на ~ 50—55 %, что обусловлено сроками схватывания бетонных масс, содержащих высокоглиноземистый цемент.

Как следует из приведенных в табл. 4 данных, самый высокий показатель прочности после твердения на воздухе в течение 3 суток и сушки при температуре 110 °С (155 Н/мм²) имеют образцы из шихты состава № 2, содержащие 2 % наиболее дисперсной добавки микрокремнезема, способствующей более плотной упаковке образцов из бетона при вибрации. При использовании в составе шихты пылевидного кварца в количестве 2, 3 и 5 % (шихты составов № 3, 4, 5) наблюдается снижение показателей прочности образцов после твердения на воздухе в течение 3 су-

ток и сушки при температуре 110 °С по сравнению с образцами из шихты состава № 2, что обусловлено более крупным размером частиц, слагающих пылевидный кварц. Причем, с увеличением количества пылевидного кварца предел прочности при сжатии снижается с 90 до 47 Н/мм², что также можно объяснить содержанием в бетонных смесях частиц более крупного размера и снижением содержания высокоглиноземистого цемента марки ВГЦ-73.

После обжига при температуре 1000 °С идет разупрочнение образцов из бетона для всех исследуемых составов. Зависимость изменения прочности образцов аналогична изменению прочности образцов из бетона после сушки при температуре 110 °С.

После обжига при температуре 1400 °С образцы из бетона состава № 2 характеризуются более высокой прочностью (85 Н/мм²) по сравнению с образцами из бетона состава № 1 (70 Н/мм²), что можно объяснить использованием тонкодисперсного микрокремнезема, интенсифицирующего процесс спекания и способствующего образованию большего количества муллита. Для образцов бетона из шихты состава № 3 получены более высокие значения предела прочности при сжатии (117 Н/мм²) по сравнению с образцами из бетона составов № 1 и 2 (70 и 85 Н/мм²), что связано с использованием более химически чистого пылевидного кварца (см. табл. 1), участвующего в образовании муллита. Но при этом, с увеличением количества пылевидного кварца до 3 и 5 % (шихты составов № 4 и 5), предел прочности при сжатии несколько уменьшается (95 и 90 Н/мм² соответственно).

С показателями прочности образцов согласуются значения их кажущейся плотности и открытой пористости.

Таким образом, с учетом прочностных показателей после высокотемпературной обработки и показателей растекаемости, а также стоимости сырья и доступности его приобретения, оптимальным можно считать состав бетона № 3 с добавкой 2 % отечественного пылевидного кварца.

Однако по содержанию Al₂O₃ смеси составов № 2—5 относятся к муллитокремнеземистым бетонам (содержание в них Al₂O₃ менее 72 %) и не соответствуют по химическому составу для муллитокорундовой смеси требованиям ТУ У 23.2-00190503-434:2018, но они могут применяться в соответствующих местах службы.

Состав смеси № 6 с уменьшенным на 3 % количеством каолина кальцинированного, но увеличенным на те же 3 % количеством нормального корунда является муллитокорундовым. Рас-

текаемость бетона, изготовленного из смеси состава № 6, является более высокой, чем из бетона базового состава № 1, изготавливаемого АО «УкрНИИО имени А. С. Березного» в настоящее время. Физико-керамические свойства образцов из смеси состава № 6 также превосходят эти свойства образцов из смеси базового состава № 1.

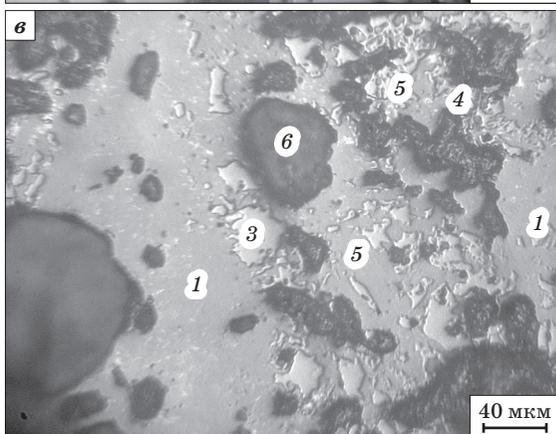
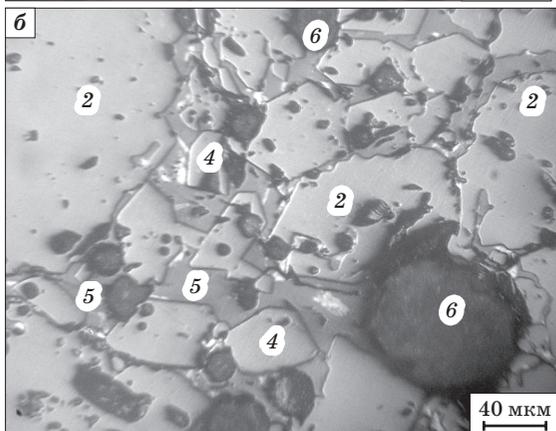
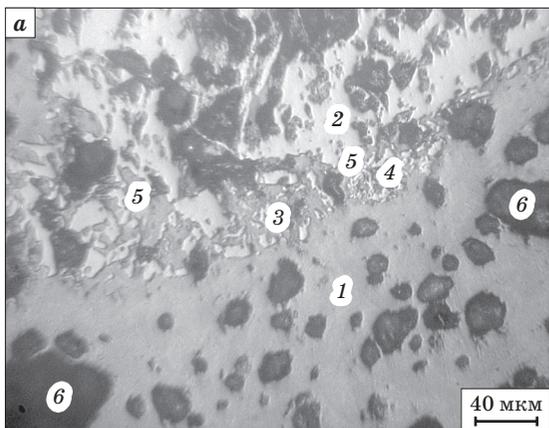
Проведенный петрографический анализ бетона составов № 1, 2, 3 и 6 после термообработки при температуре 1400 °С показал, что во всех

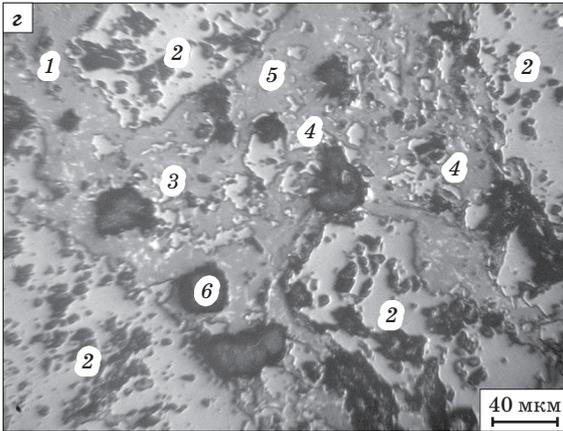
Рис. Микроструктура образцов из исследуемых бетонных смесей после термообработки при 1400 °С:

- a* — состав № 1;
- б* — состав № 2;
- в* — состав № 3;
- г* — состав № 6

(1 — шамот; 2 — корунд; 3 — корродированный корунд связки; 4 — гексаалюминат кальция; 5 — связка (муллит, гексаалюминат кальция, анортит, стеклофаза); 6 — пора).

(Окончание рис. на с. 49)





образцах наблюдаются зерна заполнителя (шамот размером до 3 мм и плавленный корунд размером до 1 мм) и тонкая связующая масса (рисунок).

В образце состава № 1 связующая масса имеет

криптокристаллическую структуру и состоит из очень мелких (< 2 мкм) зерен и пленочек между ними с показателем светопреломления $1,565 \leq N_{\text{сум}} \leq 1,635$ (стеклофаза + алюминаты кальция + муллит). В связующей массе также наблюдаются сильно корродированные зерна нормального корунда размером < 4 — 15 мкм и точечные игольчатые выделения рутила. Отмечаются участки, состоящие из правильных, в различной степени удлиненных гексагональных кристаллов гексаалюмината кальция размером до 4 — 6 мкм, как правило, примыкающих к порам и трещинам (рис. а).

Образец состава № 2 (с микрокремнеземом) отличается от образца состава № 1 большей спеченностью, меньшей степенью распада твердого раствора Ti_2O_3 и Al_2O_3 в зернах нормального корунда, большим количеством кристаллов гексаалюмината кальция размером 10 — 30 мкм, а также образованием по краю зерен шамота плотной каемки, включающей, кроме стеклофазы, большее количество муллита и анортит (CAS_2) (рис. б).

Образец состава № 3 (с пылевидным кварцем) похож на образец состава № 2, но отличается тем, что корунд в связке сильно корродирован, а образующийся гексаалюминат кальция представлен частицами меньшего размера игольчатой формы длиной до 8 — 10 мкм, а в остальном связующая масса представлена теми же фазами (стеклофаза, муллит, анортит) (рис. в).

Образец состава № 6 аналогичен образцу состава № 3. Образующийся гексаалюминат кальция мелкий, наблюдается иногда только возле пор и трещин (рис. г).

Петрографическими исследованиями установлено, что с введением кварцесодержащих добавок в связующей массе образцов

наблюдается интенсификация кристаллизации муллита и гексаалюмината кальция, а также образование анортита.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны составы муллитокорундовой и муллитокремнеземистой смесей с добавкой пылевидного кварца и уменьшенным содержанием дорогостоящего высокоглиноземистого цемента по сравнению с муллитокорундовой бетонной смесью, изготавливаемой в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» в настоящее время. Образцы бетона из муллитокорундовой бетонной смеси разработанного состава с добавкой пылевидного кварца характеризуются более высоким пределом прочности при сжатии после 3 суток воздушного твердения и термообработки при 110 и 1400 °С (87 и 108 Н/мм² соответственно) по сравнению с образцами из муллитокорундовой бетонной смеси без добавки пылевидного кварца (52 и 70 Н/мм²).

Заключение

Исследовано влияние вида и количества кварцесодержащей добавки (микрокремнезема и пылевидного кварца) на свойства бетонной смеси и образцов из нее до и после термообработки. Установлено, что частичная замена дорогостоящего высокоглиноземистого цемента в составе бетонной смеси на кварцесодержащую добавку улучшает растекаемость бетона и обеспечивает увеличение прочности образцов из бетона. Оптимальной является добавка отечественного пылевидного кварца в количестве 2 мас. %.

Разработаны составы муллитокорундовой и муллитокремнеземистой смесей с добавкой пылевидного кварца в оптимальном количестве и уменьшенным содержанием высокоглиноземистого цемента по сравнению с муллитокорундовой бетонной смесью, изготавливаемой в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» в настоящее время.

Образцы бетона из муллитокорундовой бетонной смеси разработанного состава с добавкой пылевидного кварца характеризуются более высоким пределом прочности при сжатии после 3 суток воздушного твердения и термообработки при 110 и 1400 °С (87 и 108 Н/мм² соответственно) по сравнению с образцами из муллитокорундовой бетонной смеси без кварцесодержащей добавки (52 и 70 Н/мм²).

Производство муллитокорундовой бетонной смеси с кварцесодержащей добавкой (пылевидным кварцем) освоено в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного».

Библиографический список

1. Применение корундового и шамотного бетонов для комбинированной монолитной огнеупорной футеровки проходных индукторов / В. В. Примаченко и др. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2002. № 3. С. 63—65.
2. Липин О. Н., Галенко И. В., Орленко А. Е. Опыт применения огнеупорной продукции в футеровках центральных частей сводов дуговых сталеплавильных печей. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2013. № 6. С. 19—25.
3. Кондратьев Е. А., Горбунов В. В. Новые виды продукции Богдановичского ОАО «Огнеупоры». *Новые огнеупоры*. 2014. № 11. С. 11—14.
4. Муллитокорундовый бетон для футеровки элементов фурменных приборов доменных печей / Р. М. Федорук и др. *Вестник национального технического университета «ХПИ»*. Харьков : НТУ «ХПИ», 2001. № 20. С. 54—60.
5. Опыт применения муллитокорундового бетона в фурменных приборах доменных печей / В. В. Примаченко, Р. М. Федорук, Н. В. Питак, В. В. Мартыненко. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2002. № 5. С. 60—63.
6. Исследование возможности применения микрокремнезема низкого качества в среднецементном жаростойком бетоне с дефлокулянтom Castament FS 20 / И. Пундене, С. Гоберис, В. Антонович, Р. Стонис. *Новые огнеупоры*. 2007. № 9. С. 53—58.
7. Кононов В. А. Анализ мирового рынка огнеупоров. *Новые огнеупоры*. 2017. № 3. С. 186—194.
8. ISO 1927-4: 2012 (E). Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables. Geneva : ISO, 2012. 8 p.

References (transliterated):

1. Primachenko V. V., Babkina L. A., Drozd V. I. et al. Primenenie korundovogo i shamotnogo betonov dlya kombinirovannoy monolitnoy ogneupornoy futerovki prokhodnykh induktorov [The use of corundum and chamotte concrete for combined monolithic refractory lining of feedthrough inductors]. *Metallurgicheskaja i gornorudnaja promyshlennost'* [Metallurgical and mining industry]. 2002, no. 3, pp. 63—65 (in Russian).
2. Lipin O. N., Galenko I. V., Orlenko A. E. Opyt primeneniya ogneupornoy produktsii v futerovkakh tsentral'nykh chastey svodov dugovykh staleplavil'nykh pechey [Experience in the use of refractory products in the lining of central parts of arches of steel-arc furnaces]. *Ogneupory i tehnicheskaja keramika* [Refractories and technical ceramic]. 2013, no. 6, pp. 19—25 (in Russian).
3. Kondrat'ev E. A., Gorbunov V. V. Novye vidy produktsii Bogdanovichskogo ОАО "Ogneupory" [New types of products of the Bogdanovichsky OJSC "Refractories"]. *Novye ogneupory* [New refractories]. 2014, no. 11, pp. 11—14 (in Russian).
4. Fedoruk R. M., Degtyareva L. M., Primachenko V. V. et al. Mullitokorundovyy beton dlya futerovki elementov furmennyykh priborov domennykh pechey [Mullite-corundum concrete for lining the elements of tuyere devices of blast furnaces]. *Vestnik NTU "KhPI"* [Bulletin of the NTU "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2001, no. 20, pp. 54—60 (in Russian).
5. Primachenko V. V., Fedoruk R. M., Pitak N. V., Martynenko V. V. Opyt primeneniya mullitokorundovogo betona v furmennyykh priborakh domennykh pechey [Experience of using mullite-corundum concrete in the tuyere devices of blast furnaces]. *Metallurgicheskaja i gornorudnaja promyshlennost'* [Metallurgical and mining industry]. 2002, no. 5, pp. 60—63 (in Russian).

6. Pundene I., Goberis S., Antonovich V., Stonis R. Issledovanie vozmozhnosti primeneniya mikrokremnezema nizkogo kachestva v srednetsementnom zharostoykom betone s deflokulyantom Castament FS 20 [Study of the possibility of using low-quality silica fume in medium-cement heat-resistant concrete with deflocculant Castament FS 20]. *Novye ognepory* [New refractories]. 2007, no. 9, pp. 53—58 (in Russian).

7. Kononov V. A. Analiz mirovogo rynka ogneporov [Analysis of the global refractory market]. *Novye ognepory* [New refractories]. 2017, no. 3, pp. 186—194 (in Russian).

8. *ISO 1927-4: 2012 (E). Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables*. Geneva, ISO Publ., 2012, 8 p. (in English).

Рецензент канд. техн. наук Гальченко Т. Г.