

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При прочих равных условиях на изменение поверхности пор в ходе спекания влияют: исходная поверхность пор, температура спекания и длительность изотермической выдержки. Факторы, влияющие на уменьшение поверхности пор, можно расположить в следующем поряд-

ке: температура спекания и длительность изотермической выдержки спекания.

Зная исходную удельную поверхность пор в сформованном образце и температуру спекания, можно прогнозировать удельную поверхность пор S_t в момент времени t процесса спекания.

Библиографический список

1. **Комоликов, Ю. И.** Высокопрочная керамика на основе порошка диоксида циркония / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев // Стекло и керамика. — 2002. — № 6. — С. 11–15.
2. **Плаченов, Т. Г.** Ртутная порометрия и ее применение для описания пористых структур. Адсорбция и пористость / Т. Г. Плаченов. — М.: Наука, 1986.

3. **Белов, С. В.** Пористые проницаемые тела / С. В. Белов. — М.: Металлургия, 1997. — 335 с.
4. **Ивенсен, В. А.** Кинетика уплотнения металлических порошков / В. А. Ивенсен. — М.: Наука, 1987. — 272 с. ■

Получено 24.04.15

© И. Д. Кащеев, Ю. И. Комоликов,
В. И. Пудов, 2015 г.

К. т. н. **В. А. Абызов** (✉), **Д. А. Речкалов**, **С. Н. Черногорлов**



ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»,
г. Челябинск, Россия

УДК 666.948.4

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВЯЖУЩИЕ ИЗ ШЛАКОВ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ЯЧЕИСТЫЕ ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ*

Изложены результаты разработки глиноземистого вяжущего на основе шлаков алюминотермического производства. Вяжущие модифицированы добавками на основе эфиров поликарбоксилатов. Приведены свойства разработанных вяжущих и ячеистых жаростойких бетонов.

Ключевые слова: глиноземистое вяжущее, шлак алюминотермического производства, добавки на основе эфиров поликарбоксилатов, ячеистый бетон, жаростойкий бетон.

Основными видами вяжущих, применяющихся в отечественной и зарубежной практике жаростойких и огнеупорных бетонов, являются глиноземистые (ГЦ) и высокоглиноземистые цементы (ВГЦ) [1]. Стоимость их достаточно высока, так как технология энергоемка и требует дорогостоящего глиноземистого сырья. Перспективным недорогим высокоглиноземистым сырьем для таких вяжущих являются шлаки алюминотермического производства ферросплавов [2–4].

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



В. А. Абызов

E-mail: uralniist@mail.ru

В данной работе был использован высокоглиноземистый цемент из клинкера КВЦ-70 и КВЦ-75 по ТУ 14-00186482-048-03 Ключевского завода ферросплавов. Клинкер получают путем корректировки сырьевой смеси, а также переплавом шлаков алюминотермической выплавки металлического хрома и ферротитана (текущего выхода и отвальных); цементы на их основе отличаются медленным твердением [3–5]. Кроме того, для получения вяжущих и добавок были использованы плавленные продукты по ТУ 0798-069-00186482-2011 марок ППГ-50 (шлак феррохрома), ППГ-65, ППГ-65К (на основе шлака ферротитана), ППГ-70 и ППГ-75 (на основе шлака металлического хрома), состав которых приведен в табл. 1 [6].

С точки зрения получения вяжущих из шлака без дополнительного введения СаО (в процессе плавки или при последующем пере-

Таблица 1. Химический состав глиноземистого клинкера и шлака Ключевского завода ферросплавов, %

Марка	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	FeO	MgO	C
	в пределах			не более				
КВЦ-70	70–75	17–22	–	–	1,0	1,0	4,0	–
КВЦ-75	75–80	17–22	–	–	0,5	1,0	3,0	–
ППГ-50	46–58	10–24	2–12	–	5,0	0,5	20,0	–
ППГ-65	56–70	10–24	0–0,2	20	2,0	3,0	5,0	–
ППГ-65K	60–70	20–25	–	11	1,0	1,5	5,0	0,2

плаве) наиболее перспективен шлак безуглеродистого феррохрома — продукт плавный ППГ-50, его распадающаяся разновидность, а также обогащенный CaO шлак ферротитана ППГ-65K [4]. Шлак ППГ-50 содержит значительное количество алюминатов кальция (обладают СА и С₁₂А₇) [1–3]. На его основе разработано глиноземистое шлаковое вяжущее, бетоны на котором в зависимости от вида заполнителя имеют температуру применения 1300–1700 °С [2, 5].

В связи с тем что цементы из клинкера КВЦ-70 и КВЦ-75 отличаются медленным твердением, для ускорения набора прочности в возрасте 3–7 сут в их состав вводили добавки шлака ППГ-50 и его распадающейся разновидности. Это обеспечило интенсивный набор прочности цемента в возрасте 1 сут, но при этом сократился срок его схватывания (начало схватывания 5–10 мин). Для нормализации свойств вяжущего использовали пластификаторы. Установлено, что эффект от применения лигносульфонатов незначителен. Использование СП-1 (С-3) позволяет получить больший эффект, но вызывает снижение остаточной прочности после обжига.

Появившиеся сравнительно недавно суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе (РСЕ) представляют значительный интерес как замедлители схватывания и водоредуцирующие добавки для ВГЦ. Благодаря стерическому эффекту они являются наиболее эффективными. Кроме того, они адсорбируются в первую очередь на алюминатах, позволяя регулировать процессы схватывания [7, 8]. В данной работе влияние добавок на основе РСЕ на процессы гидратации изучали методами дериватографии и рентгенофазового анализа. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании добавок Glenium 51 и Melflux 1641F (BASF Constraction Polymers, Германия). Был получен цемент с началом схватывания 45–50 мин. Действие таких добавок схоже — чем больше количество добавки, тем выше содержание непрореагировавшего

СА₂; продукты гидратации цемента в возрасте 1 сут сильно аморфизированы. На рентгенограммах цемента в возрасте 3 сут наблюдаются сильные линии отражений инертных фаз и многочисленные слабые отражения продуктов гидратации. Судя по интенсивности пиков отражений (1,40 Å) глинозема, сформировавшегося в процессе сушки образцов из гидроксида алюминия, добавка Glenium 51 не замедляет гидратацию цемента к возрасту 3 и 7 сут, хотя и тормозит ее в более раннем возрасте. В цементе к возрасту 7 сут появляются линии отражений С₃АН₆, что свидетельствует о быстром переходе из гексагональных алюминатов в кубические. Это подтверждается изменением свойств бетона — его остаточная прочность после обжига выше, чем у бетонов на ВГЦ с добавкой С-3 [9]. Примечательно, что умеренно высокая дозировка добавки Glenium 51 (до 0,5 %) обеспечивает ускоренное формирование С₃АН₆. Был получен модифицированный ВГЦ с нормальными сроками схватывания и пределом прочности при сжатии в возрасте 3 сут не менее 35 МПа, в возрасте 7 сут 50–60 МПа.

В настоящее время в ЮжУралинструменте (г. Челябинск) производится переработка шлака алюминотермической выплавки феррохрома (ППГ-50), обеспечивающая частичное извлечение шпинели. Образующиеся отходы обогащения дисперсны (основные фракции 8–20 мкм и мельче), содержание алюминатов кальция в них выше, чем в исходном шлаке. Для оценки возможности активации отходов обогащения ППГ-50 их мололи, определяли тонкость помола (по удельной поверхности), нормальную плотность, сроки схватывания, прочность цементного камня.

Установлено, что вяжущее с высокой активностью можно получить при помоле до удельной поверхности частиц 3500–4500 см²/г. При этом его начало схватывания сокращается до 2–5 мин, что можно нормализовать введением добавок-суперпластификаторов. Установлено, что применение добавки СП-1 обеспечивает

Таблица 2. Характеристика модифицированных вяжущих на основе отходов переработки ППГ-50

Номер	Состав ППГ-50, %		Удельная поверхность, см ² /г	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее		Остаточная прочность после обжига при 800 °С, %
	отходы обогащения	отсевы помола		в возрасте 3 сут	в возрасте 7 сут	
1	100	–	3200	25	30	80
2	100	–	4200	35	40	80
3	75	25	4000	25	28	70
4	–	100	4700	35	40	65

незначительное замедление начала схватывания вяжущего (в пределах 20 мин). При этом его прочностные показатели достаточно высоки: предел прочности при сжатии цементного камня в возрасте 3 сут до 50 МПа, в возрасте 7 сут до 70 МПа.

Нормальные сроки схватывания вяжущего были получены при использовании добавок на основе РСЕ — Melflux 1641F, Melflux 2641F и Melflux 2651F; одновременно наблюдалось замедление его твердения в возрасте 3–7 сут. В этой связи подробнее было изучено влияние содержания добавок на свойства вяжущего (см. рисунок). Установлено, что наименьший эффект замедления твердения проявляется при дозировке добавки до 0,5 %. Добавка не меняет характер гидратации, но состав гидратных фаз в цементном камне в возрасте 7 сут такой же, как и в бездобавочном цементном камне в возрасте 3 сут. При дозировке РСЕ 0,6–1,0 % резко снижаются степень гидратации и, соответственно, прочность цементного камня в возрасте 3 и 7 сут.

При введении добавок Melflux 1641F, Melflux 2641F и Melflux 2651F в количестве 0,15–1,00 % в зависимости от их вида и дозировки на дериватограммах в большей или меньшей степени уменьшаются потери воды в интервале до 300 °С, а также общие потери воды в вяжущем в возрасте 3 сут. Формирование C_2AH_8 в цементном камне происходит только к возрасту 7 сут, а при увеличении содержания добавок — к возрасту 14–28 сут. Эти добавки позволяют получить из отсеков обогащения ППГ-50 вяжущее с пределом прочности при сжатии цементного камня 60–90 МПа в возрасте 3 сут и до 80–90 МПа в возрасте 7 сут. Начало схватывания составляет 30 мин. Предел прочности при сжатии по ГОСТ 310.4 достигает к возрасту 3 сут 35 МПа, к возрасту 7 сут — не менее 40 МПа (табл. 2). Таким образом, введение добавок на основе РСЕ обеспечивает нормализацию сроков схватывания и получение вяжущего на основе данных отходов, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 969. Огнеупор-

ность вяжущего в зависимости от содержания шпинели 1480–1560 °С.

Шлак ферротитана (ППГ-65, ППГ-65К) представляет интерес как компонент, позволяющий заменить часть глиноземистого цемента. Так как он обладает слабыми вяжущими свойствами, для повышения прочности в вяжущее целесообразно вводить водоредуцирующие добавки [2, 4]. В данной работе были использованы цемент ГЦ-50 Пашийского металлургического-цементного завода, шлак ферротитана ППГ-65К и добавки Melflux 1641F, Melflux 2651F. Шлак вводили в количестве 20–30 % от массы вяжущего.

На кривых ДТА образцов цементного камня эндотермические эффекты: при 70–100 °С соответствуют гексагональным гидросиликатам кальция (C_2AH_8), при 100–200 °С — CAH_{10} ; при 250–300 °С наблюдается эффект от дегидратации гидраргиллита. Эффект при 420–500 °С вызван превращением бёмита в $\gamma-Al_2O_3$, при 500–520 °С наблюдается выделение воды из диаспора $AlO(OH)$. Экзотермический эффект при 800 °С — образование корунда из γ -глинозема, при 900 °С — переход бёмита в γ -глинозем; эффекты от байерита не обнаружены. В цементном камне в возрасте 3 сут эффекты при 70–100 и 150 °С менее выражены, что связано с потерей сорбционной воды к возрасту 7 сут. Увеличение потерь воды (примерно до 250 °С) вызвано образованием большого количества CAH_{10} . Общие потери воды в цементном камне на 20 % выше, чем в возрасте 1 сут. Общие потери воды в цементном камне в возрасте 7 сут почти не отличаются от потерь в возрасте 3 сут; твердение в этот период протекает медленно.

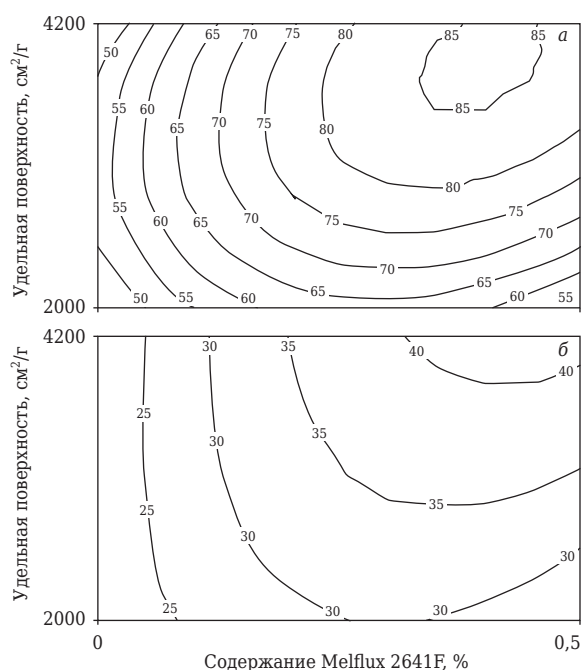
При введении добавки Melflux 1641F в количестве 0,15 % общая картина остается прежней, однако до 300 °С потери воды ниже примерно на 25 %, т. е. наблюдается замедленное образование CAH_{10} и дисперсных гидратов глинозема. К 7 сут твердения почти не выражен эффект при 70 °С, не формируется C_2AH_8 , обнаруживается только CAH_{10} . При введении добавки Melflux 2651F в том же количестве на-

Таблица 3. Сравнительные свойства вяжущих

Вяжущее	Огнеупорность, °С	Удельная поверхность, см ² /г	Нормальная густота, %	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	
				в возрасте 3 сут	в возрасте 7 сут
ГЦ-50 по ГОСТ 969	1430–1450	3700	26,5	50	54
Модифицированный ГЦ	1480–1550	4200	26,0	51	53

Таблица 4. Свойства ячеистого жаростойкого бетона на разработанных вяжущих и шамотном заполнителе

Характеристика	Средняя плотность бетона после сушки, кг/м ³					
	ГЦ с добавкой ППГ-65К			цемент на основе отходов переработки ППГ-50		
	800	900	1000	800	900	1000
Предел прочности при сжатии в возрасте 3 сут после сушки, МПа	2,4	3,7	5,1	2,6	3,9	5,4
Остаточная прочность после нагрева до 800 °С, %	41	56	59	42	54	58
Термостойкость от 800 °С, воздушные теплосмены	9	12	13	9	11	11
Усадка после нагрева до температуры применения, %	1,2	0,9	0,9	1,4	1,1	1,0
Предельная температура применения, °С	1200	1300	1300	1200	1300	1300



Влияние содержания добавки Melflux 2641F и тонкости помола на прочность цементного камня (а) и вяжущего по ГОСТ 969 (б), МПа

блюдаются некоторые различия. Потери воды в цементном камне в возрасте 3 сут до 250 °С ниже, чем с добавкой Melflux 1641F, меньше формируется C_2AH_{10} и гидратов глинозема. Сильный эндотермический эффект при 70 °С свидетельствует о повышенном количестве сорбционной воды и, возможно, о сохранении в цементном камне C_2AH_8 . Во всех случаях

C_2AH_8 плохо закристаллизован, так как неразличим на рентгенограммах, хотя его эндотермические эффекты при 70 и 150–200 °С хорошо видны. Заметно уменьшаются потери воды в интервале 250–300 °С, т. е. меньше формируется бёмита. Эффект замедления гидратации за счет введения добавки Melflux 2651F выражен в большей степени.

К возрасту 7 сут потери воды в цементном камне при 70–100 и 250–300 °С и общие такие же, как в цементном камне с добавкой Melflux 1641F (степень гидратации примерно одинакова). Увеличение количества добавки Melflux 2651F до 0,25 % существенно замедляет гидратацию. При введении 1 % добавки небольшие потери воды в цементном камне в возрасте 1, 3 и 7 сут свидетельствуют о значительном замедлении гидратации. Установлено, что наиболее эффективны для данного вяжущего добавки Melflux 1641F и Melflux 2651F при дозировке 0,15–0,25 %. Получено вяжущее, не уступающее по прочностным показателям ГЦ-50 (табл. 3). Таким образом, использование добавок на основе РСЕ обеспечило получение модифицированных глиноземистых вяжущих с требуемыми показателями из шлака и клинкера алюминотермического производства. Установлено, что эти добавки являются эффективными регуляторами срока схватывания вяжущих на основе шлаков алюминотермического производства. Выпущены опытные партии модифицированных вяжущих в ЮжУралинструменте и на Ключевском заводе ферросплавов. На

основе этих вяжущих разработаны ячеистые жаростойкие бетоны (газобетоны) на шамотном заполнителе. В качестве газообразователя применяли алюминиевую пудру ПАП-2, дополнительно вводили добавку NaOH. Средняя плотность газобетона 800–1000 кг/м³, предел прочности при сжатии бетона на ГЦ 2,4–5,4 МПа, температура применения до 1300 °С (табл. 4).

В дальнейшем на модифицированном глиноземистом цементе за счет использования шлакового (ППГ-75) и корундового заполнителей фракции мельче 3 мм был получен газобетон с увеличенным пределом прочности

при сжатии — 4,0–5,5 МПа при одновременном повышении температуры применения до 1400 °С. Максимальная температура применения газобетона на ВГЦ, модифицированном добавкой ППГ-50, не ниже 1500 °С. Применение заполнителя из шлака металлического хрома обеспечивает повышение остаточной прочности до 70–80 % после нагрева до 1400 °С, а также термостойкости до 13–14 теплосмен. В дальнейшем были выпущены опытные партии изделий из газобетона, которые в настоящее время проходят испытания в футеровке тепловых агрегатов предприятий Уральского региона.

Библиографический список

1. Кузнецова, Т. В. Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. — М. : Стройиздат, 1988. — 267 с.
2. Некрасов, К. Д. Жаростойкие бетоны на основе шлаков ферросплавов / К. Д. Некрасов, А. Н. Абызов // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. — М. : Наука, 1986. — С. 109–122.
3. Абызов, А. Н. Жаростойкие и огнеупорные бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков ферросплавного производства / А. Н. Абызов, В. М. Рывин, В. А. Абызов, В. А. Перепелицын, В. Г. Григорьев // Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». — Екатеринбург : УИПЦ, 2012. — С. 304–306.
4. Дубровин, А. С. Получение клинкера высокоглиноземистого цемента из шлаков от выплавки хрома и ферротитана / А. С. Дубровин, Г. И. Залдат, Г. Ф. Игнатенко [и др.] // Производство ферросплавов. — Челябинск : Южно-Уральское кн. изд-во, 1972. — Вып. 1. — С. 60–70.
5. Абызов, А. Н. Вяжущее из шлака алюминотермической выплавки безуглеродистого феррохрома для жаростойких и огнеупорных бетонов / А. Н. Абызов, В. А. Перепелицын, В. М. Рывин [и др.] // Огне-

упоры и техническая керамика. — 2008. — № 3. — С. 50–52.

6. Рывин, В. М. Практика переработки и применения ферросплавных алюминотермических шлаков / В. М. Рывин, В. А. Перепелицын, В. А. Абызов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 10. — С. 38–43.

7. Хоммер, Х. Применение поликарбоксилатных эфиров в качестве дефлокулянтов в огнеупорных бетонах / Х. Хоммер, К. Вути, Й. Зайерль // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 12. — С. 43–47.

8. Хаук, Х.-Г. Высокоэффективные суперпластификаторы на базе эфиров поликарбоксилатов. Потенциал применения в современных бетонных технологиях / Х.-Г. Хаук // Бетон, сырье, технологии, эксплуатация : сб. науч. тр. междунар. науч.-техн. конф. «ConLife-2007», СПб., 2007. — С. 78–84.

9. Абызов, В. А. Особенности гидратации высокоглиноземистого цемента из шлаков алюминотермического производства с добавками суперпластификаторов / В. А. Абызов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 4/5. — С. 80–84. ■

Получено 23.03.15

© В. А. Абызов, Д. А. Речкалов,
С. Н. Черногорлов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



第九届先进陶瓷国际研讨会

The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4–7 ноября 2015 г.

г. Гуилинь, Китай

www.ccs-cicc.com/CICC-9