Д. т. н. **И. Д. Кащеев**[1], к. т. н. **К. Г. Земляной**[1] (✉), **А. Р. Хафизова**[1], к. т. н. **Д. В. Кузнецов**[2]

[1] *ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия*

[2] *ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

УДК 666.974.64

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЦЕМЕНТНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ БЕТОНОВ

Исследована возможность получения вибро- и саморастекающихся низкоцементных периклазовых бетонов. Показано, что в традиционных условиях приготовление бетонной смеси заполнитель и тонкомолотая составляющая на основе плавленого периклаза практически не гидратируются: содержание брусита через 3 сут твердения бетона не превышает 1 %. Полученные данные могут послужить основой для дальнейшей разработки магнезиальных бетонов с улучшенными физическими свойствами.

Ключевые слова: *периклаз, низкоцементные бетоны, гидратация, брусит.*

Основной тенденцией развития огнеупорных материалов является снижение удельного расхода на тонну выпускаемой продукции [1]. Одним из путей решения этой задачи является использование неформованных материалов в виде бетонов, торкрет-масс и набивных масс, так как неформованные огнеупоры превосходят формованные по таким показателям, как затраты на производство, эффективность укладки, долговечность, безопасность, расход материалов и т. д. Это направление в полной мере оправдало себя в области алюмосиликатных огнеупорных материалов [2, 3], но в незначительной степени применяется к основным огнеупорам. Из широко применяемых в настоящее время неформованных огнеупорных материалов основного состава можно назвать только магнезиально-силикатные торкрет-массы для футеровки рабочего слоя промежуточного ковша МНЛЗ [4] и периклазовые, периклазодоломитовые порошки для наварки подин плавильных печей.

С учетом последних достижений, полученных в области производства неформованных огнеупоров, задача по разработке высокомагнезиальных саморастекающихся бетонов становится все более актуальной [5–8]. В различных исследованиях указывается на то, что при производстве магнезиальных мало- и низкоцементных бетонов с добавлением связки из микрокремнезема или гидратируемого глинозема вместо кальциево-алюминатного цемента [5, 9–12] количество MgO в бетоне обычно ограничивается 10 мас. %, причем, как правило, в виде крупного заполнителя (крупнее 1 мм) [13].

Основным препятствием для широкого применения периклазовых монолитных огнеупоров является возможное проявление сильно выраженной гидратации, происходящей вследствие образования из MgO брусита $Mg(OH)_2$ при контакте с водой:

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2. \quad (1)$$

Гидроксид магния встречается обычно в виде кристаллической фазы, образующейся в средах с большим количеством воды, причем вода может быть как в жидком состоянии (например, в бетонах во время смешения и гидратации), так и в виде пара (например, во время сушки). В ходе этой реакции увеличивается pH системы, что может приводить к растворению в бетоне CO_2 из воздуха и образованию угольной кислоты H_2CO_3, которая также может вступать в реакцию с MgO с образованием карбоната $MgCO_3$ или гидрокарбоната магния $MgCO_3 \cdot nH_2O$ [14]. Поскольку карбонат/гидрокарбонат магния образуются только на поверхности зерен периклаза, исход приведенной реакции обычно больше связан с присутствием брусита, а не магнезита или гидромагнезита [14].

В результате разной плотности MgO (ρ_{MgO} = = 3,5 г/см^3) и брусита ($\rho_{Mg(OH)_2}$ = 2,4 г/см^3) эта реакция приводит к расширению системы в 2,5 раза. Как следствие, во время отвердевания и сушки могут образовываться трещины. На трещинообразование влияют такие факторы, как природа MgO (его предыстория, химическая активность, степень чистоты и т. д.), взаимодействие этой

✉
К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

фазы с другими соединениями бетона (связками, функциональными добавками), показатель пористости микроструктуры, от которого зависит степень компенсирования реакции расширения [13]. Кроме того, гидратация MgO может влиять на реологию бетона, что приводит к необходимости использования большего количества воды, к сокращению периода удобоукладываемости и к ускорению ухудшения текучести [11]. Если эта реакция произошла до схватывания материала (во время хранения магнезиального сырья на складе или во время процесса замешивания), то образования трещин может и не быть, но произойдет увеличение пористости в ходе разогрева материала в диапазоне от 400 до 600 °С (в результате разложения брусита). Это влияет на механическую прочность бетона в указанном температурном диапазоне [15].

Настоящая статья посвящена изучению возможности разработки магнезиальных бетонов на основе гидравлических вяжущих для футеровки металлургических агрегатов. В первую очередь изучался вопрос гидратации периклаза в условиях получения низкоцементного огнеупорного бетона.

В качестве исходных материалов в работе использовали плавленый периклаз марки DTMF 92 фракций 3–1, 1,0–0,5 и мельче 0,063 мм производства ООО «Группа «Магнезит», высокоглиноземистый цемент марки CA-270 и диспергирующие добавки марок M-ADS и M-ADW производства компании Almatis.

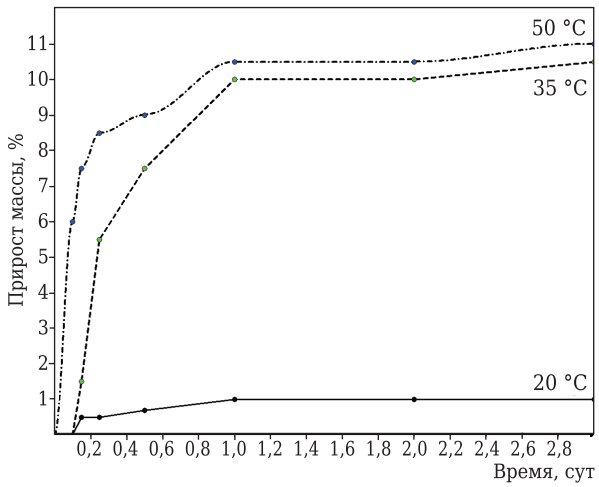
Образцы готовили согласно ГОСТ Р 52541–2006 «Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний». Термообработку образцов проводили при 110 °С в течение 24 ч и подвергали обжигу при 600 и 1100 °С с выдержкой 2 ч при максимальной температуре обжига.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки образцов проводили методом РФА. Для съемки рентгенограмм порошкообразных образцов использовали дифрактометр с вращающимся анодом Miniflrex 600 (Cu K_α-излучение, λ = 1,541862 Å, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) фирмы Rigaku – Carl Zeiss, Япония, с программами управления и сбора данных Mini Flexguidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS, полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) [16]. Водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 2409–2014, предел прочности образцов при сжатии — по ГОСТ Р 53065.2–2008.

Гидратацию электроплавленого MgO изучали на порошках фракций 3–1, 1,0–0,5 и мельче 0,063 мм. Навеску порошка, прокаленного при 1000 °С до постоянной массы, выдерживали в дистиллированной воде в течение 72 ч при 20, 35 и 50 °С, затем порошки сушили и определяли прирост массы. Изменение массы порошка фракции мельче 0,063 мм в зависимости от температуры и времени гидратации показано на рисунке. Видно, что гидратация тонкомолотой фракции периклаза заметно зависит от температуры: скорость гидратации возрастает особенно при 35 и 50 °С в течение первых суток, затем скорость взаимодействия снижается.

Образовавшийся слой MgO на поверхности кристаллов периклаза в дальнейшем оказывает сопротивление массопереносу, и реакция (1) переходит в диффузионный режим взаимодействия. Крупные фракции электроплавленого MgO гидратируются незначительно. При выдержке в течение 72 ч и максимальной температуре (50 °С) увеличение массы порошка не превышает 1,0–1,5 %.

Гидратация электроплавленого MgO, вероятно, относится к топохимическим реакциям, имеющим индукционный период. Для фракций 3–1 и 0,5–1,0 мм он составляет 2–3 ч и практически отсутствует у тонкомолотого порошка MgO фракции мельче 0,063 мм. Процесс гидратации периклаза сопровождается разрушением кубической решетки MgO и образованием новой гексагональной структуры брусита $Mg(OH)_2$ и связан с объемным расширением и разрушением структуры брусита при дальнейшем нагревании. Реакция (1) образования брусита является суммарной (конечной), включающей ряд промежуточных процессов, в ходе которых на поверхности кристаллов периклаза образуются положительные ионы $Mg(OH)^+$, переходящие затем в водный раствор. Когда концентрация ионов Mg^{2+} достигнет насыщения, происходит осаждение на поверхности периклаза гидроокиси магния $Mg(OH)_2$, переходящей затем в кристаллический брусит [17].



Зависимость гидратации порошка плавленого MgO фракции мельче 0,063 мм от времени выдержки в воде при разных температурах (указаны на кривых)

Зерновой и вещественный составы бетонной шихты:

Содержание, мас. %, в MgO фракции, мм:
- 3–1 45
- 1,0–0,5 20
- <0,063 29

Содержание, мас. %:
- CA-270 5
- ADS 0,5
- ADW 0,5

Вода сверх 100 % 5

Индекс растекаемости шихты при влажности 5 % составил 40 %. Результаты определения керамических свойств исследованного бетона представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. **Фазовый состав образцов**

Фаза	Содержание, мас. %			
	до термообработки	после термообработки при температуре, °С		
		110	600	1100
MgO	94	96	99	98
$Mg(OH)_2$	0,7	0,4	0,1	–
$Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$	1,6	0,8	0,1	–
$CaAl_4O_7$	1,2	0,5	0,4	–
$CaAl_2O_4$	2,7	1,7	0,4	0,3
$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	–	0,6	–	–
$Al(OH)_3$	–	0,4	–	–
Al_2O_3	–	–	0,3	0,8
$MgAl_2O_4$	–	–	–	1,0
$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	–	–	–	0,2

Таблица 2. **Свойства полученных образцов**

Образец	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см³	Предел прочности при сжатии, МПа
До термообработки	2,5	7,5	2,98	40
После термообработки при, °С:				
110	3,5	10,5	2,95	50
600	4,6	13,5	2,90	30
1100	5,5	17,0	2,90	16

Содержание гидратной фазы $Mg(OH)_2$ при всех температурах не превышает 0,7 мас. % и не может существенно влиять на стойкость бетона. Керамические свойства образцов до термообработки и высушенных при 110 °С находятся на уровне свойств алюмосиликатных бетонов. В процессе термообработки выше 600 °С происходит разрушение цементных кристаллогидратов, сопровождающееся повышением открытой пористости и снижением предела прочности, что свидетельствует об отсутствии спекания в системе. На это накладывается процесс шпинелеобразования (см. табл. 1), протекающий с увеличением объема продуктов реакции решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс гидратации электроплавленого периклаза марки DTMF 92 фракций 3–1, 1,0–0,5 и мельче 0,063 мм при 20, 35 и 50 °С и времени взаимодействия до 72 ч. Показано, что в наибольшей степени гидратируется порошок фракции мельче 0,063 мм и в первые сутки прирост массы составляет 10,5 % при температуре гидратации 50 °С. В дальнейшем процесс переходит в диффузионный режим взаимодействия, и к моменту времени выдержки 72 ч при тех же условиях прирост массы возрастает до 11 %. Крупные фракции MgO (3–1 и 1,0–0,5 мм) в аналогичных условиях гидратируются мало, прирост массы за 72 ч остается в пределах 1,0–1,5 %. Влияние гидратации периклаза марки DTMF 92 проверено на модельном составе периклазового бетона и исследованы его свойства.

* * *

Результаты были получены в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по теме: «Разработка и освоение наукоемкой технологии производства хладостойкого и коррозионностойкого проката для изготовления прямошовных газонефтепроводных труб в рамках инфраструктурного развития ТЭК РФ с целью импортозамещения» в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.10, договор № 02.G25.31.0141.

Библиографический список

1. ***Аксельрод, Л. М.*** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы металлургии / *Л. М. Аксельрод* // Бюл. «Черная металлургия». — 2013. — № 3. — С. 125–142.

2. ***Deneen, M.*** Global Refractories set for recovery / *M. Deneen* // Industrial Minerals. — 2011. — № 5. — P. 29, 30.

3. ***Schmidt-Whitley, R.*** The Success Story of European Refractories / *R. Schmidt-Whitley* // Refractories worldforum. — 2012. — Vol. 4, № 2. — С. 37–40.

4. ***Илякин, А. В.*** Новое поколение магнезиальных торкрет-масс ООО «Группа «Магнезит» / *А. В. Илякин, П. А. Баранов, Е. И. Поспелова, А. Н. Амурзаков* // Новые огнеупоры. — 2008. — № 7. — С. 17.

5. ***Myhre, B.*** Periclase castables based on the bond of $MgO–SiO_2–H_2O$: properties and current status / *B. Myhre, C. Odegard, H. Feldborg* // In Proceedings of 5th India International Refractories Congress. — 2002. Bhubaneswar. India. — P. 1–6.

6. ***Сизиков, А. М.*** Пути повышения качества магнезиальных бетонов / *А. М. Сизиков, Е. В. Шаповалов.* — Омск : СибАДИ, 2009. — 92 с.

7. ***Ahari, K. G.*** Hydration of refractory oxides in castable bond systems — I : alumina, magnesia and alumina-magnesia mixtures / *K. G. Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 4. — P. 495–503.

8. ***Altun, A.*** Thermomechanical properties of the MgO based self-flowing castables / *A. Altun* // 48th

International Colloquium of Refractories, Aachen, 28 and 29 September. — 2005. — P. 49–52.

9. ***Braulio, M. A. L.*** How does calcium aluminate cement content affect magnesia-alumina cartables? / *M. A. L. Braulio, D. H. Milanez, E. Y. Sako, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli* // J. Tech. Assoc. Refr., Japan. — 2011. — Vol. 31, № 1. — P. 27–33.

10. ***Sako, E. Y.*** Microstructural evolution of magnesia-based castables containing microsilica / *E. Y. Sako, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli* // Ceram. Int. — 2012. — № 38. — P. 6027–6033.

11. ***Odegard, C.*** Flow and properties of MgO based castables / *C. Odegard, B. Myhre, N. Zhou, S. Zhang* // In Proceedings of XXXII ALAFAR Meeting. — 2004. — Antigua. Guatemala. — P. 1–11.

12. ***Саломао, Р.*** Влияние гидравлических вяжущих на гидратацию спеченного магнезита в огнеупорных бетонах / *Р. Саломао, В. К. Пандолфелли, Л. Р. Биттенкурт* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 4/5. — С. 59–63.

13. ***Salomao, R.*** A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables / *R. Salomao, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli* // Ceram. Int. — 2007. — № 33. — P. 803–810.

14. ***Salomao, R.*** Magnesia anti-hydration techniques for refractory castables / *R. Salomao, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli* // In Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR'07). — 2007. Dresden, Germany. — P. 558–561.

15. ***Salomao, R.*** The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: calcium aluminate cement and hydratable alumina / *R. Salomao, V. C. Pandolfelli* // Ceram. Int. — 2009. — № 35. — P. 3117–3124.

16. ***Hubbard, C. R.*** The reference intensity ratio for computers powder patterns / *C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith* // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174.

17. ***Amaral, L. F.*** Cholants to inhibit magnesia (MgO) hydration / *L. F. Amaral, J. R. Oliveira, P. Bonadia, R. Salomao, V. C. Pandolfeli* // Ceram. Int. — 2011. — № 37. — P. 1537–1542. ■

Получено 23.08.18

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. Р. Хафизова, Д. В. Кузнецов, 2018 г.

Предлагаю брошюры

«***Квазиизостатическое прессование керамических изделий***» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «***Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий***» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсели и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук — Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
Электронная почта: 06051961@yandex.ru