

УДК 666.974.2:666.76

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих*

Рассмотрены составы, особенности технологии и основные свойства бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) на кремнезольном связующем. В этой группе БЦОБ преобладают бетоны высокоглиноземистого и корундового составов, а также в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$. Улучшенные термические и термомеханические свойства БЦОБ по сравнению со свойствами НЦОБ в значительной степени обусловлены процессом муллитизации за счет взаимодействия нанодисперсного SiO_2 (кремнезоль и микрокремнезем) с реактивным глиноземом матричной системы. Широкое и эффективное применение БЦОБ на кремнезольных связующих достигнуто в доменном производстве (желобные массы, холодное и горячее торкретирование шахт доменных печей) и для футеровки печей цементного производства.

Ключевые слова: низкоцементные огнеупорные бетоны (НЦОБ), бесцементные огнеупорные бетоны (БЦОБ), кремнезоли, кремнезольное связующее, муллитизация, матричная система, исходная и «горячая» прочность, бетонная футеровка.

В группе бесцементных огнеупорных бетонов (БЦОБ) бетонам на кремнезольных связующих принадлежит лидирующее положение. Это обусловлено комплексом технико-экономических факторов. Основные из них — значительное превосходство по сравнению с НЦОБ технологических и эксплуатационных характеристик, определяемых их составом, а также термическими и термомеханическими свойствами [1–7]. В частности, с применением БЦОБ на кремнезольных связующих успешно решена непреодолимая сложность НЦОБ и СНЦОБ, связанная с их первичным разогревом в интервале температур дегидратации высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) [7–10]. Согласно данным [1, с. 145], первые патенты, касающиеся применения кремнезольных при получении огнеупорных бетонов, относятся к первой половине 80-х годов прошлого века. Широкое практическое применение БЦОБ на кремнезольной связке получили в конце прошлого и в начале этого века [1–7].

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2019 г., часть 3 — в № 1 за 2020 г.



Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

При получении огнеупорных бетонов корундового, алюмосиликатного и кремнеземистого составов значительный интерес представляют вяжущие (связки) на основе кремнезолей. Целесообразность применения золей оксидов (гидроксидов) в общем и кремнезольных в частности в технологии огнеупоров вытекает из их некоторых специфических свойств. Растворы золей обладают хорошими адгезионными свойствами к порошкам оксидного состава. Они характеризуются наибольшей реакционной способностью и способствуют низкотемпературному спеканию. Кремнезоли представляют собой лиофильные коллоидные системы. Поверхность ядра их частиц покрыта силанольными группами $SiOH$, диссоциация которых обуславливает возникновение двойного электрического слоя и отрицательного заряда частиц золя [11, 12]. Известно, что коллоидный кремнезем в комбинации с другими твердыми частицами (компоненты огнеупорных бетонов) за счет механизма гелеобразования может образовывать разветвленные цепочки. Этот процесс инициируется при удалении воды. В процессе сушки бетона гидроксильные группы $Si-OH$ образуют на поверхности частиц силоксановые связи $-Si-O-Si-$, что определяет формирование пространственной сетки (рис. 1).

Основы современной технологии получения кремнезольных заложены еще в 1940 г. Как отмечено в монографии Айлера [13, с. 421], «стабильные

и устойчивые к осаждению концентрированные золи кремнезема стали доступными с 1940 г. после того, как был найден способ приготовления однородных коллоидных частиц, больших по размеру, чем 5 нм, и стабилизированных при оптимальном количестве основания». За последние десятилетия разработаны промышленные методы получения концентрированных золь кремнезема (кремнезоль) [11, 14]. При этом их характеристики могут изменяться в широком диапазоне: например, размер частиц d в пределах 4–75 нм, удельная поверхность от 40 до 500 м²/г [12]. Получение устойчивых кремнезоль, как правило, возможно при наличии в дисперсной системе гидроксидов щелочных металлов или аммония в количествах, обеспечивающих значение pH в пределах 8,5–10,0. Содержание Na₂O в промышленных кремнезолях варьируется в интервале 0,15–0,40 % [1, 2].

Одним из широко известных видов коллоидного кремнезема являются кремнезоли марки Кёстрозоль [14], применяемые в качестве связок. На основании табличных данных [14] по их дисперсности, удельной поверхности $S_{уд}$ и плотности ρ на рис. 2 показаны рассчитанные автором настоящей статьи показатели объемной C_V и массовой C_m концентрации, а также влажности W . Все эти характеристики необходимо учитывать при проектировании и оптимизации составов бетонов на кремнезольных связках. Из рис. 2 следует, что по мере повышения дисперсности частиц кремнезоля существенно снижается ρ дисперсной системы с соответствующим уменьшением их C_V или C_m . Так, увеличение размера частиц кремнезоля d от 5 до 35 нм сопровождается ростом C_V в 3,5 раза (от 12,5 до 42 %). Между тем вполне очевидно, что с точки зрения экономической выгоды производители и потребители кремнезоль стремятся к производству и применению высококонцентрированных систем, которые, по крайней мере на протяжении года, должны сохранять свою стабильность. Как показано в публикациях [6, 12], на концентрацию кремнезоль преобладающее влияние оказывает диаметр их частиц. Это обусловлено тем, что по мере снижения d пропорционально увеличивается относительная доля связанной дисперсионной среды в системе. Это сопровождается увеличением эффективного объема твердой фазы и значительным повышением его вязкости (снижением текучести).

По аналогии с применением ВКВС в технологии керамобетонов [6, 12, 15] специфика использования кремнезоль при получении БЦОБ состоит в том, что в состав бетонной смеси при этом вводится не только нанодисперсная твердая фаза, но и вся жидкость затворения (дисперсионная среда) или значительная ее часть. Так, если использовать кремнезоли повышенной дисперсности ($d = 5\div 10$ нм), характеризующиеся

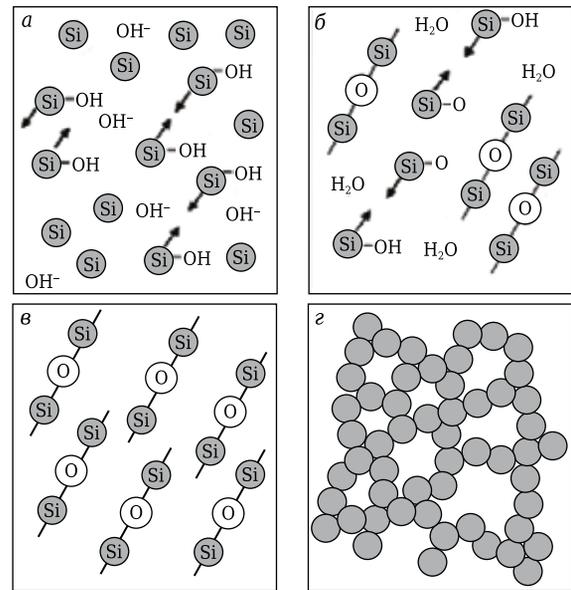


Рис. 1. Механизм гелеобразования коллоидного кремнезема: а — гидроксильные группы на поверхности частиц; б — взаимодействие гидроксильных групп; в — силоксановые связи (-Si-O-Si-); г — пространственная сетка из частиц SiO₂

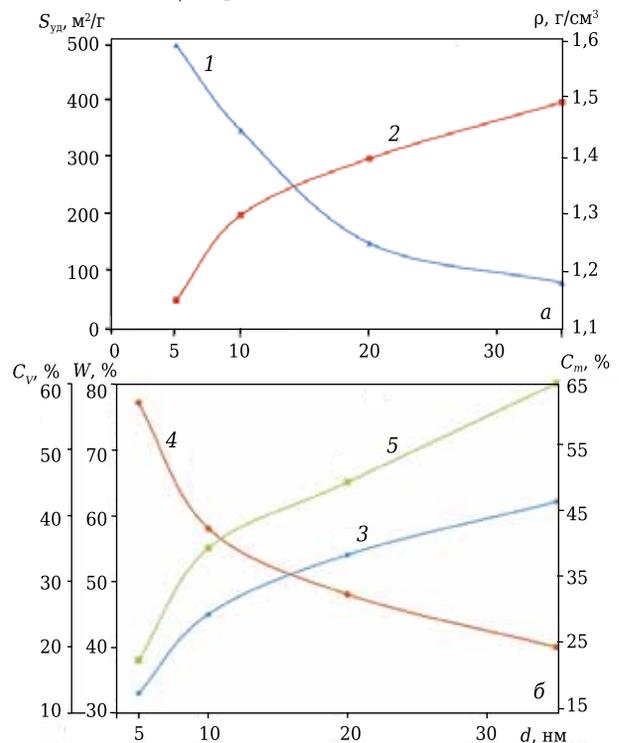


Рис. 2. Влияние среднего размера d частиц кремнезоль марки Кёстрозоль на их $S_{уд}$ (1), ρ (2), C_V (3), W (4) и C_m (5)

низкой концентрацией, то при заданной влажности бетонной смеси ($W = 5\%$) содержание связки (по твердому веществу) должно находиться в пределах 1,5–3,5 %. В этом случае дополнительная жидкость в состав бетонной смеси может не вводиться. Оптимизация состава БЦОБ на кремнезольной связке состоит прежде всего в выборе

ее дисперсности d и C_m твердой и жидкой фаз [1–4, 12, 16–21]. В этих публикациях, как правило, приводятся данные по содержанию кремнезоля как по общей массе кремнезоль в жидком состоянии, так и в расчете на сухое вещество. В качестве примера по данным [16] ниже приведены экспериментальные данные по получению БЦОБ корундового состава при разном содержании в них кремнезоля (КЗ). Последний характеризовался концентрацией 40 мас. %, что соответствует C_v 25 % твердой фазы и 75 % жидкой. Содержание КЗ в бетоне варьировали в пределах 5,0–8,7 %, что соответствовало влажности массы 3,0–5,2 %. Содержание КЗ (по твердому) при этом находилось в пределах 2,0–3,5 %. При добавке 5 % КЗ влажность массы до 4,5 % увеличивали добавкой воды. В качестве структурообра-

зователя и гелеобразователя при формировании бетонов использовали измельченный магнезиальный спек с медианным диаметром частиц $d_{50} = 15$ мкм. Минимальное значение пористости и максимальное значение прочности соответствовали составу, содержащему 8,7 % КЗ (3,5 % по твердому). Однако даже при содержании 5 % КЗ приведенные в статье показатели свойств превосходили аналогичные показатели бетонов, содержащих 3 % ВГЦ.

Изучено влияние характеристик и содержания кремнезоль на свойства корундовых бетонов, состоящих из табулярного глинозема ($D_{max} = 5$ мм) и двух видов реактивного глинозема фирмы Almatiss [19]. Два вида кремнезоля марки Bindzil имели средний диаметр частиц 17 и 36 нм, удельную поверхность 170 и 80 м²/г и C_m 40 и 50 % соответственно. Их содержание (по жидкому) в бетоне составляло 4,5 и 6,0 %. С учетом же исходной концентрации содержание в бетоне КЗ (по твердому) заметно отличалось. Так, при 4,5 %-ном содержании КЗ с размером частиц 17 и 36 нм эти показатели составили 1,71 и 2,14 %, при 6,0 %-ном содержании КЗ — 2,23 и 2,85 % соответственно. Значения $\sigma_{сж}$ образцов бетона после сушки показаны на рис. 3, а. Минимальным $\sigma_{сж}$ (6 МПа) характеризуются образцы на сульфатной связке (без КЗ). При введении 6 % КЗ повышенной дисперсности достигаются максимальные значения $\sigma_{сж}$ (16 МПа). При аналогичном содержании КЗ пониженной дисперсности $\sigma_{сж}$ составляет 13 МПа [19].

Показатели $P_{отк}$ и $\sigma_{сж}$ образцов после обжига при 1550 °С (с выдержкой 5 ч) показаны на рис. 3, б, в. По сравнению с образцами без КЗ ($P_{отк} = 21$ %) $P_{отк}$ образцов, содержащих 6 % КЗ, снижается до 17,5 %. Характерно, что как минимальные значения $P_{отк}$ (17,5 %), так и максимальные значения $\sigma_{сж}$ (88 МПа) отмечаются у образцов, содержащих 6 % КЗ пониженной дисперсности (36 нм). Самая существенная разница между образцами без КЗ и на кремнезольном вяжущем обнаружена в показателях термостойкости и крипа при 1500 °С. Так, термостойкость (950 °С – вода) образцов, содержащих КЗ, почти в 3 раза выше, чем у исходных (без КЗ). Еще бóльшая разница отмечена при изучении крипа (1500 °С с продолжительностью нагружения от 10 до 25 ч). В этом случае при сопоставимых условиях крип у образцов, содержащих 6 % КЗ, в 4–6 раз ниже, чем у исходных. Столь существенная разница в показателях как термостойкости, так и высокотемпературного крипа объясняется присутствием в структуре бетонов, содержащих КЗ, 2–3 % муллита с игольчатой структурой [19].

Для модифицирования свойств различных огнеупорных бетонов изучены добавки кремнезоля (нанокремнезема) торговой марки Ludox повышенной дисперсности [22]. В зависимости от разновидности кремнезоли этого типа характе-

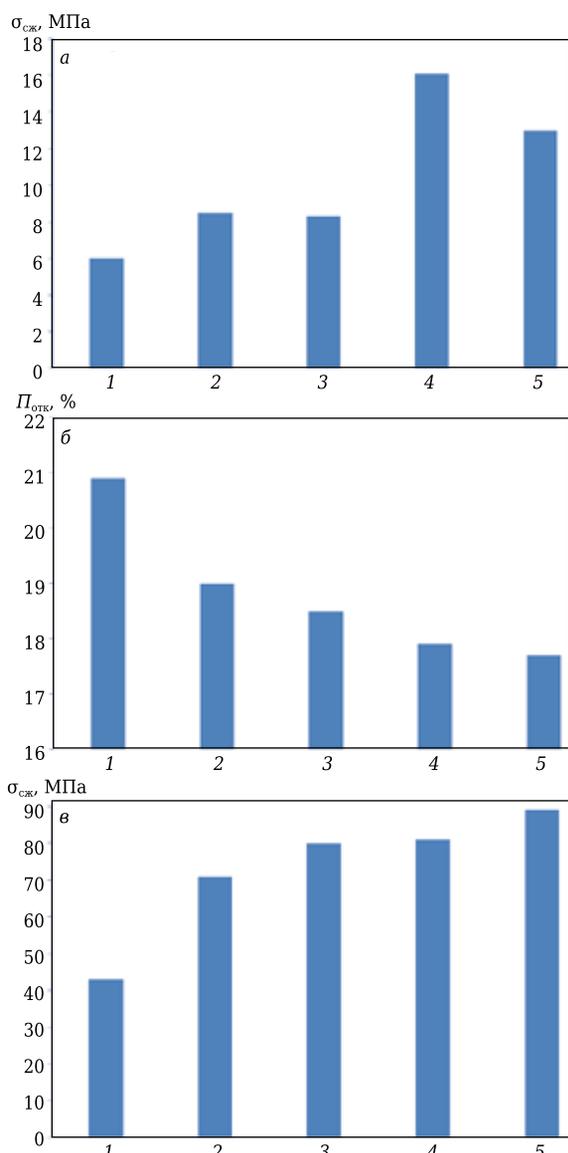


Рис. 3. Показатели $\sigma_{сж}$ после сушки (а), а также $P_{отк}$ (б) и $\sigma_{сж}$ (в) образцов бетонов после их обжига при 1550 °С (б, в): 1 — корундовый образец без КЗ; 2 — с 4,5 % КЗ ($C_m = 40$ %); 3 — с 4,5 % КЗ ($C_m = 50$ %); 4 — с 6 % КЗ ($C_m = 40$ %); 5 — с 6 % КЗ ($C_m = 50$ %)

ризовались рН в пределах 7,0–10,0, d_{\max} 7–22 нм, $S_{уд}$ 140–360 м²/г. Кроме того, с применением этих же кремнезольей были изучены свойства БЦОБ корундового и карбидкремниевых составов. Минимальные значения их пористости в высушенном состоянии (20,5–21,5 %) и после обжига при 1300 °С (17–22 %) были достигнуты у составов, содержащих 5 % кремнезоля (по твердому) с $d_{\max} = 22$ нм. Относительно высокие значения пористости БЦОБ обусловлены тем, что влажность исходных формовочных систем находилась в пределах 8,0–8,5 %, что существенно выше, чем в других аналогичных исследованиях [16–20]. Характерно, что при применении кремнезольей высокой дисперсности ($d = 7$ нм) отмечены как повышенная пористость, так и пониженная прочность бетонов, что вполне согласуется с выводом автора настоящей статьи, отмеченным в статье [12]: лучшие результаты по показателям влажности смеси, пористости и прочности бетона достигаются при применении кремнезольей пониженной дисперсности (в пределах 70–90 нм). Это обусловлено тем, что с повышением дисперсности ($d = 10 \div 20$ нм) резко возрастает объем связанной воды. Это сопровождается значительным снижением исходной реальной концентрации исходных кремнезольей [3, 6, 9–14], что и приводит к повышению пористости бетонов.

Значительный технологический и практический интерес представляет работа [17], посвященная выбору оптимальных характеристик промышленных видов кремнезольей для получения на них БЦОБ. В этой работе изучены высокоглиноземистые огнеупорные бетоны, состоящие из 66,5 % полифракционного табулярного глинозема фирмы Almatiss и 28,5 % реактивного глинозема двух типов, 5 % микрокремнезема Elkem и 5 % кремнезольей (по жидкому) пяти разных производителей. Кремнезоли характеризовались C_m от 30 до 50 % и средним диаметром частиц от 8 до 80 нм. Как было отмечено в статье [12], минимальные значения пористости и максимальные значения «горячей» прочности соответствовали БЦОБ, полученным с применением кремнезольей с размером частиц 80 нм [17]. Также установлено [17], что дисперсность кремнезольей существенно влияет на спекание БЦОБ и их усадку. На рис. 4 показаны данные, характеризующие спекаемость образцов с кремнезольем разной дисперсности. До 900–1000 °С отмечается рост образцов до 0,75 % (тепловое расширение), в дальнейшем — усадка до значений, зависящих от дисперсности кремнезоля. Если у образцов с $d = 80$ нм усадка минимальна (~0,8 %), то при снижении d до 8 нм она составляет более 2 %. Характерно, что длительная выдержка при 1500 °С не сопровождается усадкой образцов, что обусловлено, видимо, протекающим при этом процессом вторичного муллитообразования. Последний сопровождается значительным объемным ростом, который и ком-

пенсирует усадочные явления [23, 24]. С учетом того что матричная система бетонов состоит из 80 % высокодисперсного глинозема, 20 % микрокремнезема и нанодисперсного (кремнезоль) SiO₂, можно предположить, что в конечном итоге в данной работе получен высокоглиноземистый бетон с муллитокорундовой матричной системой, придающей огнеупору повышенные термостойкость и «горячую» прочность [6].

На рис. 5, построенном по табличным данным [1, с. 117], показано влияние содержания Al₂O₃ в образцах БЦОБ алюмосиликатного состава с кремнезольным вяжущим на предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ как исходных образцов (сушка при 110 °С), так и обожженных (кривые 1–3), а также показатели высокотемпературной (1370 °С) прочности при изгибе образцов бетона, предварительно обожженных при этой же температуре (кривая 4). Независимо от содержания Al₂O₃ исходные образцы характеризуются близкими значениями $\sigma_{изг}$ (4,5–5,5 МПа), после обжига при 815 и 1370 °С относительно меньшие значения $\sigma_{изг}$ отмечаются у БЦОБ муллитокремнеземистого состава (50–60 % Al₂O₃). Макси-

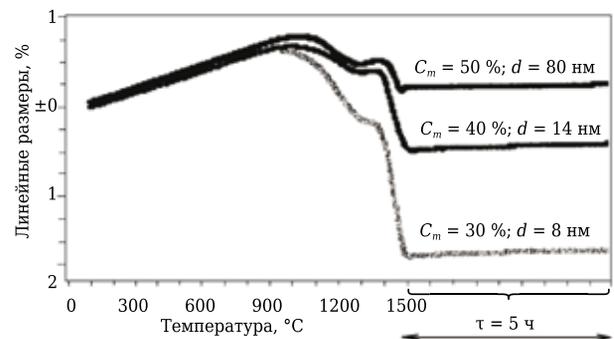


Рис. 4. Изменение линейных размеров (спекаемость) образцов бетона, содержащих кремнезоль с различными характеристиками (указаны на кривых), в процессе нагрева и с последующей 5-ч выдержкой τ при 1500 °С

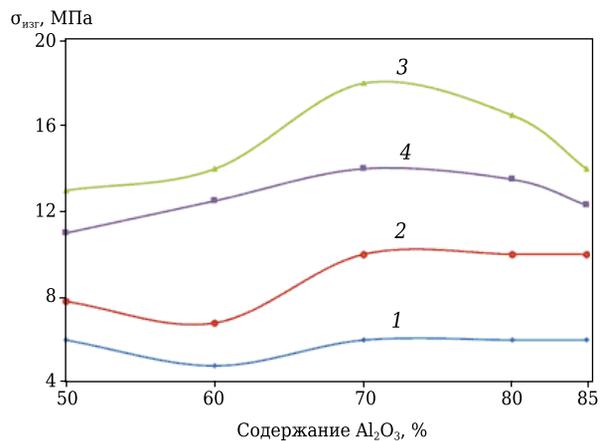


Рис. 5. Влияние содержания Al₂O₃ в БЦОБ на кремнезольным вяжущим на $\sigma_{изг}$ после сушки при 110 °С (1), после обжига при 815 (2) и 1370 °С (3), а также на высокотемпературный (1370 °С) $\sigma_{изг}$ образцов, предварительно обожженных при этой же температуре (4)

мальные показатели как $\sigma_{изг}$ после обжига при 1370 °С (17,5 МПа), так и высокотемпературной прочности (13,5 МПа) отмечаются у БЦОБ муллитового состава (70 % Al_2O_3). У бетонов муллитокорундового состава (85 % Al_2O_3) эти показатели заметно ниже (13,5 и 12,5 МПа соответственно). Рассмотренные данные свидетельствуют о том, что БЦОБ муллитового состава характеризуются значительной «горячей» прочностью.

По сравнению с НЦОБ недостатком БЦОБ на кремнезольной связке является относительно низкая прочность бетонов как при распалубке, так и после сушки. В связи с этим значительный интерес представляют экспериментальные данные [25] о положительном влиянии незначительных (0,005–0,01 %) дефлокулирующих добавок пирокатехина на повышение этой прочности. При этом исследованы образцы БЦОБ корундового состава на кремнезольной (3,3 %) связке. Установлено, что образцы без кремнезольной добавки после распалубки после предварительной выдержки 1 сут характеризовались $\sigma_{сж}$ 1,7 МПа, с добавкой 0,005 % пирокатехина 3,1 МПа, а после сушки при 110 °С $\sigma_{сж}$ повысился до 15,5 и 24,2 МПа соответственно. Существенный эффект упрочнения в значительной степени обусловлен тем, что благодаря этой добавке влажность исходных бетонов была снижена от 5,6 до 4,8 %.

СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ БЦОБ НА КРЕМНЕЗОЛЬНОЙ СВЯЗКЕ И ДРУГИХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

В технологии изготовления бетонной футеровки или предварительно отформованных бетонных изделий немаловажным фактором является их исходная прочность после обычной выдержки (после распалубки) или сушки при 100–120 °С. На рис. 6 по данным [3] показан $\sigma_{изг}$ образцов бетонов, содержащих 4 % разных вяжущих как в исходном состоянии (выдержка при 50 °С), так и после сушки при 110 °С. Максимальным $\sigma_{изг}$ как в исходном, так и в высушенном состоянии харак-

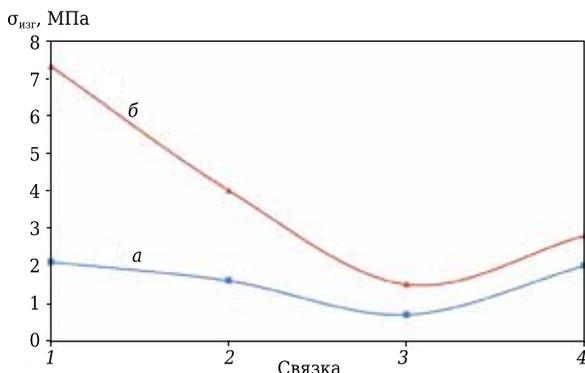


Рис. 6. Показатели $\sigma_{изг}$ образцов бетона, содержащего 4 % ВГЦ (1), глиноземистой (*p*-глинозем) связки (2), кремнезоля (3), золя глинозема (4), после выдержки при 50 °С (кривая а) и сушки при 110 °С (кривая б)

теризуются образцы НЦОБ на ВГЦ, их $\sigma_{изг}$ после сушки (7,1 МПа) более чем в 3 раза превышает исходный. Достаточно высокий $\sigma_{изг}$ характерен и для образцов на глиноземистой (*p*-глинозем) связке, существенно меньшей прочностью обладают образцы на зольных связках. Однако с точки зрения практики эксплуатации огнеупорных бетонов исключительно важным показателем является их механическая прочность после термообработки при относительно низких температурах (600–900 °С), соответствующих дегидратации или удалению как свободной, так и химически связанной воды. В ряде случаев монолитную бетонную футеровку вводят в эксплуатацию после нагрева в сопоставимой области температур.

На рис. 7 по гистограммным данным, приведенным в статье [3], показано влияние температуры термообработки в интервале 110–1000 °С на $\sigma_{изг}$ образцов бетонов, показанных на рис. 6. НЦОБ вследствие дегидратации ВГЦ в процессе повышения температуры весьма существенно разупрочняется (см. рис. 7, кривая 1). При подъеме температуры от 110 до 350 °С $\sigma_{изг}$ снижается в 1,5 раза, а до 1000 °С — почти в 3 раза. Ввиду того что механизм твердения бетонов на связке из *p*-глинозема преимущественно гидратационный, в процессе нагрева они также существенно разупрочняются (кривая 2), и особенно интенсивно в интервале 600–1000 °С. Поэтому их $\sigma_{изг}$ по сравнению с исходным снижается почти в 30 раз (до 0,15 МПа). По сравнению с бетонами на вяжущих гидратационного твердения БЦОБ на зольных связках (кривые 3 и 4), несмотря на их пониженный исходный $\sigma_{изг}$, по мере повышения температуры термообработки характеризуются существенным ростом прочности. Особенно это касается БЦОБ на кремнезольной связке. При повышении температуры термообработки от 350 до 1000 °С их $\sigma_{изг}$ увеличивается в 9 раз — до 7,5 МПа (кривая 3), что почти в 4 раза превышает прочность НЦОБ. Показатель $\sigma_{изг}$ бетона на связке из золя глинозема после обжига при 1000 °С

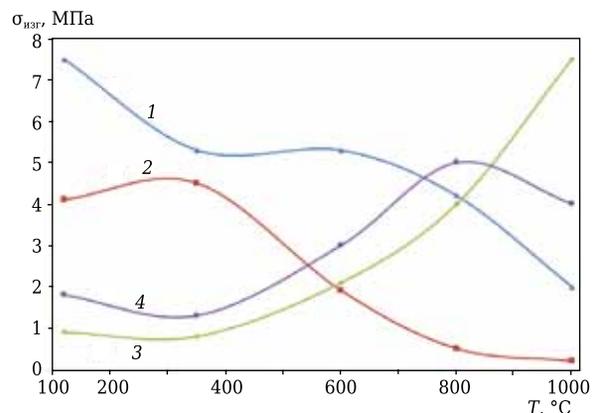


Рис. 7. Влияние температуры *T* термообработки и обжига на $\sigma_{изг}$ образцов бетонов с разными связками; обозначения такие же, как на рис. 6

значительно ниже, чем у БЦОБ на кремнезольной связке.

Сопоставительные показатели $\sigma_{сж}$ БЦОБ на кремнезольном вяжущем и НЦОБ и СНЦОБ корундового состава приведены в статье [25]. На рис. 8 согласно табличным данным, приведенным в этой статье, показано влияние температуры обжига на $\sigma_{сж}$ образцов БЦОБ на кремнезольной связке (кривые 1, 2), а также бетонов, содержащих ВГЦ (кривые 3, 4). Образцы БЦОБ с 2,4 % кремнезоля (по твердому) характеризуются достаточно высоким исходным (после сушки при 110 °С) $\sigma_{сж}$ (30 МПа), который существенно (в 2,5 раза) увеличивается уже после термообработки при 800 °С, а затем до 180 МПа после обжига при 1200 °С. Дальнейшее повышение температуры до 1300–1500 °С сопровождается заметным снижением $\sigma_{сж}$ (до 146 МПа при 1500 °С). Для образцов БЦОБ с меньшим (1,3 %) содержанием кремнезоля характерен значительно меньший исходный $\sigma_{сж}$ (13 МПа), который существенно увеличивается (до 43 МПа) после термообработки при 800 °С. Как и у образцов с 2,4 % кремнезоля, максимальные значения $\sigma_{сж}$ (155 МПа) достигаются при 1200 °С. Однако в дальнейшем в отличие от образцов с 2,4 % кремнезоля у образцов с 1,3 % кремнезоля при 1400 и 1500 °С (см. рис. 8, кривая 2) отмечаются максимальные значения $\sigma_{сж}$ (155 МПа).

Как следует из сопоставления кривой 4 (см. рис. 8), соответствующей СНЦОБ, с кривыми 1 и 2, соответствующими БЦОБ, СНЦОБ характеризуется существенно меньшими значениями $\sigma_{сж}$ не только при 1200–1500 °С, но и в исходном (110 °С) состоянии. Для образцов НЦОБ (кривая 3) характерны высокие значения $\sigma_{сж}$ в исходном состоянии (79 МПа) и их заметное снижение после термообработки при 800 °С вследствие дегидратации ВГЦ. В отличие от образцов БЦОБ (кривые 1 и 2) у образцов как СНЦОБ, так и НЦОБ (кривые 3, 4) в интервале 1300–1500 °С наблюдается рост прочности. Это различие в определенной степени может быть объяснено отсутствием эффекта муллитизации у бетонов этого состава.

Отмеченный на рис. 8 аномальный характер зависимости $\sigma_{сж}$ от T БЦОБ в области температур, превышающих 1200 °С, предположительно объясним следующим. Учитывая 10 %-ное содержание в исходной смеси высокодисперсного реактивного глинозема Nabalox, а также нанодисперсного кремнезоля по аналогии с предыдущими исследованиями [6, 15, 23, 24] в этом же интервале температур, неизбежно протекание процесса муллитобразования. Этот процесс характеризуется объемным ростом, что сопровождается некоторым увеличением пористости и уменьшением механической прочности бетона [24]. Исходя из данных по C_m в исходных БЦОБ кремнезоля (2,4 и 1,3 %) и 10 % реактивного глинозема, можно предположить, что содержание

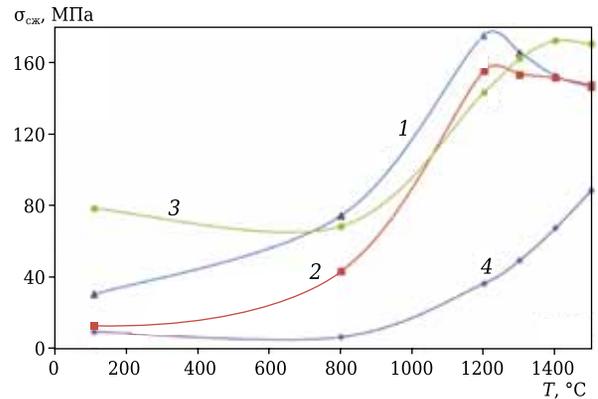


Рис. 8. Влияние температуры термообработки и обжига на $\sigma_{сж}$ образцов БЦОБ на кремнезольной связке с 2,4 % КЗ (1) и 1,3 % КЗ (2), а также образцов бетонов, содержащих 5 (3) и 1 % (4) ВГЦ

муллита в бетонах после высокотемпературного обжига ориентировочно составит 9 и 5 % (см. рис. 8, кривые 1, 2). Если учесть, что процесс муллитизации протекает преимущественно в матричной системе бетона, то содержание в ней муллита в данном случае может составить 20 и 10 %. Косвенным подтверждением этого предположения является тот факт, что у бетона с высоким содержанием муллита (кривая 1) при 1500 °С отмечается 10 %-ное снижение $\sigma_{изг}$, а у бетона с меньшим содержанием муллита (кривая 2) эффект разупрочнения отсутствует. Вполне возможно, что эффект разупрочнения (кривая 1) или отсутствие роста $\sigma_{сж}$ по мере повышения температуры частично может быть объяснен рекристаллизацией, обусловленной существенным ростом кристаллов [1].

С точки зрения высокотемпературной эксплуатации огнеупорных бетонов важную роль в их стойкости играют характеристики высокотемпературной прочности. Сопоставительные данные высокотемпературной прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (1400 °С) высокоглиноземистых бетонов на различных вяжущих по данным [20] показаны на рис. 9, а. Максимальными значениями $\sigma_{изг}$ (1400 °С) характеризуются БЦОБ на шпинельной связке (16 МПа), несколько меньшими (~14 МПа) — на муллитовой. Для БЦОБ на кремнезольной и глиноземистой связках характерны меньшие значения $\sigma_{изг}$ — 9 и 12 МПа соответственно. Показатели $\sigma_{изг}$ НЦОБ (5,5 МПа) существенно (в 1,5–3,0 раза) уступают аналогичным значениям для всех видов БЦОБ. Как следует из рис. 9, б, шлакоустойчивость тех же бетонов коррелирует с аналогичными показателями высокотемпературной прочности. Так, максимальной шлакоустойчивостью (минимальные значения зоны разъедания) характеризуются БЦОБ на шпинельной связке 3. В группе БЦОБ на зольных связках 1–4 средними значениями шлакоустойчивости обладают бетоны на глиноземистой и мулли-

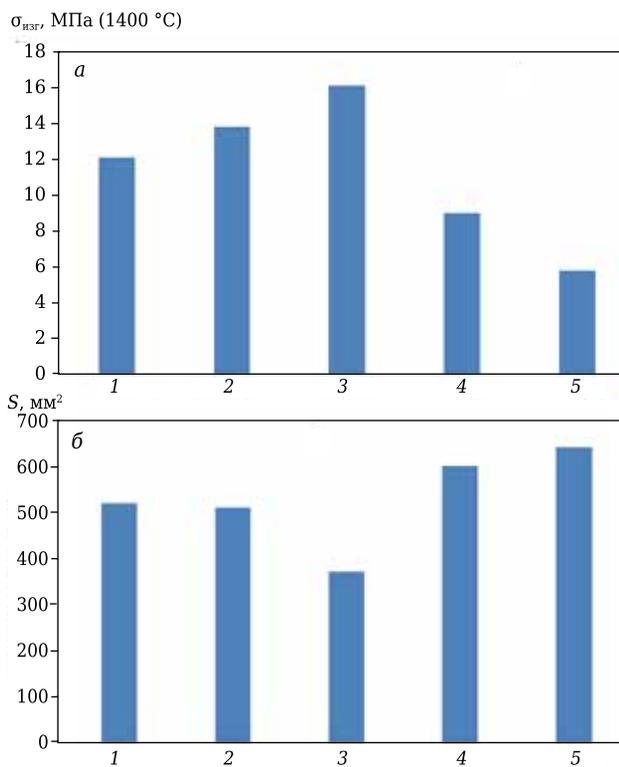


Рис. 9. Показатели высокотемпературного (1400 °С) $\sigma_{изг}$ (а) и шлакоустойчивости S (б) высокоглиноземистых БЦОБ на зольных связках на основе глинозема (1), муллита (2), шпинели (3), кремнезема (4) и ВГЦ (5)

товой связках (1 и 2), минимальными, сопоставимыми с НЦОБ, — на кремнезольной связке 4.

Весьма значительным отличием БЦОБ, получаемых с применением как кремнезольных, так и керамических (ВКВС) вяжущих, от НЦОБ или СНЦОБ является существенно меньшее содержание в их составе химически связанной воды. Так, если при нагреве до 800 °С НЦОБ характеризуются потерями массы около 1,5 %, то у бетонов на кремнезольной связке они составляют около 0,3 % [2, 4]. Аналогичные показатели (0,25–0,30 %) отмечаются и у керамобетонов [6, 12]. Характерной особенностью БЦОБ на кремнезольной связке по сравнению с НЦОБ являются улучшенные реотехнологические свойства исходных формовочных систем. Это дает возможность реализовать их применение в качестве саморастекающихся или перекачиваемых насосами литых бетонных смесей (pumpable castables) [1]. Если составы НЦОБ или СНЦОБ характеризуются минимальным размером частиц (0,2–0,3 мкм), то частицы кремнезольной связки в БЦОБ — на уровне 10–80 нм. Таким образом, гидрозоли кремнезема, как высоколифилизованные дисперсные системы, выполняют роль дисперсионной среды бетонных смесей и являются для них идеальной «смазкой».

По сравнению с НЦОБ аналогичного состава НЦОБ на кремнезольной связке характеризуют-

ся значительно лучшими термомеханическими свойствами [1–8]. Это достигается за счет того, что в отличие от ВГЦ как компонента, ухудшающего огнеупорные характеристики бетонов за счет образования легкоплавких соединений CaO с SiO₂ и Al₂O₃, в данном случае в процессе термообработки или службы бетонов, содержащих Al₂O₃, отмечается образование вторичного муллита, способствующего значительному улучшению термомеханических свойств огнеупора. Благодаря нанодисперсности и высокой активности кремнезоля процесс муллитообразования протекает при пониженной температуре, что и определяет достаточно высокую механическую прочность БЦОБ на их основе уже после относительно низкотемпературной термообработки. Кроме того, по сравнению с НЦОБ бесцементные бетоны на кремнезольной связке отличаются рядом технологических преимуществ: существенным сокращением продолжительности процесса смешения компонентов со связкой, возможностью 2–3-кратного уменьшения продолжительности сушки свежизготовленной футеровки, меньшей ее предрасположенностью к взрывному разрушению, характерному для НЦОБ [1–8, 26–28].

В ряде случаев к преимуществам БЦОБ (в том числе и на кремнезольной связке) можно отнести и увеличение срока их схватывания (твердения) по сравнению с НЦОБ, а также ряд других эксплуатационных преимуществ. К преимуществам этих БЦОБ относятся длительный срок годности при хранении и их способность к быстрому разогреву. Последнее делает эти бетоны незаменимыми на тех участках футеровки, на которых точное соблюдение режимов сушки или разогрева затруднено или возможно ценой больших затрат и усилий (например, в футеровке головки печи для обжига цементного клинкера, холодильника, трубы горелки) [28].

Огнеупорные бетоны на кремнезольной связке получили достаточно широкое промышленное применение в доменном производстве [2, 5–8, 26]. Лидером в этой области является компания Magnesco/Metrel [5–8], которая разработала технологию холодного и горячего шоткретирования шахт доменных печей с применением этих бетонов. В отличие от обычно применяемых для этой цели низкоцементных масс, характеризующихся высокими потерями при их нанесении (отскок массы 20–30 %), в данном случае потери составляют 3–5 %. При этом стойкость отремонтированной футеровки на основе кремнезольных масс существенно выше низкоцементных. Кроме того, этой компанией с применением кремнезольной связки были разработаны и широко реализованы в металлургии БЦОБ для футеровки доменных печей [5–8]. Применительно к неформованным огнеупорам, содержащим углерод и карбид кремния (например, набивные или

виброналивные бетоны для желобов доменных печей), преимущество БЦОБ на кремнезольной связке состоит в том, что последняя по отношению к частицам С или SiC выступает в роли своеобразной защитной оболочки, исключаящей или замедляющей их окисление. Вполне закономерно, что бетоны на кремнезольном вяжущем характеризуются большей (по сравнению с бетонами на ВГЦ) механической прочностью. Это обусловлено не только их пониженной пористостью, но и присутствием в матричной системе сетки игольчатого муллита, образующегося при взаимодействии коллоидного кремнезема с реактивным глиноземом.

В отличие от НЦОБ, использование которых связано с необходимостью продолжительной сушки в интервале температур дегидратации ВГЦ, свежееуложенная футеровка желоба из бетона на кремнезольной связке высушивается за 8–12 ч. Это объясняется отсутствием в этих бетонах гидратных фаз, что позволяет уже при низких температурах (100–150 °С) удалять до 95 % влаги. Кроме того, бетоны этого типа «обладают уникальной способностью самих себя связывать» (речь идет о ремонте изношенной футеровки), а также отличаются высокой растекаемостью при влажности 5 % и не нуждаются в вибрации при изготовлении футеровки (саморастекающиеся БЦОБ) [7, 8]. Весьма эффективным представляется применение для формирования заданного профиля главного желоба доменных печей перфорированных металлических элементов. Такая оснастка (шаблон) надежно фиксирует бетонную массу и в то же время благодаря «сетчатой» структуре создает прекрасную возможность для скоростной сушки желоба. Следует отметить, что аналогичное техническое решение, касающееся возможности проведения скоростной сушки, представляется весьма эффективным применительно и к желобным виброналивным керамобетонным массам в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$. Последние, как показано в публикациях [15, 29], характеризуются рекордной стойкостью в службе. По сравнению с аналогичными низкоцементными массами, применяемыми для желобов доменных печей в Китае, межремонтный срок службы масс на кремнезольной связке удалось повысить от 100 до 150–200 тыс. т чугуна. Кроме того, преимущество этих БЦОБ состоит в значительном сокращении продолжительности сушки и разогрева футеровки [30].

В последние годы БЦОБ на кремнезольной связке успешно опробованы и эффективно применяются для футеровки тепловых агрегатов цементного производства. В частности, эти бетоны компании RHI торговой марки Compac Sol и Carsit Sol, производимые с использованием кремнезольной марки Divasil, оказались весьма востребованными для футеровки циклонов, декarbonизаторов, загрузочных устройств, сводов

печей и холодильников [26]. Среди факторов, обуславливающих преимущество этих БЦОБ по сравнению с НЦОБ, отмечаются простота футеровки геометрически сложных узлов, упрощенные режимы сушки и нагрева бетона, снижение влияния температур окружающей среды на характеристики конечного продукта, простота регулирования срока схватывания, более длительный срок хранения. Кроме того, по сравнению с НЦОБ бетоны на кремнезольной связке, которые классифицированы как нанокремнеземистые [26], характеризуются более тонкокапиллярной структурой, повышенной химической стойкостью по отношению к щелочам и сернистым соединениям. В настоящее время компания RHI производит БЦОБ этого класса не только высокоглиноземистого состава (муллитовые и бокситовые), но и шамотные; последние применяют для футеровки нижних и верхних ступеней циклонов. Кроме цементной промышленности БЦОБ этой компании успешно испытаны на предприятиях черной металлургии (футеровка сводов дуговых электропечей, дверей коксовых печей).

Из приведенных в настоящей статье данных следует, что как по составу или технологии, так и по основным свойствам бетонов ближайшим аналогом БЦОБ на кремнезольных связующих являются керамобетоны высокоглиноземистого или корундового состава [12, 15]. Представляется очевидным, что по своей функциональной сущности способ введения кремнезоля и микрокремнезема в состав бетона аналогичен технологии высокоглиноземистых керамобетонов, в которых высокодисперсные частицы SiO_2 сопоставимой дисперсности в оптимальном количестве «нарабатываются» в процессе получения исходных ВКВС для их производства. С учетом отмеченной общности составов и технологии все известные БЦОБ на кремнезольном вяжущем вполне обоснованно могут считаться разновидностью керамобетонов. Основание для этого заключения состоит в том, что эти бетоны, впервые полученные в 80-е годы [1], подходят под определение керамобетонов, сформулированное еще в 70-е годы прошлого века [31, 32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В группе БЦОБ бетонам на кремнезольных связующих принадлежит лидирующее положение, что обусловлено комплексом технико-экономических факторов. В ряде областей применения они имеют значительное преимущество по сравнению с НЦОБ и СНЦОБ в отношении технологических и эксплуатационных характеристик. Это определяется их составом, а также улучшенными термомеханическими свойствами. Приведены данные по влиянию состава бетонов и температуры обжига на основные их свойства. Проведена сопоставительная оценка

свойств и эксплуатационных характеристик БЦОБ на кремнезольных связующих по сравнению с аналогичными по составу огнеупорными бетонами с другими видами вяжущих. Широкое и эффективное применение БЦОБ на кремнезольных связующих достигнуто в доменном

производстве и цементной промышленности. По техническому составу и основным свойствам их ближайшим аналогом являются керамобетоны высокоглиноземистого или корундового состава.

(Продолжение следует)

Библиографический список

- Banerjee, S.** Monolithic refractories a comprehensive handbook. World scientific / S. Banerjee. — Singapore : The American Ceramic Society, 1998. — 310 p.
- Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Baden-Baden : Goller Verlag GmbH, Germany, 2015. — 734 p.
- Nouri-Khezrabad, M.** Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabad, A. P. Luz, V. R. Salvini // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3479–3497.
- Luz, A. P.** Novel alumina and silica based binders for advanced refractory castables / A. P. Luz, J. S. Lopes, V. C. Pandolfelli // Aachen 2016: 59th International Colloquium on Refractories. — P. 1–4.
- Пивинский, Ю. Е.** Современные тенденции в области технологии и применения огнеупоров для доменного производства / Ю. Е. Пивинский, Э. А. Вислогузова, А. Д. Буравов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 2. — С. 75–77.
- Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
- Парк, Д.** Бесцементные огнеупорные материалы на коллоидно-кремнеземистой связке / Д. Парк // Новые огнеупоры. — 2005. — № 9. — С. 36–39.
- Парк, Д.** Бесцементные огнеупорные материалы на коллоидно-кремнеземистой связке: новый подход к огнеупорам / Д. Парк // *Сталь*. — 2005. — № 8. — С. 39–41.
- Pivinskii, Yu. E.** Refractory of a new generation: low-cement concretes and castable vibration-treated (vibrocast) thixotropic refractory bodies. A review / Yu. E. Pivinskii // *Refractoreis*. — 1990. — Vol. 31, № 7/8. — P. 369–377.
- Пивинский, Ю. Е.** Огнеупорные бетоны нового поколения. Низкоцементные бетоны, наливные вибрационные тиксотропные огнеупорные массы / Ю. Е. Пивинский // *Огнеупоры*. — 1990. — № 7. — С. 1–10.
- Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 1. Общие сведения. ВКВС и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 14–24.
- Шабанова, Н. А.** Химия и технология нанодисперсных оксидов : уч. пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. — М. : Академкнига, 2006. — 310 с.
- Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 3. Высокодисперсные виды кремнезема как эффективные компоненты огнеупорных бетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2020. — № 1. — С. 28–38.
- Айлер, Р.** Химия кремнезема / Р. Айлер ; пер. с англ. Л. Т. Журавлёва ; под ред. В. П. Прянишникова. — М. : Мир, 1982. — 416 с.
- Bottcher, L.** Colloidal silica — more than just simple binders / L. Bottcher // *Berichte Deutsche Keramische Gesellschaft*. — 2009. — № 6. — P. 33–37.
- Пивинский, Ю. Е.** Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 2. Высокоглиноземистые и корундовые керамобетоны / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2019. — № 11. — С. 39–48.
- Ismael, M. R.** Optimization of the particle size distribution of colloidal silica containing refractory castables / M. R. Ismael, R. Salomao, V. C. Pandolfelli // *Refract. Appl. News*. — 2006. — Vol. 11, № 4. — P. 16–20.
- Ismael, M. R.** Colloidal silica as nanostructured binder for refractory castables / M. R. Ismael, R. D. Anjos, R. Salomao, V. C. Pandolfelli // *InterCeram. Refractories Manual*. — 2007. — P. 34–39.
- Ismael, M. R.** Thermo-mechanical properties of colloidal silica containing refractory castables / M. R. Ismael, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli // *Refract. Appl. News*. — 2010. — Vol. 15, № 1. — P. 19–23.
- Klewski, M.** Application of colloidal silica bond in corundum refractories / M. Klewski, M. Sulkowski, C. Golawski // Eurogress, Aachen, Germany, 2010. — P. 104–106.
- Sarkar, R.** Nanotechnology in refractory castables — an overview / R. Sarkar // *Refractories World Forum*. — 2018. — Vol. 10, № 1. — P. 22–31.
- Maglino, M. V.** Colloidal silica selection for nanobonded refractory castables / M. V. Maglino, E. Prestes, J. Medeiros [et al.] // *Refract. Appl. News*. — 2010. — Vol. 15, № 3. — P. 14–17.
- Дороганов, В. А.** Особенности модифицирования огнеупорных бетонов нанокремнеземом / В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 45–49.
- Doroganov, V. A.** Aspects of the modification of refractory concrete with nanosilica / V. A. Doroganov // *Refract. Ind. Ceram*. — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 409–413.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on highalumina HCBS. Part 2. Properties of starting components and castings based on composite composition HCBS. Study of the initial stage of sintering and mullitization / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Ind. Ceram*. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 544–550.
- Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 50–57.
- Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina

HCBS. Part 6. Mullitization and thermal expansion of materials based on compound composition HCBS / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 297–303.

Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 6. О процессе муллитизации и тепловом расширении материалов на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 31–38.

25. **Voronkov, M. E.** Effect of pyrocatechin on the properties of cement-free refractory concrete mixtures based on silica-containing colloidal binders / M. E. Voronkov, A. S. Brykov, O. N. Nekrasova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 5. — P. 545–548.

Воронков, М. Е. Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных смесей на основе кремнеземосодержащих коллоидных связующих / М. Е. Воронков, А. С. Брыков, О. Н. Некрасова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 10. — С. 49–52.

26. **Кришаниц, Р.** Технологии изготовления монолитных футеровок — сравнительная оценка / Р. Кришаниц, К. Досингер, П. Рампл // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 5–9.

27. **Тассо, П.** Быстротвердеющие материалы. Шаг в будущее / П. Тассо // Новые огнеупоры. — 2012. — № 5. — С. 4–9.

28. **Корнеев, В. В.** Compac sol — новое поколение огнеупорных бетонов, не содержащих цемента, производства компании RHI / В. В. Корнеев, А. В. Скать // Информ-Цемент. — 2012. — № 3 (38). — С. 24–30.

29. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

30. **Гуотао, К.** Применение бетона системы $Al_2O_3-SiC-C$ на зольной связке в желобах для выпуска чугуна / К. Гуотао, Ч. Хонглей, Ч. Хуашень [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 39–41.

31. **Pivinskii, Yu. E.** Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1978. — Vol. 19, № 1/2. — P. 102–111.

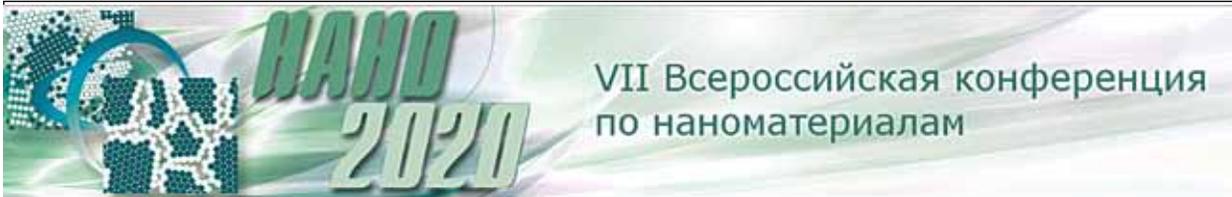
Пивинский, Ю. Е. Основы технологии керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 2. — С. 34–42.

32. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Metallurgia, 1990. — 274 с. ■

Получено 15.11.19

© Ю. Е. Пивинский, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



НАНО 2020

VII Всероссийская конференция по наноматериалам

18–22 мая 2020 г. ИМЕТ РАН, Москва

Цель конференции: обсуждение вопросов материаловедения наноструктурных материалов, включающих в том числе объемные наноматериалы, пленки и покрытия, нанотрубки, нановолокна и нанопроволоки, нанопорошки и нанокластеры.

ТЕМАТИКА

Секция 1 — Фундаментальные основы синтеза нанопорошков

Секция 2 — Наноструктурные пленки и покрытия в конструкционных и функциональных материалах

Секция 3 — Объемные наноматериалы

Секция 4 — Инновационные применения нанотехнологий (энергетика, машиностроение, медицина и др.) и развитие методов аттестации наноматериалов

Тел.: (499) 135 7743, (499) 135 4425
 Факс: (499) 135 8680
 E-mail: nano@imetran.ru
 Сайт: www.nano.imetran.ru

<http://nano2020.imet-db.ru/>