

В. И. Кузин¹, к. т. н. Р. В. Зубашенко¹ (✉), к. т. н. М. А. Трубицын²

¹ ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

² ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Белгород, Россия

УДК 666.974.2:546.623-31]:001.891.5

НИЗКОЦЕМЕНТНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ СУБМИКРОННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МАРКИ NK-Alumina 14

Приведены свойства субмикронного оксида алюминия, разработанного в ЗАО «ПКФ «НК» для низкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ), а также свойства полученных НЦОБ алюмосиликатного состава. Показано, что свойства бетонов, изготовленных на основе разработанного глинозема, не уступают отечественным и импортным аналогам.

Ключевые слова: субмикронный оксид алюминия, низкоцементный огнеупорный бетон (НЦОБ), матрица огнеупорного бетона, алюмосиликатные огнеупоры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время практически все неформованные огнеупоры и изделия из них могут изготавливаться на российских предприятиях [1], однако вопрос применения матричных систем собственного производства для низкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ) остается чрезвычайно актуальным для отечественной огнеупорной отрасли в целом.

Компоненты матричных систем собственного производства (высокоглиноземистый цемент и реактивный глинозем) и НЦОБ на их основе в настоящее время в России производят только на Боровичском комбинате огнеупоров (www.aobko.ru). Остальные предприятия, производящие огнеупоры, вынуждены закупать эти компоненты у зарубежных компаний: реактивный глинозем, высокоглиноземистый цемент и дефлокулянты производства Almatiss (www.almatis.com), высокоглиноземистый цемент и дефлокулянты производства Kerneos (www.kerneosinc.com), реактивный глинозем производства Nabaltec (www.nabaltec.de). Цель настоящей работы — исследование свойств НЦОБ алюмосиликатного состава, изготовленного на основе разработанного в ЗАО «ПКФ «НК» субмикронного оксида алюминия.



Р. В. Зубашенко
E-mail: zroman7777@mail.ru

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырьевых материалов при проведении исследований использовали: шамот муллитокорундовый ШМК (БКО), субмикронный оксид алюминия NK-Alumina 14 производства ЗАО «ПКФ «НК» (содержание Al_2O_3 не менее 99 %, d_{50} не более 2,5 мкм, d_{90} не более 5,5 мкм, удельная поверхность $S_{уд}$ не менее 14000 см²/г), реактивный глинозем ГРТ (БКО), высокоглиноземистый цемент SRB-710 (Kerneos), дефлокулянты Peramin AL 200 и Peramin AL 300 (Kerneos).

Гранулометрический состав и удельную поверхность субмикронного оксида алюминия определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 Nano Tecplus. Образцы для испытаний подготавливали согласно ГОСТ Р 52541–2006. Свойства НЦОБ определяли по стандартным методам: предел прочности при сжатии по ГОСТ 53065.2–2008, линейную усадку по ГОСТ 5402.1–2000, кажущуюся плотность и открытую пористость по ГОСТ 2409–2014.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с ГОСТ 28874–2004 низкоцементные бетоны должны содержать менее 2,5 % CaO. Такое требование обусловлено отрицательным влиянием на огнеупорность высокого содержания CaO (характерно для традиционных бетонов) в алюмосиликатных огнеупорах. Так, согласно диаграмме состояния системы CaO– Al_2O_3 – SiO_2 увеличение содержания CaO приводит к образованию легкоплавких эвтектик [2, 3]. Исходя из этого, содержание CaO в исследуемых бетонах было принято равным 2,4 % (расчетное). Такое содержание CaO обеспечивалось

введением добавки 8,5 % высокоглиноземистого цемента.

Как известно, матричная часть НЦОБ обычно включает следующие компоненты: кальцинированный и/или реактивный глинозем, микрокремнезем, высокоглиноземистый цемент, дефлокулянты и добавки для регулирования срока схватывания, а также тонкодисперсный наполнитель. Таким образом, НЦОБ в отличие от традиционного бетона (с СаО более 3,5 %) содержит дефлокулянт и высокодисперсный компонент (не менее 2 % субмикронных частиц в бетоне) [4]. Очевидно, что присутствие в составе НЦОБ высокодисперсных порошков (реактивный глинозем, микрокремнезем) увеличивает плотность упаковки частиц. Это приводит к возрастанию плотности бетона, снижению его пористости и увеличению доли мелких пор (последнее особенно важно).

Исследовали свойства бетонов на основе разработанного в ЗАО «ПКФ «НК» субмикронного оксида алюминия NK-Alumina 14 и его аналога — реактивного глинозема ГРТ. Глинозем NK-Alumina 14 содержал 29,8 % субмикронных частиц ($d_{50} = 1,89$ мкм, $d_{90} = 4,95$ мкм, $S_{уд} = 14753$ см²/г). Матричная система была представлена тонкомолотым муллитокорундовым шамотом ШМК (<0,090 мм), субмикронным оксидом алюминия или реактивным глиноземом, высокоглиноземистым цементом и дефлокулянтами группы поликарбоксилатов (Peramin AL 200 и Peramin AL 300). Состав матрицы значительно влияет на реологические свойства НЦОБ, а также на технологичность (срок схватывания), прочность (в том числе высокотемпературную), постоянство объема, износостойкость при температуре службы. Расчетные составы НЦОБ алюмосиликатного состава показаны в таблице. В качестве заполнителя использовали фракционированный муллитокорундовый шамот ШМК (с наибольшей насыпной массой смеси используемых фракций). Количество воды затворения

Составы НЦОБ на основе разработанного субмикронного оксида алюминия NK-Alumina 14 и реактивного глинозема ГРТ

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе	
	1	2
Шамот муллитокорундовый ШМК (<6 мм)	71	71
Молотый шамот муллитокорундовый ШМК (<0,09 мм)	7	7
Субмикронный оксид алюминия NK-Alumina 14	13,5	—
Реактивный глинозем ГРТ	—	13,5
Высокоглиноземистый цемент SRB-710	8,5	8,5
Дефлокулянт (сверх 100 %):		
Peramin AL 200	0,07	0,07
Peramin AL 300	0,07	0,07
Вода (сверх 100 %)	4,5	4,5

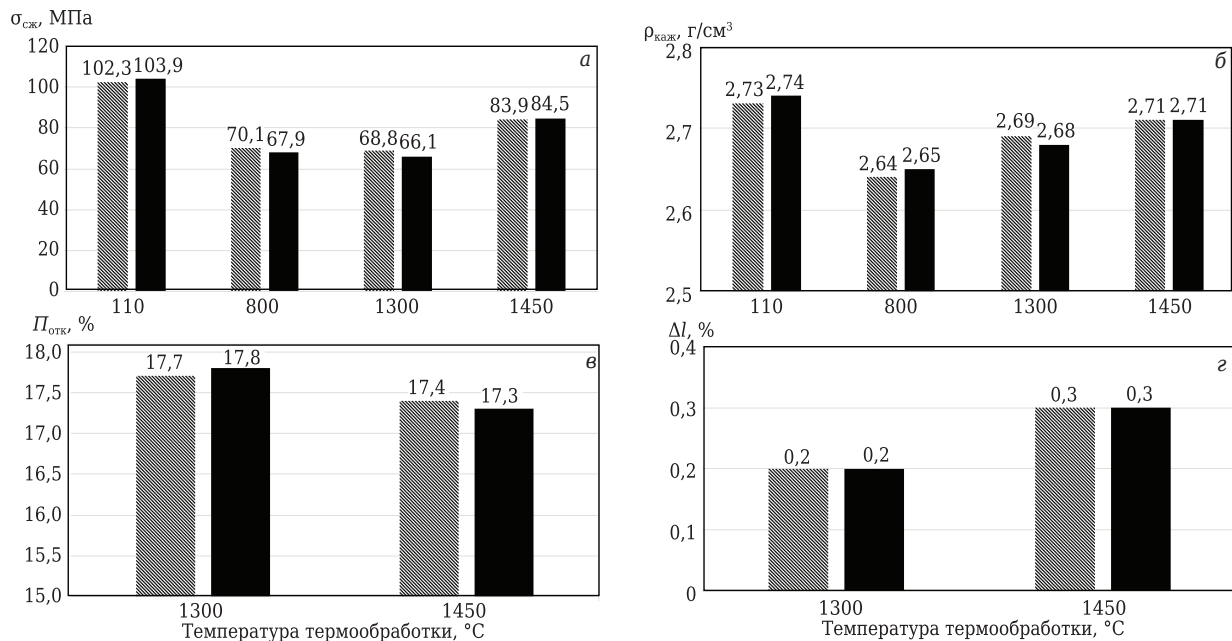
в составах 1 и 2 составило 4,5 % при равном количестве дефлокулянтов. Воду и дефлокулянты вводили сверх 100 % сухих компонентов.

Проводили сопоставительную оценку свойств бетонов на основе разработанного субмикронного оксида алюминия и его аналога. Следует отметить, что от температуры и выдержки в значительной мере зависит фазовый состав продуктов гидратации твердеющего бетона. В зависимости от состава продуктов гидратации свойства свежеприготовленного бетона могут различаться [5]. Образцы вибролитого бетона были изготовлены в виде кубов с ребром 70 мм. Форму с образцами выдерживали в течение 24 ч при (20±2) °С и относительной влажности 95 % (ГОСТ Р 52541–2006), затем образцы извлекали из форм и выдерживали еще в течение 72 ч в тех же условиях (в камере нормального твердения). Свойства бетонов определяли после сушки в течение 24 ч при 110 °С и после термообработки при 800, 1300 и 1450 °С с выдержкой при каждой температуре 5 ч.

Как показали проведенные исследования, в результате разрушения кристаллогидратов при термообработке [5, 6] предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов составов 1 и 2 уменьшился от 102,3 и 103,9 МПа после сушки при 110 °С до 70,1 и 67,9 МПа после термообработки при 800 °С соответственно (см. рисунок, а). Повышение температуры термообработки до 1300 °С не привело к увеличению $\sigma_{сж}$. При повышении температуры до 1450 °С $\sigma_{сж}$ увеличился в результате спекания и составил для составов 1 и 2 соответственно 83,9 и 84,5 МПа.

Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ образцов в результате дегидратации после термообработки при 800 °С так же, как и $\sigma_{сж}$, уменьшилась (см. рисунок, б). Открытая пористость $P_{отк}$ образцов после термообработки при 1450 °С составила 17,4 и 17,3 % соответственно для составов 1 и 2 (см. рисунок, в). Следует отметить, что $P_{отк}$ разработанных бетонов не выше, чем, например, у широко используемых высокоглиноземистых изделий МЛС-62 и МКС-72 (по ГОСТ 24704–2015); открытая пористость последних достигает 24 %. Однако разработанные НЦОБ в результате высокой плотности подвергаются сколам, поэтому для облегчения удаления воды в эти бетоны необходимо вводить органическую фибру (< 0,1 %) [4].

Очевидно, что НЦОБ, имея более высокую долю пор размерами менее 1 мкм, чем традиционные бетоны, лучше противостоят химическому износу и эрозии расплавами [2]. Так, значительная доля НЦОБ представленного и аналогичных составов может быть использована в цветной металлургии для футеровки плавильных агрегатов алюминиевого производства (ванна печи, двери, обрамление дверей, откосы, порог, горелочные устройства, свод) [2, 7]. Со-



Влияние температуры термообработки на $\sigma_{сж}$ (а), $\rho_{каж}$ (б), $P_{отк}$ (в) и Δl (г) НЦОБ: ▨ — состав 1; ■ — состав 2

гласно [2] расплав алюминия проникает в поры диаметром 1–2 мкм. Присутствие в составе НЦОБ субмикронного оксида алюминия препятствует этому процессу. Кроме того, в состав бетона, контактирующего с жидким алюминием, для повышения стойкости вводят противосмазывающие добавки (например, $BaSO_4$) [7].

Известно, что максимальной температурой применения бетона считается температура, при которой в течение 5 ч без нагрузки линейная усадка не превышает 1 % [8]. На рисунке, г линейная усадка Δl при 1450 °C в результате спекания составила 0,3 % для составов 1 и 2; после термообработки при 800 °C линейная усадка отсутствовала. Таким образом, максимальная температура применения бетона, изготовленного на основе разработанного субмикронного оксида алюминия, не ниже 1450 °C.

При эксплуатации огнеупорных бетонов помимо химического износа, эрозии расплавами, механического разрушения и оплавления возможно термическое скалывание в результате циклического воздействия температур. В этом случае в состав бетона требуется введение фибры из нержавеющей стали в количестве 2–4 мас. % (при температуре эксплуатации бетона не выше 1200 °C) [4, 9].

Алюмосиликатные неформованные огнеупоры на основе разработанного субмикронного оксида алюминия могут применяться также в черной металлургии, например в арматурном слое футеровки промежуточного ковша, в футеровке подина нагревательных и методических печей, а также в других отраслях промышленности [10, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования свойств НЦОБ алюмосиликатного состава на основе субмикронного оксида алюминия марки NK-Alumina 14 показали, что разработанный материал обеспечивает высокие физико-химические свойства. Эти огнеупорные бетоны могут быть рекомендованы для тепловых агрегатов черной и цветной металлургии и для других отраслей промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения по теме «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Соглашение № 075-11-2020-038 от 14 декабря 2020 г.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 3–13.
2. Денисов, Д. Е. Бетоны с пониженным содержанием цемента для плавно-литейных агрегатов алюминиевого производства / Д. Е. Денисов, М. В. Максимов // Цветные металлы. — 2004. — № 2. — С. 100–103.
3. Куколев, Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов : уч. для вузов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 464 с.

4. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

5. **Boris, R.** Effect of holding temperature on properties of different types of heat-resistant concrete / R. Boris, V. Antonovich, R. Stonis [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 397–400.

Борис, Р. Воздействие температуры выдержки на свойства различных типов жаростойкого бетона / Р. Борис, В. Антонович, Р. Стонис [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 26–30.

6. **Перепелицын, В. А.** Закономерности минералообразования в огнеупорных бетонах / В. А. Перепелицын // Огнеупорные бетоны : сб. науч. тр. — Л. : ВостИО, 1984. — С. 25–34.

7. **Темлянец, М. В.** Огнеупоры и футеровки плаvilных и литейных агрегатов алюминиевого производства / М. В. Темлянец, Е. Н. Темлянцева. — М. : Теплотехник, 2008. — 183 с.

8. **Стрелов, К. К.** Технический контроль производства огнеупоров : уч. для техникумов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М. : Metallurgia, 1986. — 240 с.

9. **Кащеев, И. Д.** Требования к неформованным материалам для выполнения огнеупорных футеровок / И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 43–46.

10. **Россихина, Г. С.** Опыт производства и применения огнеупорных бетонных смесей и изделий / Г. С. Россихина // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 132–136.

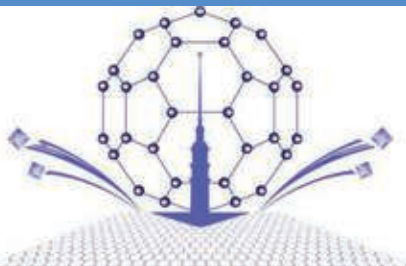
11. **Кащеев, И. Д.** Неформованные огнеупоры : справочное изд. В 2 т. Т. II. Свойства и применение неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев [и др.] ; под ред. И. Д. Кащеева. — 2-е изд. — М. : Теплотехник, 2004. — 400 с. ■

Получено 14.04.21

© В. И. Кузин, Р. В. Зубашенко,

М. А. Трубицын, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



15-я международная конференция «Advanced Carbon NanoStructures 2021» (ACNS'2021)

28.06.2021–02.07.2021
Санкт-Петербург, Россия

Организаторы:

Институт Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
Национальный исследовательский центр
"Курчатовский институт", Мсква, Россия
Петербургский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова, Россия
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет), Россия

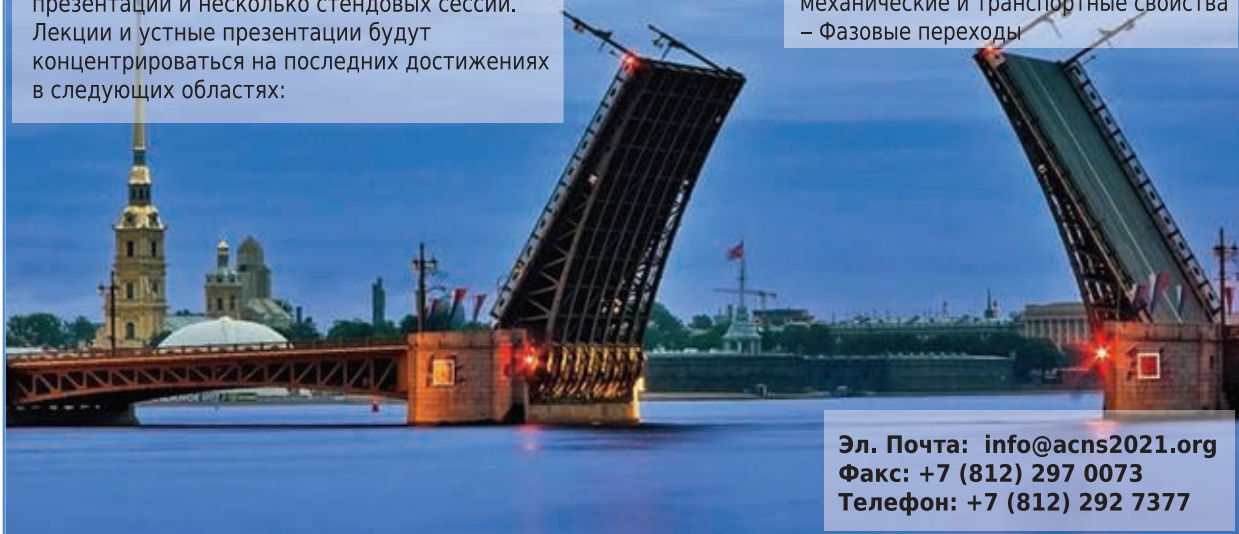
Программа традиционно будет включать лекции приглашенных спикеров, устные презентации и несколько стендовых сессий. Лекции и устные презентации будут концентрироваться на последних достижениях в следующих областях:

Материалы:

- * Фуллерены
- * Углеродные нанотрубки
- * Графен
- * Наноалмазные частицы
- * Линейные атомы углерода
- * Углерод на основе карбида
- * Композиты на основе наноглеродов

Явления:

- Синтез
- Электронные, магнитные, оптические, механические и транспортные свойства
- Фазовые переходы



Эл. Почта: info@acns2021.org
Факс: +7 (812) 297 0073
Телефон: +7 (812) 292 7377