Ибрагим М. И. Байоуми[1,2], **Ахмед А. М. Эль-Амир**[1], **Сабри А. Эль-Кораши**[2], **Нассер Х. Шалаби**[3], **Эмад М. М. Эвайс**[1] (✉)

[1] *Центральный металлургический научно-исследовательский институт (CMRDI), отделение огнеупоров и керамических материалов, Каир, Египет*

[2] *Университет Суэцкого канала, факультет естественных наук, кафедра химии, г. Исмаилия, Египет*

[3] *Египетский научно-исследовательский институт нефти, Каир, Египет*

УДК 666.972.11:[666.1.031.2/.6:629.488.36.002.68(62)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ОТ ДЕМОНТАЖА СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОПРОЧНОЙ АЛЮМОЦИРКОНИЙСИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЫ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕМЕНТА

Низкоцементные алюмоцирконийсиликатные матрицы, обладающие очень высокой огнеупорностью, впервые были получены из промышленных отходов от демонтажа стекловаренных печей. Мелкодисперсные матричные смеси с соотношением Al_2O_3/SiO_2 от 1 до 3 были сформированы из тонкодисперсных порошков с размером частиц менее 500 мкм, кальцинированного Al_2O_3, огнеупорного цемента и микрокремнезема. Полученные шихты были смешаны с водой, отлиты в формы, извлечены из них, высушены и обожжены при разных температурах. Было обнаружено, что смесь с Al_2O_3/SiO_2 = 3 обладает максимальными прочностью (~ 132 МПа) и плотностью (2,76 г/см^3) и самой низкой пористостью (1,42 об. %) при 1375 °С. Огнеупорная смесь с Al_2O_3/SiO_2 = 3 может применяться в качестве матрицы низкоцементных огнеупорных бетонов для футеровки некоторых зон цементных печей при эксплуатации до 1375 °С.

Ключевые слова: *низкоцементные огнеупорные бетоны, промышленные отходы, алюмоцирконийсиликатная (AZS) матрица.*

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупорные бетоны (монолитные огнеупоры) — это необожженные материалы, содержащие частицы разного размера, связанные со связующим (цементным, силикатным, фосфатным или алюминатным). Огнеупорные бетоны состоят из крупнозернистых заполнителей (каркаса огнеупорной массы) и матрицы из тонкомолотых материалов, заполняющей пустоты между заполнителями [1, 2]. От вида заполнителя зависят термостойкость, тепловое расширение и механические свойства бетонов, в то время как термохимические характеристики (реакции связывания, коррозионная стойкость, продолжительность схватывания, реология) определяются в основном компонентами матрицы [3].

✉
Эмад М. М. Эвайс
E-mail: dr_ewais@hotmail.com

По содержанию CaO огнеупорные бетоны можно разделить на бетоны со средним (обычным), низким и сверхнизким содержанием цемента; имеются также бесцементные бетоны. В бетонах со средним содержанием цемента CaO > 2,5 %, с низким 1 % < CaO < 2,5 %, со сверхнизким 0,2 % < CaO < 1,0 %; в бесцементных бетонах CaO < 0,20 %. В последнее время множество исследований направлено на уменьшение содержания CaO в огнеупорных бетонах, поскольку CaO склонен к образованию легкоплавких эвтектик с кремнеземом, железом, оксидом магния и щелочами, что ограничивает применение бетонов в высокотемпературных условиях [4]. Кроме того, по мере увеличения содержания цемента в бетоне возникает необходимость в большем количестве воды при изготовлении однородного теста. Вода испаряется в процессе спекания бетона, что приводит к его высокой пористости и, соответственно, к ухудшению механических характеристик при высоких температурах [5, 6].

Глиноземистые огнеупоры хорошо известны на рынке огнеупоров благодаря низкой теплопроводности, повышенной коррозионной

стойкости и очень высокой прочности к механическим воздействиям, в частности пределу прочности при сжатии. Теплопроводность глинозема 28 Вт /(м·К), ТКЛР 8,1·10^{-6} К$^{-1}$ в диапазоне 25–1000 °С [7, 8]. Глинозем обычно используют совместно с такими модифицирующими соединениями, как SiC, ZrO_2, CeO_2, Y_2O_3, для повышения вязкости разрушения [9]. Диоксид циркония обладает высокими плотностью (5850 кг/м^3) и температурой плавления (2710 °С), хорошей теплопроводностью (1,8 Вт/(м·К)), а также отличной химической стойкостью к воздействию кислот, расплавленных солей и жидкого металла при высоких температурах, высокой прочностью и превосходной ударной вязкостью [10]. Частицы ZrO_2 придают матрице из оксида алюминия высокую ударную вязкость благодаря трансформации тетрагонально-моноклинной фазы [11–13]. Огнеупоры на основе Al_2O_3 и ZrO_2 (AZ-огнеупоры) благодаря их отличным механическим и термическим характеристикам широко применяют для футеровки желобов, плунжеров, труб, мешалок и каналов стекловаренных печей [14–16]. Алюмоциркониийсиликатные (AZS) огнеупоры получили широкое применение благодаря высокой удобоукладываемости SiO_2 при температуре окружающей среды и возможности образования муллита при высоких температурах [11, 17, 18]. Многие исследователи используют AZS-композиты в огнеупорных бетонах [17, 19–21]. Свободный SiO_2 может вступать в реакцию с химически активным Al_2O_3, образуя муллит in situ, что придает алюмомуллитоциркониевым (AMZ) огнеупорам еще более высокую механическую прочность [22–24]. Авторы публикации [25] исследовали AMZ-композиты в зависимости от соотношения в них Al_2O_3/SiO_2. Сообщается также [15] о высокой коррозионной стойкости AMZ-изделий к расплавленному стеклу и предлагается использовать их для футеровки стекловаренных печей. Однако пока еще не было предпринято никаких попыток использования при изготовлении огнеупорных бетонов отходов от демонтажа футеровки стекловаренных печей, содержащей AMZ-материалы.

Авторы настоящей статьи смоделировали реакцию связывания между тонкомолотой матрицей (< 500 мкм), чтобы имитировать взаимодействия, происходящие в бетоне. Это, в свою очередь, дает возможность сократить число опытов, необходимых для оптимизации количества всех компонентов бетона (из-за ограниченных условий испытаний).

Из отходов, полученных от демонтажа футеровки стекловаренных печей, были изготовлены низкоцементные AZS-матрицы. Были проведены испытания составов с разным соотношением Al_2O_3/SiO_2 при моделировании реакций связывания в бетонах с низким содержанием цемента. Соотношение CaO/SiO_2, в свою очередь, изменялось по мере изменения силикатного компонента в изготовленных смесях. Результаты показали, что полученные матрицы отлично подходят для использования в качестве механически армированных наполнителей при производстве огнеупорных бетонов из Al_2O_3, ZrO_2 и SiO_2. То есть промышленные отходы, содержащие оксид алюминия и диоксид циркония в качестве основных компонентов для изготовления матрицы, являются дешевыми материалами для экономичного изготовления AZS-бетонов, которые можно использовать в качестве альтернативы дорогостоящим аналогам.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе был применен новый подход, основанный на моделировании реакции тонкодисперсных матриц (< 500 мкм), составляющих 55,0 мас. % массы бетона (как рекомендовано в публикации [26]), чтобы найти оптимальный состав, гарантирующий получение наилучших показателей механической прочности. Доля тонкодисперсной матрицы (55,0 мас. %), состоящей из AMZ-материалов, кальцинированного Al_2O_3, микрокремнезема и кальцийалюминатного цемента, была преобразована в 100 мас. % в реальной реакционной среде без учета менее значительного влияния крупнозернистого заполнителя (>500 мкм).

Материалы

AMZ-изделия, полученные от демонтажа стекловаренных печей Египта, были измельчены и просеяны до получения фракций 0,5–0,25 и 0,25–0,1 мм, а также частиц размерами менее 100 мкм. Кальцийалюминатный цемент (CAC) был предоставлен фирмой Kerneos из Северной Америки. Размер частиц CAC менее 90 мкм. Химический состав CAC приведен ниже:

Оксид.....	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3
Содержание, мас. %....	≥ 68,5	≤ 31,0	≤ 0,8	≤ 0,4

Микрокремнезем (SF) и кальцинированный Al_2O_3 (CA) были поставлены с Синая для египетской горнодобывающей компании.

Характеристика образцов

Для моделирования реакций связывания в огнеупорных бетонах, содержащих мелкодисперсный AMZ-материал, испытывали шесть алюмосиликатных составов *F1–F6* (табл. 1) при разных температурах. Смеси содержали разное количество воды для достижения необходимой консистенции. Далее смеси были залиты в формы и через 24 ч извлечены из них и подвергнуты отвердеванию при комнатной температуре в течение еще 24 ч, а затем были высушены при 110 °С в течение 24 ч. Образцы были разрезаны

Таблица 1. **Состав смеси для образцов синтезированных матриц**

Обозначение смеси	Содержание в AMZ-смеси, мас. %, фракции, мм			CA	SF	CAC	Al_2O_3/SiO_2 (по экспериментальным данным)	CaO/SiO_2 (по расчету)
	0,5–0,25	0,25–0,10	<0,1					
F1	5	10	15	10	10	5	1,0	0,15
F2	5	10	15	11	9	5	1,22	0,16
F3	5	10	15	12	8	5	1,5	0,18
F4	5	10	15	13	7	5	1,86	0,21
F5	5	10	15	14	6	5	2,33	0,24
F6	5	10	15	15	5	5	3,0	0,29

на кубики с ребром 20 мм и спечены при разной температуре (1150, 1225, 1300, 1375 и 1450 °С) в течение 5 ч при скорости нагрева 10 °С/мин.

Методика эксперимента

Образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с использованием Cu K_α-излучения (λ = 1,5406 Å) и вторичного монохроматора в диапазоне углов 2θ от 5 до 60 град. Открытую пористость (AP) и кажущуюся плотность (BD) образцов определяли методом Архимеда путем погружения их в этанол с использованием разрежения в соответствии со стандартом ASTM C830-00. Микроскопические исследования образцов проводили с помощью получения изображений в отраженных электронах. При этом использовали полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) марки FESEM фирмы Quanta 250 FEG (Голландия), подключенный к рентгеноспектральному микроанализатору с EDX-регистрацией спектров. Предел прочности при сжатии образцов определяли при скорости 5 мм/мин на универсальной испытательной машине марки UH-F 1000 кН (Shimadzu, Япония) по среднему значению результатов трех испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция фазового состава

Фазовый состав исходных материалов (AMZ, CAC, SF и CA) приведен в табл. 2. AMZ-изделия, полученные от демонтажа футеровки стекловаренных печей, состояли в основном из α-Al_2O_3 и *m*-ZrO_2, а также из небольшого количества муллита $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$. CAC содержал фазы гидравлического связывания: $CaAl_2O_4$ (CA) и $CaAl_4O_7$ (CA_2) (см. табл. 2), тогда как SF продемонстрировал максимум без каких-либо явных дифракционных пиков, что объясняется его аморфной природой (см. табл. 2). Все дифракционные пики на рентгенограмме CA (см. табл. 2) обусловлены присутствием корунда (α-Al_2O_3); дифракционные пики каких-либо других примесей не обнаружены, что указывает на однофазный состав.

Таблица 2. **Фазовый состав исходных материалов**

Материал	Фаза	Номер карточки
AMZ	*m*-ZrO_2	36-0420
	Муллит	06-0258
	α-Al_2O_3	01-1296
CAC	$CaAl_2O_4$	70-0134
	$CaAl_4O_7$	74-1467
SF	–	–
CA	α-Al_2O_3	01-1296

Рентгенограммы смесей *F1–F6*, высушенных (110 °С) и спеченных (от 1150 до 1450 °С), показаны на рис. 1. Пики на рентгенограммах высушенных смесей объясняются присутствием кальцийалюминатных гидратов $CaAl_2O_4{\cdot}8{,}5H_2O$ (при 2θ 7,9, 15,8, 16,6, 31,5 и 34,3 град), муллита (при 2θ = 5,3 град), *m*-ZrO_2 (при 2θ 28,22 и 34,4 град), а также α-Al_2O_3 (см. рис. 1, *а*).

Основными фазами, обнаруженными в смесях, спеченных при 1150–1450 °С, являются α-Al_2O_3, *m*-ZrO_2 и анортит. Очевидно, что кальцийалюминатные гидраты, обнаруженные при 110 °С, разлагаются в диапазоне 1150–1450 °С. Анортит $CaAl_2Si_2O_8$ появляется при 2θ = 28 град. Соединение анортита демонстрирует одинаковую интенсивность дифракционных пиков во всех смесях с разным соотношением Al_2O_3/SiO_2. Это указывает на то, что первичным материалом, ответственным за образование анортита, является кальцийалюминатный цемент (самая малая фиксированная составляющая). Об образовании анортита в результате реакции алюмината кальция с кремнеземом при $CaO/SiO_2 > 0{,}5$ сообщается во многих предыдущих публикациях [1, 27–30]. Реакция проходит в соответствии с уравнением $CaAl_2O_4/CaAl_4O_7 + SiO_2 \rightarrow CaAl_2Si_2O_8$.

Анортит состоит из тетраэдров кремнезема и оксида алюминия, связанных ионами Ca^{2+} при $CaO/SiO_2 = 0{,}47$ [28, 29]. Это керамический материал, который демонстрирует ряд привлекательных свойств, таких как высокая термостойкость, низкая диэлектрическая проницаемость (ε = 6,2 при 1 МГц), низкий ТКЛР ($4{,}82{\cdot}10^{-6}$ K^{-1}) и повышенная химическая стойкость в кислых и щелочных средах [31, 32]. Образование анортита в исследуемых смесях улучшает их механические и термические свойства, благодаря чему возможности их применения в некоторых зонах промышленных печей, подверженных резкому изменению температур, становятся еще более реальными.

Кроме того, из обзора рентгенограмм обожженных матриц можно извлечь некоторую общую информацию, а именно: 1 — ZrO_2 не участвует ни в одной из реакций, происходящих в

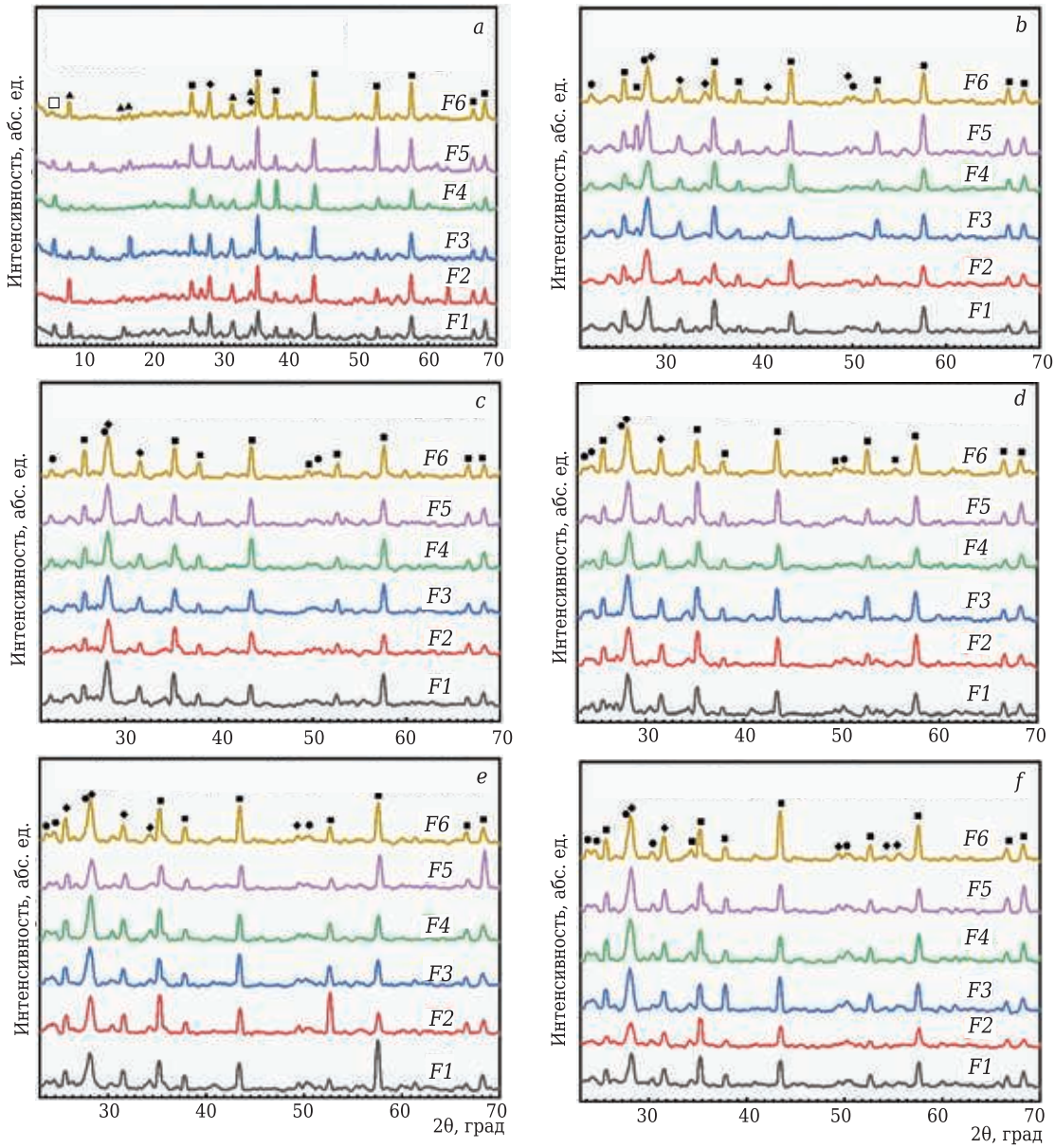


Рис. 1. Рентгенограммы тонкодисперсных AMZ-смесей при 110 (*a*), 1150 (*b*), 1225 (*c*), 1300 (*d*), 1375 (*e*) и 1450 °C (f): ■ — α-Al_2O_3; □ — муллит; ◆ — *m*-ZrO_2; ▲ — гидроалюминат кальция; ● — $CaAl_2Si_2O_8$

процессе обжига, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо стабилизированных соединений на основе диоксида циркония или цирконата кальция; 2 — интенсивность рентгеновских пиков свободного SiO_2 увеличивается по мере уменьшения соотношения Al_2O_3/SiO_2 от смеси *F1* к смеси *F6*; 3 — α-Al_2O_3 не демонстрирует полиморфного превращения ни при изменении соотношения CaO/SiO_2, ни при повышении температуры спекания смеси от 1150 до 1450 °C.

Физические испытания

Количество воды, необходимой для достижения желаемой консистенции

Количество воды, необходимой для получения однородного теста из тонкодисперсной матрицы, показано на рис. 2. По мере увеличения содержания Al_2O_3 и уменьшения содержания SiO_2 количество воды, необходимой для замеса,

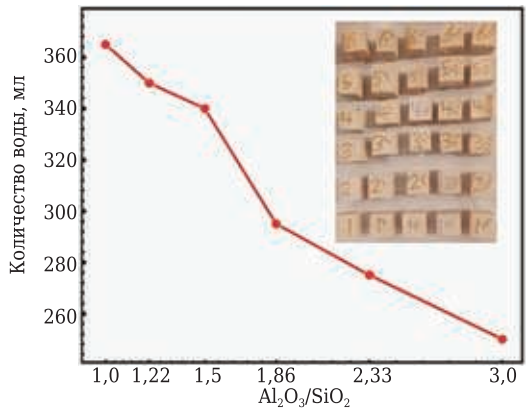


Рис. 2. Количество воды, необходимой для достижения желаемой консистенции мелкодисперсных AMZ-смесей

уменьшается. Это объясняется меньшими размерами частиц (0,1–0,3 мкм) и большей удельной поверхностью частиц микрокремнезема (15–30 м²/г) [33, 34], чем у кальцинированного Al_2O_3 (<8 м²/г) [35]. Чтобы мелкие пылеобразные частицы кремнезема полностью покрылись водой и образовалось однородное тесто, требуется гораздо больше воды.

Параметры уплотнения матричных смесей

Кажущаяся плотность (BD) матриц из AMZ-смесей в зависимости от температуры спекания и Al_2O_3/SiO_2 показана на рис. 3, *a*. Наименьшей BD (1,4 г/см³) обладают матрицы из смеси *F1* (Al_2O_3/SiO_2 = 1) при 1450 °С, наибольшей (2,76 г/см³) — матрицы из смеси *F6* (Al_2O_3/SiO_2 = 3) при 1375 °С. Как правило, BD увеличивается по мере повышения температуры спекания смеси и Al_2O_3/SiO_2. Увеличение BD с повышением Al_2O_3/SiO_2 понятно, так как CA обладает более высокой плотностью (3,9 г/см³) [36], чем SF (2,2 г/см³) [37]. Изменение BD происходит в трех четко выраженных температурных диапазонах (I–III): I — небольшое увеличение BD в диапазоне от 1150 до 1225 °С (можно объяснить спеканием благодаря близости частиц и диффузии атомов [38]); II — резкое увеличение BD матриц из смесей *F1–F3* с Al_2O_3/SiO_2 = 1÷1,5 в диапазоне 1225–1300 °С и из смесей *F4–F6* с Al_2O_3/SiO_2 = 1,86÷3 в диапазоне 1225–1375 °С (можно объяснить жидкофазным спеканием с образованием легкоплавких эвтектик, которые заполняют незаполненные пустоты, что приводит к слиянию соседних частиц и снижению пористости, а также к значительному улучшению уплотняющих свойств [39]); III — значительное снижение BD матриц из смесей *F1–F3* и *F4–F6* при температурах выше 1300 °С и выше 1375 °С соответственно (можно объяснить образованием избыточного количества жидкой фазы и преобладанием процесса жидкофазного спекания, что, в свою очередь, приводит к росту спеченных матриц и, соответственно, к снижению их BD [40]). Уплотнение смесей с низким соотношением Al_2O_3/SiO_2 (> 1,86) на более ранней стадии связано с высоким содержанием в них SiO_2. Избыточное содержание свободного SiO_2 оказалось наиболее значительным в смеси *F1* (Al_2O_3/SiO_2 = 1) и уменьшалось по мере повышения содержания Al_2O_3 от смеси *F1* к смеси *F6*. Высокое содержание SiO_2 в смесях *F1–F3* стимулировало образование эвтектики и жидкой фазы при более низкой температуре спекания по сравнению со смесями *F4–F6* с высоким соотношением Al_2O_3/SiO_2 (<1,86).

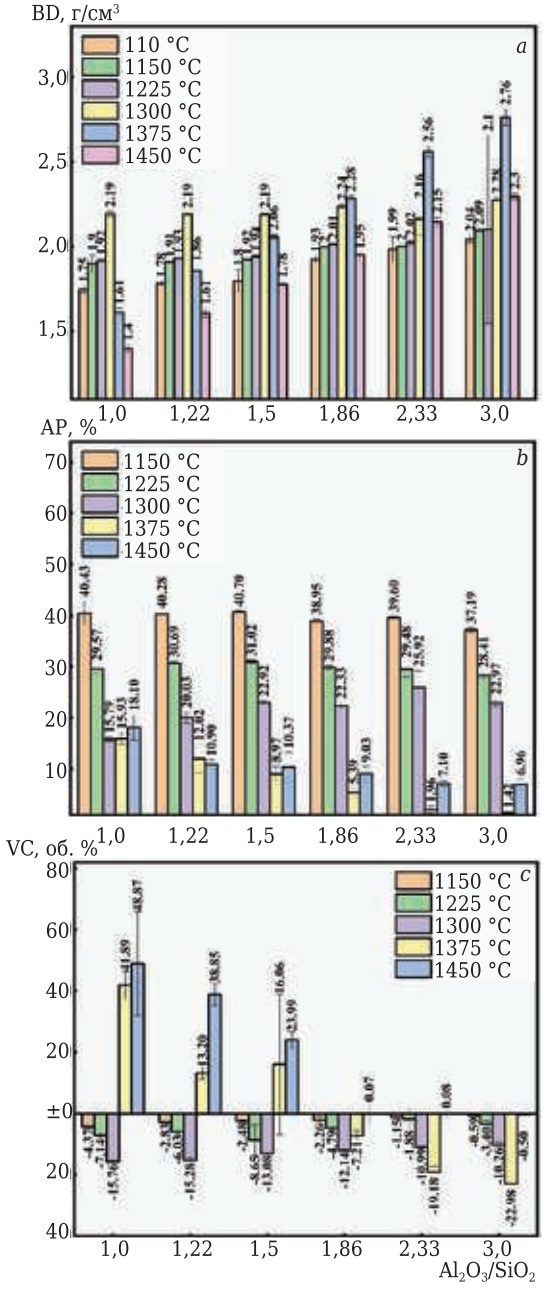


Рис. 3. BD (*a*), AP (*b*) и VC (*c*) матриц из мелкодисперсных AMZ-смесей при разных температурах

Изменение открытой пористости (AP) матриц из смесей *F1–F6*, спеченных в диапазоне 1150–1450 °С, показано на рис. 3, *b*. Наблюдается взаимное соответствие и обратная зависимость между BD и AP. AP всех матриц значительно уменьшается при повышении температуры от 1150 до 1375 °С, что можно объяснить образованием стеклофазы в пустотах материала, которая уменьшает его пористость и вызывает процесс уплотнения. AP матрицы из смеси *F6* снизилась от 37,19 об. % при 1150 °С до 1,42 об. % при 1375 °С. Выше 1375 °С в материале началось образование большого количества жидких фаз, которые, вероятно, вызвали чрезмерный рост зерен, что привело, в свою очередь, к миграции и захвату пустот и включений на границах зерен крупных кристаллитов [41]. В результате AP матрицы из смеси *F6* увеличилась от 1,42 об. % при 1375 °С до 6,69 об. % при 1450 °С.

Изменение объема (VC) матриц из смесей *F1–F6* в зависимости от температуры спекания по-

казано на рис. 3, *c*. Для правильного объяснения этой зависимости матрицы были разделены на две группы: 1 — матрицы из смесей *F1–F3* с высоким содержанием кремнезема ($Al_2O_3/SiO_2 \leq 1,5$) и 2 — матрицы из смесей *F4–F6* с низким содержанием кремнезема ($Al_2O_3/SiO_2 < 1,5$). Матрицы из смесей *F1–F3* дают усадку примерно до (14±1) об. % при повышении температуры спекания до 1300 °С, однако демонстрируют значительный рост выше 1300 °С (16–42 об. %) при 1375 °С и (38±10) об. % при 1450 °С. Усадка, наблюдаемая в матрицах из смесей *F1–F3* ниже 1300 °С, может быть связана с процессом спекания в результате образования жидкой фазы, взаимной близости частиц и диффузии атомов. С другой стороны, рост этих матриц выше 1300 °С объясняется образованием большого количества легкоплавких эвтектик, что впоследствии приведет к захвату пор. Резкий рост матриц из смесей *F1–F3* выше 1300 °С может отрицательно влиять на высокотемпературные свойства огнеупорного бетона, поэтому эти смеси не рекомендуется применять в качестве матриц.

С другой стороны, матрицы из смесей *F4–F6* характеризуются непрерывной усадкой во всем температурном диапазоне, что указывает на их пригодность для применения в огнеупорных бетонах. Усадка матрицы из смеси *F6*, составляющая примерно 22,98 об. % при 1375 °С, обеспечила образование абсолютно плотной структуры материала (BD = 2,76 г/см^3, AP = = 1,42 %). В диапазоне от 1375 до 1450 °С усадка этой матрицы снизилась от 22,98 до 0,5 об. %. Это указывает на то, что температура 1450 °С является оптимальной для спекания матрицы из смеси *F6* при применении в качестве футеровочного материала.

Микроструктура

Микрофотографии отполированной поверхности AMZ-матриц из смесей *F1–F6*, спеченных при 1375 °С, показаны на рис. 4. Анортит отчетливо наблюдается в порах матрицы из смеси *F1* в виде продолговатых игольчатых кристаллов, соединяющих зерна корунда и переплетающихся между собой и со всей кристаллической структурой, что обеспечивает высокую механическую прочность матрицы. Изображения матрицы из смеси *F6*, полученные в отраженных электронах (рис. 5), позволяют различить фазы с разным атомным весом за счет разницы в контрасте: более тяжелые частицы *m*-ZrO_2 в виде скоплений неправильной формы белого цвета неравномерно распределены между более светлыми темно-серыми зернами корунда. Результаты EDX-анализа в точке *A* (см. рис. 5, *a*) показали, что яркие кристаллы — это *m*-ZrO_2, а темно-серые точки *A* и *B* (см. рис. 5, *b*) — это, соответственно, кристаллы анортита и оксида алюминия. Как видно из рис. 5, *a*, кристаллиты диоксида циркония меньше по размеру, чем зерна оксида алюминия. Размер частиц микрокристаллитов диоксида циркония менее 10 мкм.

В матрице из смеси *F1* зарегистрирован средний диаметр пор 400 мкм. По мере увеличения содержания Al_2O_3 в матрицах от смеси *F1* к смеси *F6* размер пор значительно уменьшает-

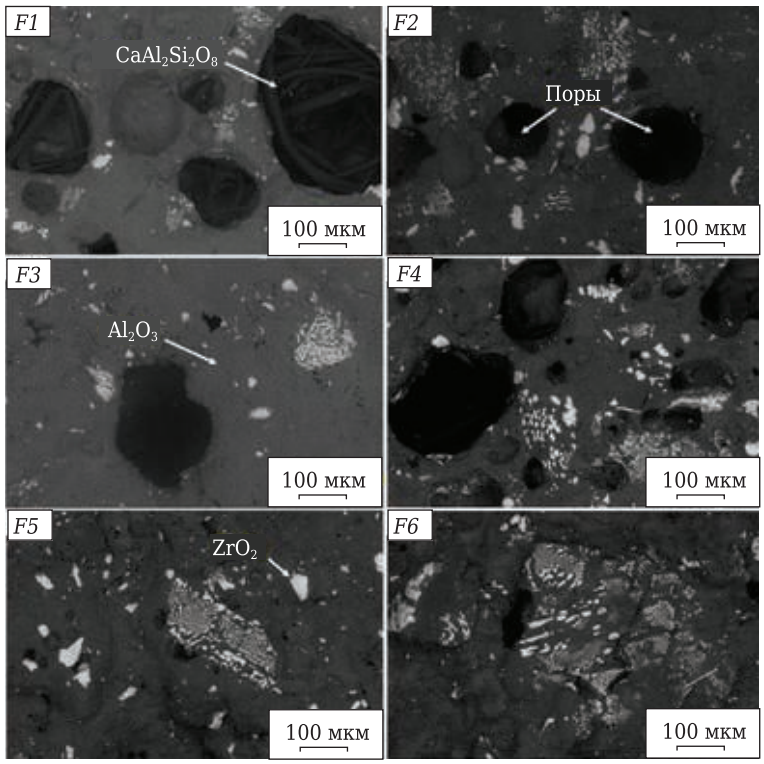
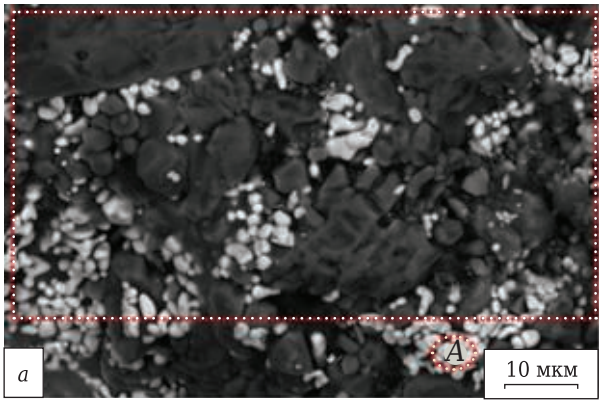
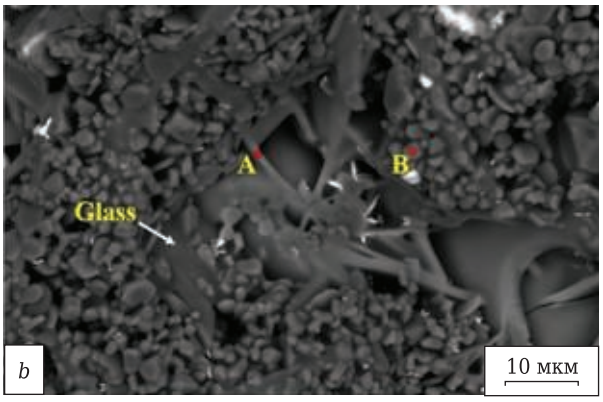


Рис. 4. СЭМ-изображения шлифов, изготовленных из тонкодисперсных AMZ-смесей *F1–F6* при 1375 °С



Зона	O	Al	Na	Si	Zr	Ca	K	Fe	Mg
A	39,11	6,79	1,27	3,41	47,55	0,91	0,34	–	0,62
Mat	50,43	23,42	3,31	13,2	3,69	2,97	0,50	1,0	1,21



Точка	O	Al	Na	Si	Zr	Ca	K	Fe	Mg
A	62,84	15,75	5,63	6,87	2,19	3,16	0,5	1,54	1,52
B	49,2	45,19	1,38	1,71	1,92	0,42	0,18	–	–

Рис. 5. СЭМ-изображения в отраженных электронах отполированных поверхностей обожженного образца из смеси *F6*, на которых видны частицы ZrO_2 (*a*), а также анортит, корунд и стеклофаза (*b*)

ся; наименьшее количество пор наблюдается в матрице из смеси *F6* с наибольшим содержанием Al_2O_3. Это соответствует самым высоким показателям уплотнения этой матрицы (BD = = 2,76 г/см^3 и AP = 1,42 %) среди всех синтезированных. Результаты EDX-анализа всей матрицы из смеси *F6* (см. рис. 5, *a*) показали присутствие небольших количеств примесей в виде оксидов щелочных металлов (NaO + K_2O), Fe_3O_4 и MgO, которые проникли в структуру AMZ-изделий в процессе их службы в стекловаренных печах. В присутствии этих щелочных примесей увеличение содержания SiO_2 в матрицах из смесей *F1–F3* отрицательно сказалось на процессе их уплотнения при высоких температурах из-за образования внутри матриц множества эвтектик плавления (стеклофазы).

Предел прочности при сжатии (CCS)

Изменение предела прочности при сжатии (CCS) матриц из смесей *F1–F6* в зависимости от температуры спекания показано на рис. 6. После уплотнения CCS синтезированных матриц из смесей *F1–F3* и *F4–F6* увеличивается по мере роста температуры спекания от 1150 до 1300 °C и до 1375 °C соответственно. Выше 1300 °C и выше 1375 °C CCS этих матриц значительно снижается из-за образования большого количества стеклофазы, снижения плотности и увеличения пористости. CCS матрицы из смеси *F1*, спеченной при 1300 °C, достигает 822,29 кг/см^2, однако этот показатель снижается до 136,8 кг/см^2 при 1450 °C. С другой стороны, CCS матрицы из смеси *F6* демонстрирует максимальные значения при 1375 °C (1325,36 кг/см^2), однако при повышении температуры спекания до 1450 °C наблюдается значительное снижение CCS до 330,07 кг/см^2.

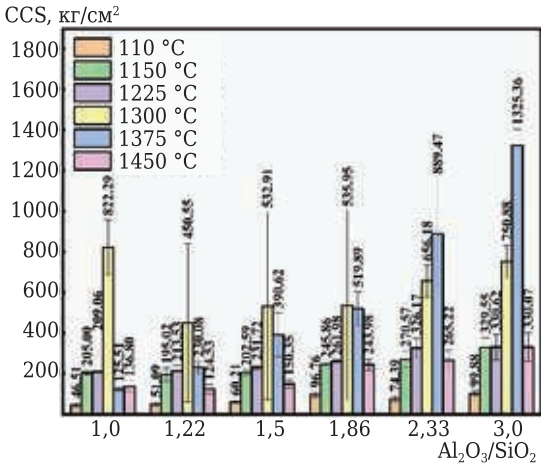


Рис. 6. CCS матриц из мелкодисперсных AMZ-смесей при разных температурах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из отработавших AMZ-изделий, полученных от демонтажа промышленных печей, были синтезированы огнеупорные матрицы с соотношением Al_2O_3/SiO_2, равным 1:3. Установлено:

1. Анортит $CaAl_2Si_2O_8$ образуется в спеченных матрицах из смесей *F1–F6* в результате взаимодействия алюмината кальция с микрокремнеземом, поскольку во всех матрицах $CaO/SiO_2 \leq 0,5$.

2. Наибольшая BD (2,76 г/м^3) и наименьшая AP (1,42 об. %) обнаружены у матрицы из смеси *F6* ($Al_2O_3/SiO_2 = 3$) при 1375 °C.

3. Матрицы из смесей *F1–F3* демонстрируют резкий рост выше 1300 °C, что отрицательно влияет на высокотемпературные свойства огнеупорного бетона, поэтому эти смеси не рекомендуется применять в качестве матриц огнеупорных бетонов.

4. С другой стороны, матрицы из смесей *F4–F6* обладают постоянной усадкой во всем иссле-

дуемом температурном диапазоне, демонстрируя отличную пригодность для использования при изготовлении огнеупорных бетонов.

5. Матрица из смеси *F6*, спеченная при 1375 °C, показала превосходный CCS (на уровне 1325 кг/см^2), что указывает на ее пригодность в качестве матрицы для монолитных материалов огнеупорностью 1400 °C.

6. Основываясь на результатах, полученных в настоящей статье, можно рекомендовать смесь *F6* в качестве мелкодисперсной матрицы для получения монолитных огнеупоров из Al_2O_3, ZrO_2 и SiO_2 путем смешивания с 45 мас. % крупнозернистых заполнителей из AMZ-материалов. Такой огнеупорный бетон можно применять для футеровки некоторых зон цементных печей.

Будущие исследования

Огнеупорная матрица из смеси *F6* с $Al_2O_3/SiO_2 = 3$ продемонстрировала отличную механическую прочность на уровне 1325 кг/см^2. В будущей работе будет подробно изучена оптимизация параметров упаковки частиц этой матрицы совместно с AMZ-заполнителями в соответствии с коэффициентом распределения уравнения Андреасена. Благодаря проведенной работе можно будет сократить количество опытов, необходимых для оптимизации всех компонентов бетона, и сэкономить время и средства, необходимые для получения конечного огнеупорного бетона с желаемыми характеристиками. Кроме того, будут тщательно изучены тип диспергатора и его количество, необходимое для повышения саморастекаемости синтезированного монолитного огнеупора. Это будет осуществлено с применением качественных и количественных реологических измерений. Результаты исследований будут опубликованы в наших последующих статьях.

Библиографический список

[1] ***X. Liu, F. Chen***, Upgrading castable performance through matrix optimization, Naihuo Cailiao/ Refractories. 37 (2003) 14. https://www.almatis.com/media/umbngrjc/upgrading-castable-performance-through-matrix-optimization.pdf

[2] ***J. Kiennemann, E. Chabas, C. Ulrich, D. Dumont***, the Role of Granulometry and Additives in Optimising the Alumina Matrix in Low Cement Castables ., 1 (2017) 2–5.

[3] ***H. Peng, J. Liu, Q. Wang, Y. Li***, Improvement in Slag Resistance of No-Cement Refractory Castables by Matrix Design, Ceramics. 3 (2020) 31–39. https://doi.org/10.3390/ceramics3010004.

[4] ***I.M.I. Bayoumi, E.M.M. Ewais, A.A.M. El-Amir,*** Rheology of refractory concrete: An article review, Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr. (2021). https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.03.003.

[5] ***M. Nouri-Khezrabad, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaie***, Nano-bonded refractory castables, Ceram. Int. 39 (2013) 3479–3497. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.028.

[6] ***W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr***, Castable refractory concretes, Int. Mater. Rev. 46 (2001) 145–167. https://doi.org/10.1179/095066001101528439.

[7] ***S.I. Bae, S. Baik***, Sintering and grain growth of ultrapure alumina, J. Mater. Sci. 28 (1993) 4197–4204. https://doi.org/10.1007/BF00351254.

[8] ***P. Rodrigo, P.B.-I.J. of H.T. Ceramics***, U. 1985, High purity mullite ceramics by reaction sintering, Elsevier. (n.d.). https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0267376285900220

[9] ***D.J. Green***, An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, 1998. https://doi.org/10.1017/cbo9780511623103.

[10] ***F. Cardarelli,*** Materials handbook, 2018. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-319-38925-7.pdf

[11] ***H. Majidian, L. Nikzad, H. Eslami-Shahed, T. Ebadzadeh***, Phase Evolution, Microstructure, and Mechanical Properties of Alumina–Mullite–Zirconia Composites Prepared by Iranian Andalusite, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 13 (2016) 1024–1032. https://doi.org/10.1111/ijac.12582.

[12] ***F. Sahnoune, N. Saheb***, Mechanical behavior of mullite-zirconia composites, EPJ Web Conf. 6 (2010) 6–11. https://doi.org/10.1051/epjconf/20100620005.

[13] ***M.F. Zawrah,*** Effect of zircon additions on low and ultra-low cement alumina and bauxite castables, Ceram. Int. 33 (2007) 751–759. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.12.019.

[14] ***C. Aksel***, Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite-zirconia and alumina-mullite refractory materials by slip casting, Ceram. Int. 29 (2003) 311–316. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00139-6.

[15] ***C. Aksel***, The microstructural features of an alumina-mullite-zirconia refractory material corroded by molten glass, Ceram. Int. 29 (2003) 305–309. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00137-2.

[16] ***R. Sarkar***, Effect of different mullite precursors on the properties of low cement high alumina castable CALCIUM PHOSPHATE BASED MACHINABLE BIOCERAMICS View project Nano carbon containing refractory View project, 2011. https://www.researchgate.net/publication/272792463

[17] ***B.Y. Ma, Y. Li, S.G. Cui, Y.C. Zhai***, Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 20 (2010) 2331–2335. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60650-4.

[18] ***S. Student, C. On***, Synthesis and Characterazation of the Mullite-Zirconia Composite Material, (2016) 547–556.

[19] ***G.I.V. Carbajal, J.L.R. Galicia, J.C.R. Ángeles, J.L. Cuevas, C.A.G. Chavarría***, Microstructure and mechanical behavior of alumina-zirconia-mullite refractory materials, Ceram. Int. 38 (2012) 1617–1625. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.051.

[20] ***P. Kumar, M. Nath, A. Ghosh, H.S. Tripathi***, Synthesis and characterization of mullite-zirconia composites by reaction sintering of zircon flour and

sillimanite beach sand, Bull. Mater. Sci. 38 (2015) 1539–1544. https://doi.org/10.1007/s12034-015-0890-3.

[21] ***T. Ebadzadeh, E. Ghasemi***, Effect of TiO_2 addition on the stability of t-ZrO_2 in mullite-ZrO_2 composites prepared from various starting materials, Ceram. Int. 28 (2002) 447–450. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00117-1.

[22] ***S. Ding, S. Zhu, Y.P. Zeng, D. Jiang***, Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 2095–2102. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.003.

[23] ***J. Zhang, S. Yan, X. Liu, Q. Jia, X. Li, H. Guo,*** Effect of microsilica on the properties of bauxite-andalusite based castables at the presence of colloidal silica as binder, 14th Bienn. Worldw. Congr. Unified Int. Tech. Conf. Refract. UNITECR 2015, Conjunction with 58th Int. Colloq. Refract. (2015).

[24] ***V. GARNIER, H. BELHOUCHET***, Characterization of mullite-zirconia composites prepared from various starting alumina phases, Verres Céramiques Compos. 1 (2011) 16–24.

[25] ***C. Zanelli, M. Dondi, M. Raimondo, G. Guarini***, Phase composition of alumina-mullite-zirconia refractory materials, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 29–35. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.016.

[26] ***A.P. Silva, D.G. Pinto, A.M. Segadães, T.C. Devezas***, Designing particle sizing and packing for flowability and sintered mechanical strength, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 2955–2962. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.017.

[27] ***R. Sarkar, A.D. Samant***, Study on the Effect of Deflocculant Variation in High-Alumina Low-Cement Castable, Interceram - Int. Ceram. Rev. 65 (2016) 28–34. https://doi.org/10.1007/bf03401184.

[28] ***K. Tabit, H. Hajjou, M. Waqif, L. Saâdi***, Effect of CaO/SiO_2 ratio on phase transformation and properties of anorthite-based ceramics from coal fly ash and steel slag, Ceram. Int. 46 (2020) 7550–7558. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.254.

[29] ***A. Harabi, S. Zaiou, A. Guechi, L. Foughali, E. Harabi, N.E. Karboua, S. Zouai, F.Z. Mezahi, F. Guerfa***, Mechanical properties of anorthite based ceramics prepared from kaolin DD2 and calcite, Ceramica. 63 (2017) 311–317. https://doi.org/10.1590/0366-69132017633672020.

[30] ***E.A. Firoozjaei, A. Saidi, A. Monshi, P. Koshy***, The effect of microsilica and refractory cement content on the properties of andalusite based Low Cement Castables used in aluminum casthouse, Cerâmica. 56 (2010) 411–421. https://doi.org/10.1590/s0366-69132010000400016.

[31] ***J. Dávalos, A. Bonilla, M.A. Villaquirán-Caicedo, R.M. de Gutiérrez, J.M. Rincón***, Preparation of glass-ceramic materials from coal ash and rice husk ash: Microstructural, physical and mechanical properties, Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr. (2020). https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.02.002.

[32] ***M.F.M. Zawrah, N.M. Khalil***, Effect of mullite formation on properties of refractory castables, Ceram. Int. 27 (2001) 689–694. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00021-9.

[33] ***S. Papatzani, K. Paine***, A Step by Step Methodology for Building Sustainable Cementitious Matrices, Appl. Sci. 10 (2020) 2955. https://doi.org/10.3390/app10082955.

[34] ***B.F. Slag, C. Strength, C. Paste, G. Granu-, O.P. Cement, D.K. Panesar***, Cement-Matrix Composites, (2019).

[35] ***C. Toy, O.J. Whittemore,*** Phosphate bonding with several calcined aluminas, Ceram. Int. 15 (1989) 167–171. https://doi.org/10.1016/0272-8842(89)90012-6.

[36] ***C. Toy, O.J. Whittemore,*** Phosphate bonding with several calcined aluminas, Ceram. Int. 15 (1989) 167–171. https://doi.org/10.1016/0272-8842(89)90012-6.

[37] ***T.C. Holland***, Silica Fume User's Manual, Silica Fume Association and United States Department of Transportation Federal Highway Administration Technical Report FHWA-IF-05-016, 2005. http://www.silicafume.org/pdf/silicafume-users-manual.pdf

[38] ***S. SOmiya, L.C. Dejonghe, M.N. Rahaman***, Handbook of Advanced Ceramics 4.1 Sintering of Ceramics, i (2003).

[39] ***Anonimo***, Sintering : Grain Boundaries, Interfaces, and Porosity, Am. Ceram. Soc. (2014) 1–19.

[40] ***C.B. Carter, M.G. Norton, C.B. Carter, M.G. Norton***, Sintering and Grain Growth, Ceram. Mater. (2013) 439–456. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5_24.

[41] ***A.A.M. El-Amir, M. Abdelgawad, S. Li, E.M.M. Ewais, S.M.A. El-Gamal***, Effect of waste-derived MA spinel on sintering and stabilization behavior of partially stabilized double phase zirconia, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 18 (2021) 203–212. https://doi.org/10.1111/ijac.13628. ■

Получено 25.10.21
© Ибрагим М. И. Байоуми, Ахмед А. М. Эль-Амир, Сабри А. Эль-Кораши, Нассер Х. Шалаби, Эмад М. М. Эвайс, 2022 г.
*Пер. — **С. Н. Клявлина***
(ПАО «Комбинат «Магнезит»)