

М. Шнабель¹ (✉), А. Бур¹, Р. Кокегей-Лоренц², Д. Шмидтмайер², Д. Даттон³

¹ Компания «Almatis GmbH», г. Франкфурт-на-Майне, Германия

² Компания «Almatis GmbH», г. Людвигсхафен-на-Рейне, Германия

³ Компания «Almatis UK Ltd», г. Стоурбридж, Соединенное Королевство

УДК 666.974.2.017:666.762.1.017]:620.16(420)(417)

УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ ЗА СЧЕТ МОДИФИКАЦИИ МАТРИЦЫ

За последние десятилетия неформованные огнеупоры получили широкое распространение в различных отраслях промышленности. Сегодня они активно эксплуатируются в подверженных износу зонах футеровки, в которых ранее применяли только штучные огнеупоры. В отличие от обожженных огнеупорных изделий для получения необходимых свойств неформованная продукция требует спекания непосредственно в тепловом агрегате. Температура службы часто не превышает 1200 °С и не обеспечивает должного спекания огнеупорного бетона. Однако при эксплуатации в диапазоне средних температур к бетонам также предъявляются повышенные требования к химической стойкости, механической прочности или абразивной устойчивости. Важной составляющей огнеупорного бетона является связующая матрица. Она определяет не только технологические и прочностные свойства, но и общие эксплуатационные характеристики. Кальцинированный и реактивный глинозем наряду с диспергирующими добавками существенно влияет на водопотребность, сроки схватывания и прочность. Оптимизация гранулометрического состава тонко- и ультрадисперсных компонентов, включая вяжущие материалы, может улучшить не только технологические свойства бетона, но и его физические характеристики, в частности при средних температурах. В настоящей статье рассмотрено влияние порошков глинозема на качество матрицы бетона в интервале средних температур и представлены способы дальнейшего улучшения эксплуатационных характеристик низкоцементных бетонов.

Ключевые слова: *низкоцементные огнеупорные бетоны (НЦОБ), матрица, кальцинированный и реактивный глинозем, диспергирующий глинозем, водопотребность, предел прочности при сжатии, текучесть, триполифосфат натрия (ТПФ), гексаметафосфат натрия (ГМФН).*

ВВЕДЕНИЕ

Более 20 лет большинство предприятий по производству огнеупорных материалов специализировались на изготовлении низкоцементных огнеупорных бетонов (НЦОБ). Их составы практически не изменились с момента создания, за исключением некоторых сырьевых компонентов, замена которых была вызвана экономическими причинами. Зададимся вопросом, насколько целесообразны научно-исследовательские работы в области подобных «простых» смесей?

С течением времени изменились требования, предъявляемые к огнеупорным бетонам в службе. Основным требованием стало увеличение продолжительности кампании и, как следствие, улучшение экономических показателей благодаря оптимальному соотношению цены и качества. Изготовление футеровки из огнеупорного бетона может производиться в

сложных климатических условиях. Эта работа также может быть связана с перевозками на дальние расстояния и не всегда выполняться специально обученным персоналом. В силу этих обстоятельств возникает потребность в огнеупорных материалах, не только обладающих улучшенными служебными свойствами, но и технологичных для упрощения процесса изготовления футеровки. Эти критерии можно обобщить следующим образом:

- простота укладки (виброуплотнение, саморастекающийся бетон, перекачивание бетононасосом);
- быстрое увлажнение (замешивание);
- контролируемое и гарантированное схватывание;
- устойчивость к колебаниям температур;
- короткое время, предшествующее снятию опалубки или извлечению из формы;
- длительные сроки хранения (устойчивость к старению).

Таким образом, для улучшения эксплуатационных характеристик необходимо внимательно изучить состав «простых» смесей. Огнеупорный бетон состоит из двух частей: заполнителя и более мелких порошков (ма-



М. Шнабель

E-mail: marion.schnabel@almatis.com

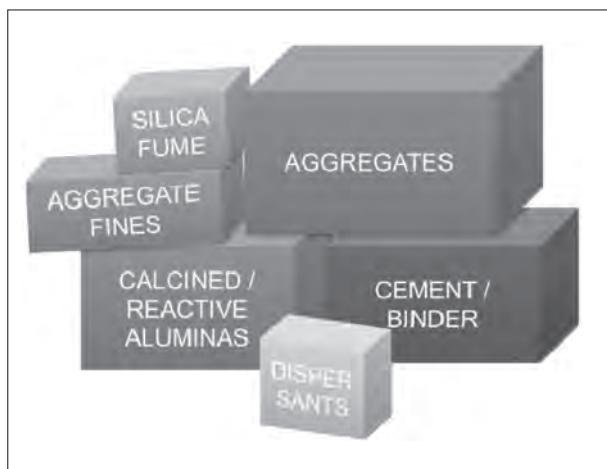


Рис. 1. Состав дефлокуированных низкоцементных и ультранизкоцементных огнеупорных бетонов

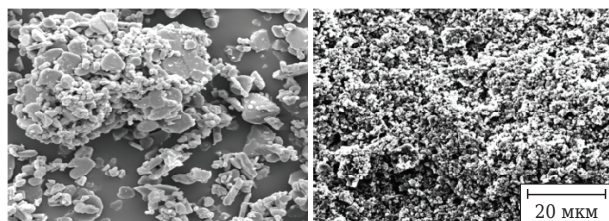


Рис. 2. Микрофотография кальцинированного (слева) и реактивного (справа) глинозема

трицы). На долю заполнителя, к которому относят все компоненты с размерами частиц более 45 мкм, приходится 65–75 % общей массы смеси. В качестве зернистой составляющей в промышленных масштабах часто используют шамот, боксит, коричневый электрокорунд, андалузит или их комбинации.

С 2011 г. компания «Almatis» выпускает спеченный заполнитель марки BSA 96 для более жестких условий эксплуатации. Качество этих сырьевых материалов во многом определяет свойства огнеупорного бетона [1]. Матрица дефлокуированного огнеупорного бетона обычно включает пять типов сырьевых компонентов: кальцинированный и/или реактивный глинозем, микрокремнезем, кальцийалюминатный цемент, добавки для диспергирования и регулирования срока схватывания, а также тонкодисперсный наполнитель (рис. 1). Цемент и тонкодисперсный наполнитель (< 45 мкм) имеют сравнительно большой медианный диаметр частиц d_{50} и характеризуются широким распределением частиц по размерам. Они относятся к крупнодисперсной составляющей матрицы, в то время как микрокремнезем и реактивный глинозем — к тонкодисперсной, с $d_{50} < 1$ мкм [2].

Несмотря на то, что доля компонентов матрицы в составе бетона составляет только

25–35 %, их качество сильно влияет на характеристики бетона:

- растекаемость (через водопотребность);
- технологичность (время замешивания и сроки схватывания);
- прочность (после выдержки при комнатной температуре, сушки при 110 °С) и высокотемпературную прочность;
- постоянство объема и износостойкость при температуре службы.

Это означает, что матрица представляет особый интерес для поиска решений по улучшению качества бетона.

Е-SY 1000 — СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ РЕАКТИВНЫЙ ГЛИНОЗЕМ

При использовании заполнителя с низким содержанием Al_2O_3 в состав дефлокуированного бетона кроме микрокремнезема часто вводят кальцинированный глинозем, чтобы повысить огнеупорность матрицы за счет более высокого содержания Al_2O_3 [3]. При этом влияние глинозема на гранулометрический состав смеси зачастую не учитывается. В результате этого выпускаемая продукция не обладает оптимальными свойствами. Тонкомолотый кальцинированный глинозем может иметь показатель d_{50} , близкий к d_{50} реактивного глинозема средней крупности. Тем не менее эти разновидности глинозема обнаруживают существенные различия (рис. 2).

В кальцинированном глиноземе присутствуют недоизмельченные пористые агломераты, сложенные отдельными кристаллами Al_2O_3 , которые поглощают часть воды затворения и поэтому влияют на текучесть бетона. В результате этого при укладке бетона приходится добавлять больше воды для обеспечения необходимых формовочных свойств. В свою очередь, реактивный глинозем измельчен до первичных кристаллов (монокристаллов). Значение d_{50} мономодального реактивного глинозема сопоставимо с диаметром монокристаллов, которые не имеют пор и, следовательно, не поглощают воду.

В зависимости от характера распределения частиц по размерам реактивный глинозем подразделяется на две группы: мономодальный и мультимодальный. Для формирования желаемой упаковки частиц мономодальный реактивный глинозем, схожий по зерновому строению с реактивным глиноземом СТС 20, необходимо комбинировать с другими материалами, например с микрокремнеземом, частицы которого заполняют поры ультрадисперсного диапазона. В восстановительной атмосфере, в которой при-

менение SiO_2 нежелательно, в качестве ультрадисперсного компонента может использоваться реактивный глинозем, например марки RG 4000. Под мультимодальным зерновым строением понимается характеристика, имеющая более одного пика на кривой распределения частиц по размерам. Глинозем марок E-SY — это синтетический мультимодальный реактивный глинозем, получаемый путем совместного помола. В результате этого конечный продукт имеет более однородный состав и улучшенные реологические свойства по сравнению с однокомпонентными составами. Глинозем E-SY 1000 представляет собой синтетический глинозем с бимодальным гранулометрическим составом и типичным $d_{50} = 1,9$ мкм, удельная поверхность (БЭТ) равна $3,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Зерновой состав характеризуется высоким содержанием ультратонкой фракции и некоторым количеством более крупного материала размерами до 45 мкм (рис. 3). Бетонные смеси, содержащие E-SY 1000, быстро увлажняются и легко замешиваются, поэтому для приготовления бетона пригодны менее энергоемкие смесители, например шнековые или обычные гравитационного типа [4, 5].

Для сравнительной оценки влияния кальцинированного, реактивного и специализированного глинозема на водопотребность бетонной смеси и прочность использовали бетон на основе BSA 96. Химический состав бетона оставался неизменным за счет добавки табулярного глинозема марки T60/T64 фракции мельче 0,045 мм. Составы экспериментальных смесей представлены в таблице. На рис. 4 показана водопотребность трех разных составов бетона при одинаковой растекаемости. Водопотребность бетона состава 1, содержащего 10 % кальцинированного глинозема СТ 9 FG, находится на достаточно низком уровне — 4,7 % благодаря присутствию в его составе диспергирующего глинозема и тонкомолотого наполнителя строго определенного гранулометрического состава в виде табулярного глинозема T60/T64. При замещении кальцинированного глинозема СТ 9 FG на мономодальный реактивный CTC 20 (бетон состава 3) водопотребность снижается на 0,2 %. Дальнейшее повышение эффективности упаковки частиц в матрице бетона и уменьшение добавки воды до 4,2 % наблюдается при использовании специализированного реактивного глинозема E-SY 1000 (бетон состава 2). Уменьшение водопотребности бетонной смеси на 0,5 % предполагает уменьшение открытой пористости бетона на 1,2–1,7 об. % наряду с улучшением прочностных характеристик бетона, стойкости к эрозии и истиранию.

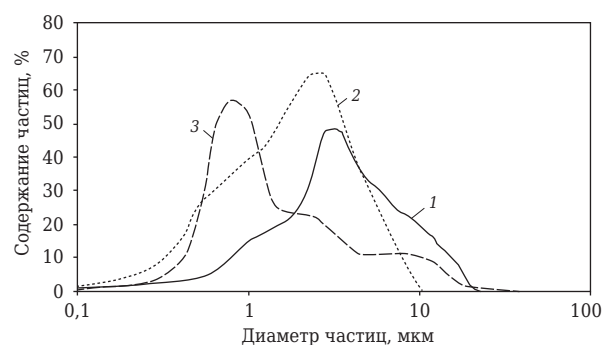


Рис. 3. Кривые распределения частиц по размерам (Cilas) кальцинированного глинозема СТ 9 FG (1) и реактивного CTC 20 (2) и E-SY 1000 (3)

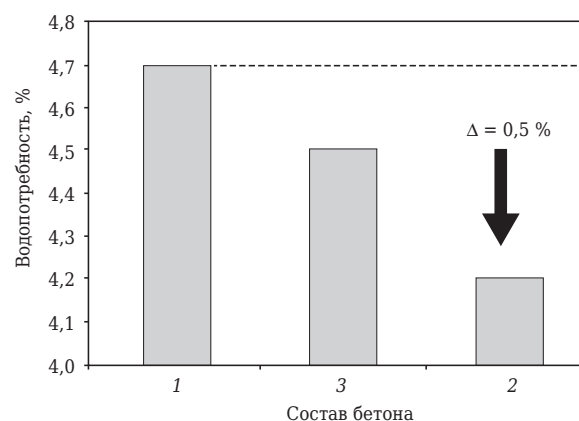


Рис. 4. Водопотребность бетона составов 1–3, содержащих в матрице глинозем разных типов

Составы бетонов, содержащих в тонкомолотой части (матрице) микрокремнезем и глинозем разных типов

Компонент	Состав бетона		
	1	2	3
Коричневый спеченный глинозем BSA 96 фракции, мм:			
3–6	25	25	25
1–3	20	20	20
0,5–1	15	15	15
< 0,5	15	15	15
Глинозем:			
табулярный T60/T64 (< 45 мкм)	7	–	7
кальцинированный СТ 9 FG	10	–	–
реактивный:			
E-SY 1000	–	17	–
CTC 20	–	–	10
Микрокремнезем 955 U	3	3	3
Цемент СА-270	5	5	5
Добавки:			
M-ADS 1	0,5	0,5	0,5
M-ADW 1	0,5	0,5	0,5

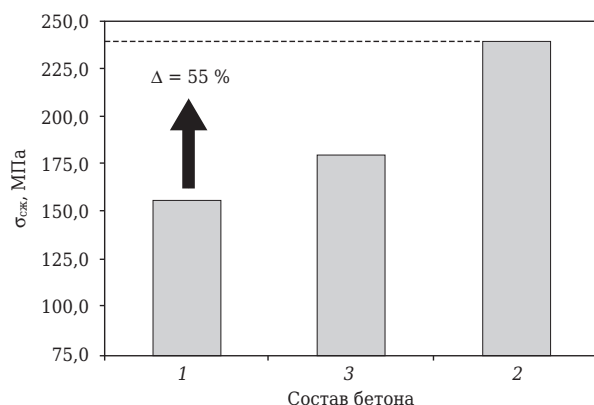


Рис. 5. Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ бетона составов 1–3, содержащих в матрице глинозем разных типов (после обжига при 800 °C в течение 5 ч)

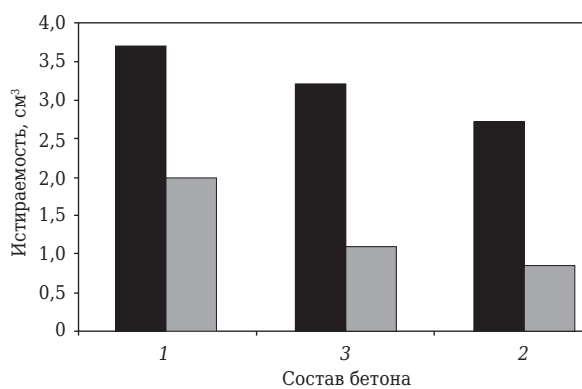


Рис. 6. Истираемость вибролитых бетонов на основе глинозема разных типов при 20 °C по ASTM C 704 (■) и 1200 °C (■)

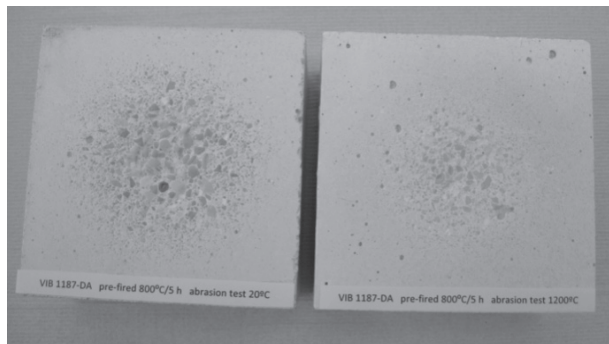


Рис. 7. Образцы из НЦОБ на основе BSA 96, микрокремнезема и реактивного глинозема E-SY 1000 после испытаний на истираемость при 20 (слева) и 1200 °C (справа)

В промышленности температура технологических процессов часто недостаточно высока для начала формирования в бетоне керамической связки. Поэтому его прочность определяется главным образом плотностью упаковки компонентов и силами адгезии между ультрадисперсными частицами. Можно предположить, что смеси, в состав которых

входит микрокремнезем, содержат достаточное количество коллоидных частиц. Однако, как показано на рис. 5, добавка реактивного глинозема ведет к дальнейшей оптимизации состава таких смесей. В результате замены кальцинированного глинозема СТ 9 FG на реактивный E-SY 1000 $\sigma_{сж}$ бетона после обжига при 800 °C в течение 5 ч увеличился на 55 %.

Существенный рост показателей механической прочности бетона при средних температурах обуславливает его высокую абразивную стойкость. Согласно ASTM C 704 истираемость бетона на основе глинозема E-SY 1000 при комнатной температуре составила менее 3 см³ (рис. 6). На основании стандарта Немецким институтом огнеупоров и керамики (DIFK), г. Хёр-Гренцхаузен, была разработана методика определения истираемости при повышенных температурах. Результаты испытаний на истираемость при 1200 °C оказались даже лучше — менее 1 см³. Это можно объяснить прочным сцеплением зерен спеченного заполнителя BSA 96 с плотной и стабильной при высоких температурах матрицей бетона (рис. 7).

ДИСПЕРГИРУЮЩИЙ ГЛИНОЗЕМ M-ADS, M-ADW

Одно из важнейших условий при замешивании НЦОБ — равномерное распределение компонентов матрицы. Выполнение этого условия раскрывает в полной мере преимущества плотной упаковки компонентов в виде резкого снижения объема воды затворения и улучшения реологических свойств. Для разрушения агрегатов из высокодисперсных частиц используют диспергаторы. Другие добавки влияют на процессы гидратации цемента и являются регуляторами срока схватывания. Среди традиционных диспергаторов можно выделить фосфаты: триполифосфат натрия (ТПФ), гексаметафосфат натрия (ГМФН) и их комбинации. Они до сих пор используются в НЦОБ, предназначенных для эксплуатации при средних температурах. В бетоны, дефлокулированные фосфатами, для регулирования времени живучести и срока схватывания вводят замедлители процесса твердения, например лимонную кислоту или лимоннокислый натрий.

Диспергирующие глиноземы — это высокоэффективные диспергаторы нового поколения, которые одновременно выполняют две функции: эффективно диспергируют частицы в неформованных смесях и позволяют корректировать скорость твердения бетона с учетом индивидуальных требований. Для неформованных масс, содержащих добавки микрокремнезема, приме-

няют диспергирующие глиноземы двух типов: замедлители твердения M-ADS 1, M-ADS 3 (более сильный замедлитель) и ускоритель — M-ADW 1. Замедлитель и ускоритель используют совместно в заранее установленной пропорции, обеспечивающей желаемые сроки твердения. Согласно рекомендациям, общее количество диспергирующего глинозема, вводимого в неформованные смеси, составляет примерно 1 мас. %. Этого количества достаточно для эффективного диспергирования частиц смеси при любом соотношении замедлителя S и ускорителя W (рис. 8).

По сравнению с классическими дефлокулянтами на основе фосфатов диспергирующий глинозем обеспечивает ряд преимуществ:

- более эффективное снижение водопотребности и, как следствие, увеличение механической прочности и стойкости к истиранию;
- регулирование времени живучести бетона при незначительном влиянии на начало твердения;
- увеличение срока хранения бетонной смеси.

На рис. 9 показано сравнительное влияние диспергирующего глинозема и комбинации ТПФ с лимонной кислотой на некоторые свойства бетона. В экспериментальных бетонах составов 1 (с кальцинированным глиноземом) и 3 (с мономодальным реактивным глиноземом) диспергирующие глиноземы M-ADS 1, M-ADW 1 были заменены на 0,05 % ТПФ и 0,01 % лимонной кислоты. Воду добавляли в количестве, необходимом для достижения растекаемости исходных составов. В обоих случаях водопотребность увеличилась на 0,5 %. Соответственно показатели прочности после обжига (800 °C, 5 ч) ниже у составов, содержащих ТПФ и лимонную кислоту.

После укладки бетона особое значение приобретает характер нарастания прочности. При извлечении шаблона важно быть уверенным в том, что бетон набрал необходимую прочность в заданный промежуток времени. Нарастание прочности связано с гидратацией цементного вяжущего. О ходе гидратации цемента в НЦОБ можно судить по температуре экзотермической реакции. Нарастание прочности бетона и экзотермический максимум хорошо коррелируют между собой (рис. 10). При использовании диспергирующих глиноземов потеря бетоном текучести и начало набора прочности соответствуют времени начала экзотермической реакции.

На рис. 11 показано изменение температуры экзотермической реакции в экспериментальных бетонах составов 1 и 2, содержащих ТПФ и лимонную кислоту или диспергирующие глиноземы. Наблюдаются замедление процесса гидратации и, как следствие, твердения бе-

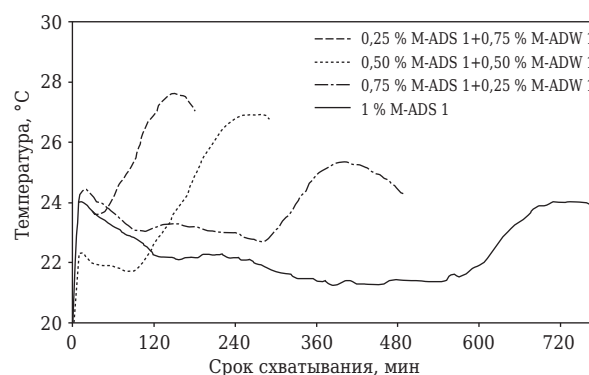


Рис. 8. Влияние различных комбинаций диспергирующих глиноземов на срок схватывания бетона. Характер протекания экзотермической реакции в НЦОБ на основе шамота (содержит микрокремнезем)

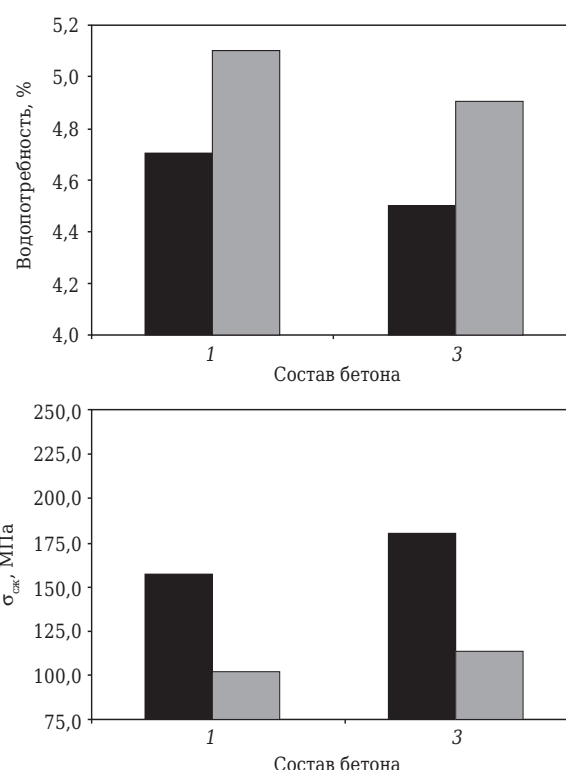


Рис. 9. Изменения водопотребности и $\sigma_{сж}$ бетона после обжига (800 °C, 5 ч) при замене M-ADS 1 и M-ADW 1 (■) на ТПФ и лимонную кислоту (■)

тона в присутствии ТПФ и лимонной кислоты. Время появления максимума экзотермической реакции у бетонов с добавкой диспергирующего глинозема наблюдается после 6–8 ч, в то время как у бетонов с ТПФ — после 12 ч. Этот эффект проявляется в лабораторных условиях при 20 °C и усугубляется с понижением температуры [6]. Следует отметить, что для смесей, содержащих фосфаты, характерна первоначальная, менее выраженная экзотермическая реакция, предшествующая основной. Ее пик соответствует потере текучести и не-

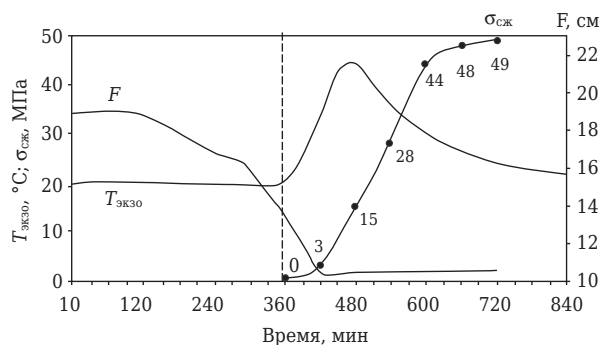


Рис. 10. Взаимосвязь температуры протекания экзотермической реакции $T_{\text{экзо}}$ в бетоне, его текучести F и набора прочности $\sigma_{\text{сж}}$

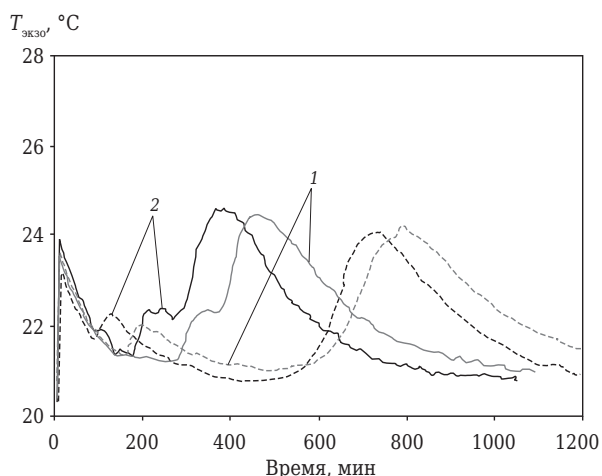


Рис. 11. Сопоставление экзотермических реакций в экспериментальных бетонах составов 1 (серое) и 2 (черное): сплошные линии — с диспергирующими глиноземами M-ADS и M-ADW; пунктирные линии — с ТПФ и лимонной кислотой

которому загустеванию бетона. В ряде случаев он рассматривается как начало твердения, но в действительности совершенно не связан с основными процессами гидратации, обуславливающими твердение бетона и безопасное извлечение шаблона. В действительности раннее загустевание в сочетании с относительно длительным схватыванием бетона, содержащего ТПФ и лимонную кислоту, существенно повышает риск оползания или повреждения футеровки при извлечении шаблона. И наоборот, регулирование срока схватывания путем изменения соотношения диспергирующих глинозёмов, замедлителя и ускорителя (см. рис. 8) обеспечивает необходимую технологическую надежность при изготовлении монолитной футеровки или бетонных изделий.

Другое преимущество диспергирующих глинозёмов перед классическими системами на основе фосфатов и лимонной кислоты — замедление старения сухих бетонных смесей.

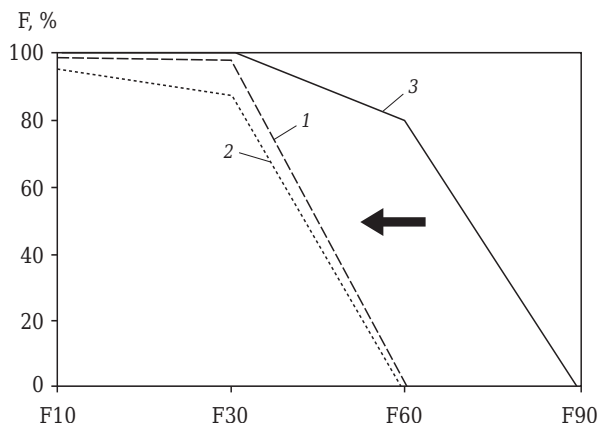


Рис. 12. Изменение текучести НЦОБ с диспергирующими глиноземами (0,5 % M-ADS и 0,5 % M-ADW) через 30 (1) и 332 сут хранения (2); 3 — свежеприготовленная смесь

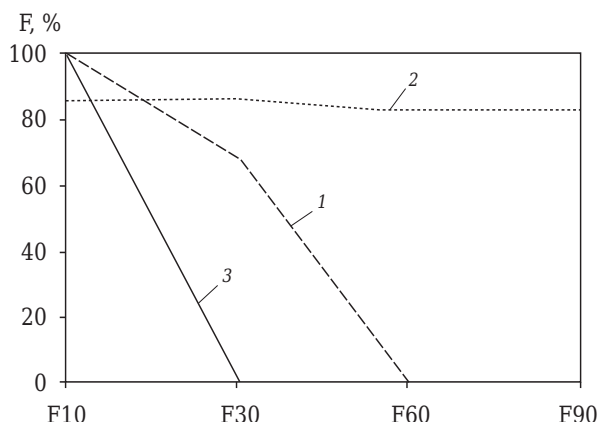


Рис. 13. Изменение текучести СЦОБ с добавкой 0,02 % лимонной кислоты и обычного дефлокулянта через 1 (1) и 8 сут хранения (2) [7]; 3 — свежеприготовленная смесь

Рис. 12 отражает характер старения шамотного НЦОБ, дефлокулированного диспергирующими глиноземами, в течение 11 мес. Текучесть через 10, 30 и 60 мин (F10, F30, F60) выражена в процентном отношении к начальной, т. е. сразу после замешивания бетона. Как показано на рис. 10, потеря текучести соответствует началу набора прочности. Начало твердения бетона из свежеприготовленной бетонной смеси составило 70–80 мин и после 30 сут сократилось на 30 мин. В течение последующих 10 мес дальнейших изменений времени живучести и сроков схватывания не отмечено. После 11 мес хранения время сохранения бетоном подвижности не изменилось, как и характер набора прочности [6]. На рис. 13 показано изменение текучести среднецементного огнеупорного бетона (СЦОБ) на основе коричневого электрокорунда и обычного дефлокулянта с добавлением лимонной кислоты. Время живучести бетона из свежеприготовленной смеси сравнительно

невелико и составляет 30 мин несмотря на добавку лимонной кислоты для замедления твердения. После 1 сут хранения этот показатель уменьшился примерно на 30 мин. Спустя 8 сут хранения были отмечены существенные изменения — время живучести бетона превысило 220 мин. Даже небольшая добавка лимонной кислоты, необходимая в ряде случаев для продления живучести бетона, дефлокулированного фосфатами, может значительно замедлить процессы гидратации и, как следствие, набор прочности. В результате этого возникает риск того, что шаблон будет извлечен раньше, чем бетон набрал достаточную прочность. Этого можно избежать, используя диспергирующие глиноземы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Небольшие корректировки состава позволяют улучшить качество НЦОБ и обеспечить его соответствие возрастающим эксплуатационным требованиям.

- Замена кальцинированного глинозема на реактивный глинозем, например СТС 20 на E-SY 1000, в классическом НЦОБ с микрокремнеземом ведет к уменьшению водопотребности и повышению прочности даже при средних температурах.

- Быстрое увлажнение E-SY 1000 снижает вероятность добавки в бетон избыточного ко-

личества воды. Вместе с тем использование менее энергоемких смесителей, например шнекового типа, не оказывает негативного влияния на однородность бетона.

- Бетоны на основе спеченного глинозема BSA 96, в состав матрицы которых входит глинозем E-SY 1000, обладают высокой абразивостойкостью не только при комнатной температуре, но и при температуре эксплуатации.

- Заменяя классические диспергаторы (фосфаты с добавкой лимонной кислоты) на диспергирующий глинозем, можно существенно уменьшить водопотребность бетонной смеси независимо от компонентного состава матрицы.

- Бетонные смеси, содержащие диспергирующие глиноземы, характеризуются стабильными сроками схватывания при длительном хранении, что гарантирует предсказуемое поведение бетона при заливке.

- Наличие замедлителя и ускорителя твердения среди диспергирующих глиноземов позволяет регулировать время живучести бетона, не оказывая отрицательного влияния на скорость набора прочности.

Эти положения доказывают, что резервы для повышения качества «простых» бетонов, применяемых в промышленности, до сих пор не исчерпаны.

Библиографический список

1. **Amthauer, K.** New European sinter aggregate with 96 % Al_2O_3 / K. Amthauer [et al.] // 54. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2011.
2. **Laurich, J. O.** Synthetic Alumina Raw Materials — Key Elements for Refractory Innovations / J. O. Laurich, A. Buhr // Proc. of Unitecr '99 Congress, Berlin, Germany. — P. 348–355.
3. **Liu X.** et al. Upgrading Castable Performance through Matrix Optimization / X. Liu [et al.] // Austceram, Perth, Australia, 2002.
4. **Büchel, G.** E-SY 1000 and E-SY 2000 — new reactive aluminas for easy workability of castables / G. Büchel [et al.] // Iv. Int. Scientific Conference Refractories, Kosice, Slovakia, April 24–26, 2006.
5. **Kockeey-Lorenz, R.** E-SY Aluminas for Easy to Use High Performance Castables / R. Kockeey-Lorenz

[et al.] // 53. Int. Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2009. — P. 86–88.

6. **Van Garsel, D.** New Developments of the Improved Durability of Alumina Based Castables / D. van Garsel [et al.] // IRE Colloquium, Johannesburg, South Africa, July, 1997.

7. **Krebs, R.** Innovationen bei verflüssigten Feuerbetonen / R. Krebs // Refractory and chimney congress 2003 of GARC (German Association of Refractories and Chimneys), Düsseldorf, Germany, June 16, 2003. ■

Получено 12.02.15

© М. Шнабель, А. Бур, Р. Кокегей-Лоренц, Д. Шмидтмайер, Д. Даттон, 2015 г.

© Пер. — А. С. Киселёв (компания «Кофермин Роштоффе ГмбХ & Ко. КГ»), 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



<http://www.carbon2015.org>

12–17 июля 2015 г.

Ежегодная международная конференция
по углеродным материалам —
Карбон 2015

г. Дрезден, Германия