



К. Т. Н. Ю. Н. Трепалина, д. Т. Н. Е. И. Евтушенко,
К. Т. Н. В. А. Дороганов (✉)

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 666.974.2:666.762.11]:666.9

МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫЕ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ*

Разработка новых высокоэффективных композиционных материалов является важным направлением для эффективной деятельности огнеупорных предприятий. Установлено, что использование вяжущих суспензий в качестве как компонента массы, так и самостоятельного материала позволяет расширить области применения разработанных материалов. Эффективность использования корундовых покрытий увеличивает срок службы тепловых агрегатов.

Ключевые слова: механохимическое активирование, фосфатсодержащее связующее, электроплавленный корунд, ортофосфорная кислота, предел прочности при сжатии, открытая пористость, устойчивость к агрессивным средам.

В связи с уменьшением объема производства огнеупоров в РФ возникает потребность в разработке новых высокоэффективных композиционных материалов, способных заменить существующие. Область применения вибрационных тиксотропных масс, кроме монолитной футеровки, наиболее перспективна для изготовления бетонных крупногабаритных фасонных изделий. Существенным недостатком таких бетонов на основе фосфатов являются пониженные термомеханические характеристики. Добиться их улучшения можно за счет применения механохимических фосфатсодержащих вяжущих. Бетоны на вяжущих суспензиях характеризуются пониженным (~1,8 %) содержанием P_2O_5 .

Цель настоящего исследования — разработка огнеупорных масс, применяемых для получения изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами. Исследованы возможности применения вяжущей суспензии в качестве защитных покрытий [1], предотвращающих разрушение огнеупоров при воздействии на них высоких температур и агрессивных сред. Для достижения поставленной цели проводили:

- комплексное исследование структурно-механических свойств вяжущих на основе фосфатсодержащих связующих, разработку условий формования, оценку физико-механических характеристик материалов;

- разработку составов и технологии корундовых связующих суспензий и покрытий с ограниченным содержанием фосфат-иона для защиты огнеупоров при воздействии на них высоких температур и агрессивных сред;

- исследование стойкости к агрессивным средам разработанного материала и покрытий на основе вяжущих суспензий.

В качестве исходных материалов для исследований был использован природный (огнеупорная глина) и технического происхождения (электроплавленный корунд). В соответствии с ГОСТ 28874 огнеупорные безобжиговые неформованные порошки, смеси и массы включают огнеупорный наполнитель и связующее, которое способно схватываться и твердеть при достаточно низких температурах с образованием структур, сохраняющих прочностные характеристики при нагревании. Фосфатные связующие представляют собой гетерогенные системы. Алюмофосфатные связи образуются при взаимодействии между глиноземистыми материалами и ортофосфорной кислотой. На активность порошка можно влиять изменением условий его получения [2, 3].

Рассмотрим пример взаимодействия тонкомолотого электрокорунда фракции мельче 0,5 мм с ортофосфорной кислотой при 20–25 °С, когда образуются растворимые в воде кислые фосфаты алюминия, количество которых увеличивается в процессе суспендирования. Методом титрования определяли кинетику взаимодействия H_3PO_4 с дисперсной фазой в зависимости от длительности помола. Результаты исследований показали, что количество прореагировавшей кислоты зависит от условий помола (совместный или раздельный с последующим суспендированием). Интенсивность реакции ортофосфорной кислоты с корундом показывает, что образование алюмо-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).

✉
В. А. Дороганов
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

фосфатов протекает активнее на начальной стадии совместного помола — до 23 % в первые 8 ч (рис. 1). При раздельном помоле с последующим суспендированием реакция протекает медленно, 5–11 % кислоты реагирует в начальный период времени затворения, совместимого со временем совместного помола. На рис. 2 показана структура вяжущих, полученных различными способами; видны зоны разложения непрореагировавшей кислоты при нагреве до 200–250 °С.

В ходе работы изучали влияние концентрации ортофосфорной кислоты на свойства вяжущей

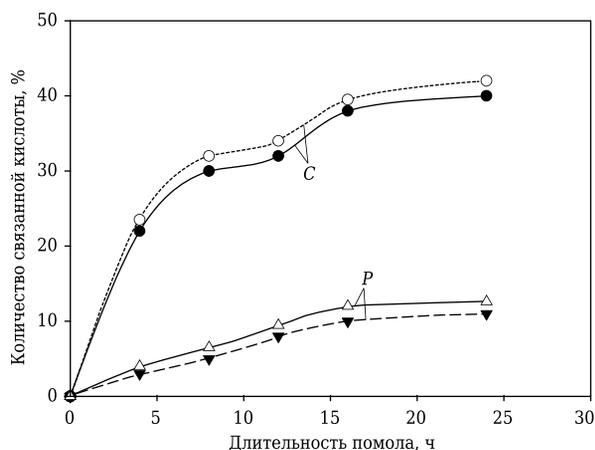


Рис. 1. Влияние механохимического активирования на кинетику взаимодействия H_3PO_4 (3,75 % P_2O_5) с дисперсной фазой (электроплавленным корундом) при 20 (●, ▼) и 40 °С (△, ○): C — совместный помол; P — раздельный помол с суспендированием

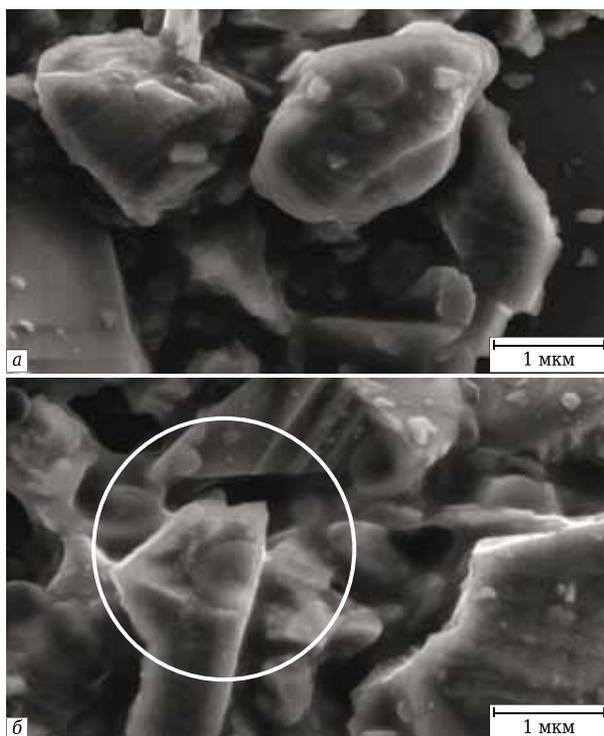


Рис. 2. Микроструктура фосфатсодержащего вяжущего совместного (а) и раздельного помола (б) при температуре нагрева поверхности корунда до 250 °С

щей суспензии из электрокорунда. Экспериментально установлено, что применение кислоты 25 %-ной концентрации позволяет добиться более высоких физико-механических характеристик образцов из суспензий на основе корунда. Вяжущие получали в процессе совместного помола компонентов в ортофосфорной кислоте плотностью 1140 кг/м³. Количество H_3PO_4 определяли достижением вязкости суспензии 0,09–0,10 Па·с. Дисперсность вяжущих характеризовалась содержанием остатка частиц на сите № 0063 (<60 мкм) 0,5–2,0 %. Результаты исследований реологических свойств показали, что суспензии имеют тиксотропный характер течения.

На основе разработанных вяжущих суспензий изучали массы с пониженным количеством P_2O_5 , сопоставляя их с аналогами, производимыми на огнеупорных предприятиях. В разрабатываемых массах ССП (смесь совместного помола), состоящую из глины и корунда фракции мельче 0,25 мм, заменили на вяжущую суспензию и огнеупорную глину в количестве, равном применяемому в заводских аналогах. В таблице приведен вещественный состав испытываемых масс огнеупорных материалов. На рис. 3 показана зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ масс корундового состава от температуры термообработки. У заводских составов $\sigma_{сж}$ достигал 45 МПа; $\sigma_{сж}$ экспериментальных масс статического формования колебался от 40 до 55 МПа, вибролитых — от 25 до 80 МПа. У данных составов связующие с пониженным содержанием P_2O_5 показали высокие характеристики. Массы экспериментального и заводского составов статического формования сопоставимы по физико-механическим свойствам, у масс, полученных методом вибролитья, показатели прочности возрастают в 2 раза. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что наиболее перспективными в плане дальнейшего изучения являются образцы корундового состава в виде бетонных масс, которые могут иметь расширенную область применения.

Для оценки устойчивости к агрессивным воздействиям изучали краевой угол смачивания разработанных составов экспериментальных масс шлаком и расплавом стекла. Коррозия огнеупорных материалов в большей степени зависит от химической природы огнеупора и расплава, а также краевого угла смачивания огнеупора расплавом. Вяжущие суспензии могут использоваться в качестве защитных покрытий огнеупоров. Коррозионную стойкость оценивали по краевому углу смачивания в интервале от 800 до 1400 °С в высокотемпературной печи специальной конструкции. На рис. 4 показаны образцы с краевым углом смачивания после воздействия капли расплава боросиликатного стекла и расплава шлака при конечной температуре. Образцы отбирали от разных огнеупорных материалов, на поверхности которых образуется капля расплава при 1400 °С.

Образцы без покрытия характеризовались очень низким значением краевого угла смачивания, особенно при испытании расплавом шлака — краевой угол смачивания практически равен 0. В экспериментах оценивали влияние расплавов боросиликатного стекла производства ЗАО «Бо-

рисовское стекло» и электрометаллургического шлака ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат». Минимальный краевой угол смачивания наблюдается у составов на основе массы ММК-80, максимальный — у образцов с алюмофосфатным покрытием. Это свидетельствует о высокой эффективности защитного слоя, что существенно увеличивает срок службы футеровки при воздействии расплава шлака или стекла. Устойчивость к агрессивным расплавам определяли также тигельным методом. В тигли засыпали стекольную шихту и обрабатывали при 1450 °С. Глубина проникновения расплава отмечена на рис. 5. Такой метод еще раз подтвердил эффективность действия защитных покрытий [4].

Рентабельность выпускаемой продукции составит предположительно 22 %. Таким образом,

Состав огнеупорных материалов

Состав массы	Содержание компонента, %			
	заполнитель	ССП (глина)	H ₃ PO ₄ (ρ = 1450 кг/м ³)	вязущая суспензия
Заводской	85	15	6–8	–
Экспериментальный:				
статического формования	73	7	–	20
вибролитого формования	60–65	–	–	35–40

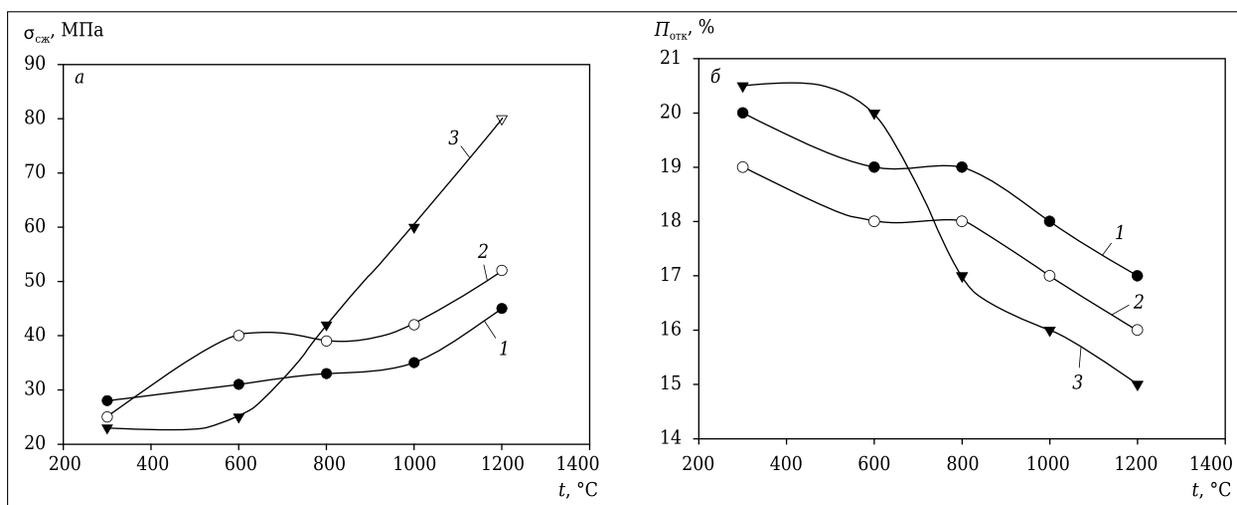


Рис. 3. Зависимости предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и открытой пористости $P_{отк}$ от температуры термообработки t : 1 — масса ММК-88 (заводской состав) с содержанием 2,5 + 3,0 % P₂O₅; 2 — корунд + глина + корундовая суспензия (0,7 % P₂O₅); 3 — корунд + корундовая суспензия (1,2 % P₂O₅)

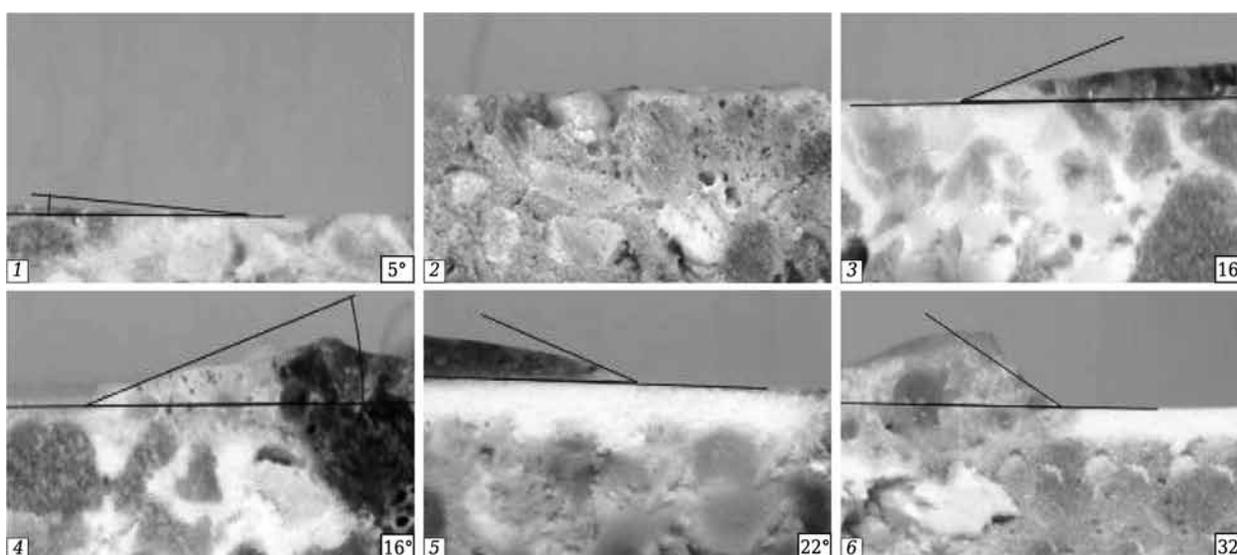


Рис. 4. Взаимодействие расплава стекла (а) и шлака (б) с материалами на основе алюмофосфатных связующих при 1400 °С: 1, 2 — образец на основе массы ММК-88; 3, 4 — образец из композиционного материала на основе алюмофосфатной связки; 5, 6 — образец на основе массы ММК-88 с алюмофосфатным покрытием

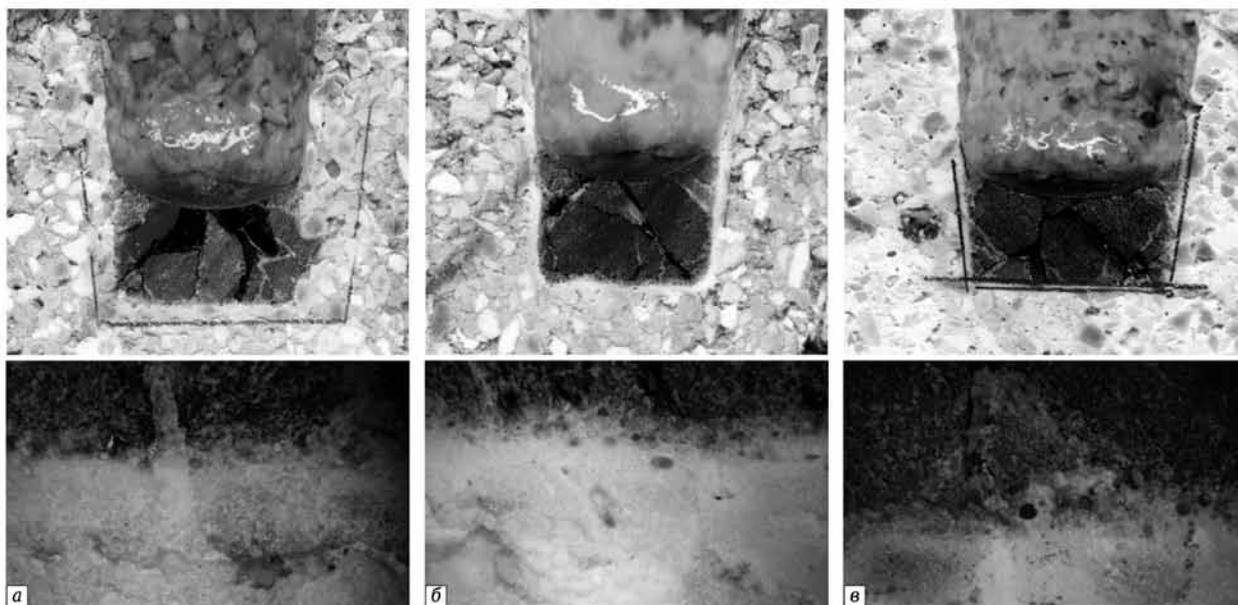


Рис. 5. Стеклоустойчивость корундовых материалов: *а* — образец заводского состава без покрытия; *б* — образец заводского состава с покрытием из корундовой суспензии; *в* — образец из экспериментальной массы

установлены основные закономерности механоактивированного синтеза вяжущих фосфатсодержащих огнеупорных материалов, заключающиеся в том, что:

- фосфатная часть в процессе синтеза на стадии совместного помола с исходной матрицей сокращает содержание P_2O_5 в 1,5–2,0 раза;
- полученные вяжущие характеризуются тиксотропным характером течения;
- содержание коллоидного компонента составило 1,8–2,3 %.

Установлено, что при использовании механохимического активирования в алюмосиликатных матрицах и бетонах на их основе по мере увеличения содержания Al_2O_3 повышается термостойкость и улучшаются физико-механические свойства материалов, а также устойчивость к агрессивным средам при эксплуатации. В результате проведенного исследования были разработаны:

- методы активации материала ортофосфорной кислотой и модификаторов в вяжущих су-

Библиографический список

1. **Кашеев, И. Д.** Основы формирования защитных покрытий на огнеупорах / И. Д. Кашеев // Огнеупоры. — 1991. — № 3. — С. 5–7.
2. **Немец, И. И.** Корундовые бетоны на модифицированных фосфатсодержащих вяжущих / И. И. Немец, Ю. Н. Трепалина, В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2008. — № 5. — С. 32–35.
- Nemets, I. I.** Corundum concretes based on modified phosphate-containing binders / I. I. Nemets, Yu. N. Trepalina, V. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 3. — P. 205–208.
3. **Евтушенко, Е. И.** Теплоизоляционные материалы на основе искусственных керамических вяжущих различного состава / Е. И. Евтушенко, Н. А. Перето-

спензиях, отличающиеся пониженным (1,6–1,9 %) содержанием P_2O_5 по сравнению с производственными (2,5–3,4 %) и повышенной устойчивостью к агрессивным средам;

- составы композиционных корундовых бетонов, обладающих высокими значениями прочности и термостойкости;

- огнеупорные бетоны на основе модифицированного ортофосфорной кислотой связующего, которые характеризуются улучшенными термомеханическими и физико-химическими показателями;

- технологические рекомендации для производства изделий из предлагаемых масс пластическим формованием, набивкой и виброформованием. Использование вяжущих суспензий в качестве покрытий позволяет повысить коррозионную устойчивость огнеупорных материалов в 2 раза.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-43-08046.

кина, В. А. Дороганов [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 6. — С. 149–151.

4. **Трепалина, Ю. Н.** Высокоглиноземистые композиционные бетоны и покрытия на основе модифицированных вяжущих суспензий на фосфатных связках / Ю. Н. Трепалина, В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко // Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 36–39.

Trepalina, Yu. N. High-alumina composite concretes and coatings based on modified phosphate binder suspensions / Yu. N. Trepalina, V. A. Doroganov, E. I. Evtushenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 291–293. ■

Получено 06.03.15

© Ю. Н. Трепалина, Е. И. Евтушенко, В. А. Дороганов, 2016 г.