

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин², Л. В. Остряков³

¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

³ ОАО «Динур», г. Первоуральск, Россия

УДК 666.762.11:691.5].004.12

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонных композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C^*$

Проведены исследования образцов керамобетонных композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$, сформованных способом пневмотрамбования. Огнеупорные набивные массы подобного состава широко применяют при изготовлении монолитных футеровок желобов доменных печей. Изучено влияние температуры обжига и продолжительной (50 и 100 ч) термообработки образцов в интервале 1300–1390 °С на основные характеристики материала. Обнаружено существенное увеличение массы образцов, обусловленное высокотемпературным окислением содержащегося в бетоне карбида кремния. Предложен метод оценки степени окисления карбида кремния.

Ключевые слова: ВКВС, керамобетон, боксит, плавленный кварц, пневмотрамбование, монолитные футеровки, матричная система.

Успешные промышленные испытания опытных партий высокоглиноземистых керамобетонных, полученных на основе ВКВС бокситового шамота, впервые были проведены на НТМК в 1997 г. [1]. За прошедший 20-летний период в ОАО «Динур» по лицензированным ВКВС-технологиям ООО «НВФ «Керамбет-Огнеупор» [2–10] было организовано и осуществлено широкомасштабное промышленное производство различных видов формованных и неформованных огнеупоров с общим объемом выпуска около 140 тыс. т. При этом с технико-экономической точки зрения наиболее эффективными среди новых огнеупоров являются керамобетонные желобные массы композиционного оксидно-карбидноуглеродистого состава в системе

$Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$, применяемые для монолитных футеровок желобов доменных печей на многих металлургических комбинатах РФ [6–13].

В настоящей статье рассмотрен состав огнеупорных бетонов, уплотняемых методом пневмотрамбования или набивки, и изучено влияние термообработки на их свойства.

СОСТАВ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМОБЕТОНОВ И ВКВС ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Различные виды бетонов (керамобетонных), получаемых с применением ВКВС, характеризуются полидисперсностью и в основном многокомпонентным составом [10, 12, 13]. Поэтому керамобетоны можно рассматривать как композиционные (гетерогенные) материалы. Исходные формовочные системы при их получении на макроуровне более удобно рассматривать как дисперсные бинарные системы, состоящие из двух компонентов, или фаз: дисперсионной среды (ВКВС, вяжущей системы или суспензии высокодисперсных компонентов смеси) и дисперсной фазы (полидисперсного огнеупорного заполнителя) [12–15].

Независимо от метода формования (вибролитье, вибротрамбование или набивка, прессование) сформировавшийся керамобетон является композиционным материалом, состоящим из матрицы

* Окончание. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г., части 4–8 — в № 2, 4, 6, 10 и 12 за 2016 г., части 9–13 — в № 2, 4, 8, 10 и 12 за 2017 г.



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

(вяжущей системы) и заполнителя. Допускается, что матрица обладает свойствами непрерывности, а заполнитель имеет границу раздела. При этом зерна заполнителей ограничено (с поверхности) взаимодействуют с вяжущей системой, которая условно принимается гомогенной и объединяет многочисленные полидисперсные частицы заполнителя. Это придает монолитность и заданную форму изделию или футеровке. Матрица обеспечивает передачу механических и термических напряжений на заполнитель, а также может частично предохранять его от коррозионных воздействий благодаря своей тонкокапиллярной структуре, непроницаемой для расплавов [5, 12–15]. В зависимости от типа и состава огнеупорного бетона объемное содержание фаз может колебаться в пределах 25–60 % для матрицы и 40–75 % для заполнителя.

Следует отметить, что отличительным признаком вяжущих систем керамобетонов и низкоцементных бетонов (НЦОБ) является предельно высокая степень их объемной концентрации, достигаемая полидисперсным составом частиц твердой фазы, а также оптимальной дефлокуляцией (разжижением). Для этой группы бетонов применяют термин Deflocculated Castable — разжижаемые бетоны [16]. Механизмы структурообразования (схватывания) и твердения керамобетонов и бетонов на высокоглиноземистых цементах (ВГЦ) существенно различаются. Если для НЦОБ характерен гидратационный механизм, то структурообразование керамобетонов определяется тиксотропным загустеванием, частичным обезвоживанием [1], а твердение протекает преимущественно по контактно-полимеризационному механизму [12, 13].

На рис. 1 показан зерновой состав огнеупорной массы для набивных футеровок, уплотняемых способом пневмотрамбования [6, 12]. С учетом дисперсности и характеристики исходных компонентов смеси на кривой зернового распределения выделено три характерных интервала (I–III). Интервал I соответствует составу матричной системы бетона и при общем содержании около 40 % охватывает область дисперсности частиц от десятков нанометров до 100 мкм. Матричная система содержит не только ВКВС композиционного состава (28–30 %), но и частицы полидисперсного карбида кремния с размером частиц 3–100 мкм, добавки пластифицирующей огнеупорной глины, а также определенную долю (1–2 %) каменноугольного пека.Mono- и среднезернистый огнеупорный заполнитель (интервал II) состоит примерно из равных долей бокситового шамота и полифракционного карбида кремния с $d_{max} = 2$ мм, а также легированного корунда фракции 0,1–1,0 мм. Крупнозернистый заполнитель (интервал III) представлен бокситовым шамотом марки MIDD, характеризующимся открытой пористостью около 10–15 % при содержании Al_2O_3 — около 87 % и SiO_2 — 7 % [17, 18]. При введении мелко- (до 100 мкм) и сред-

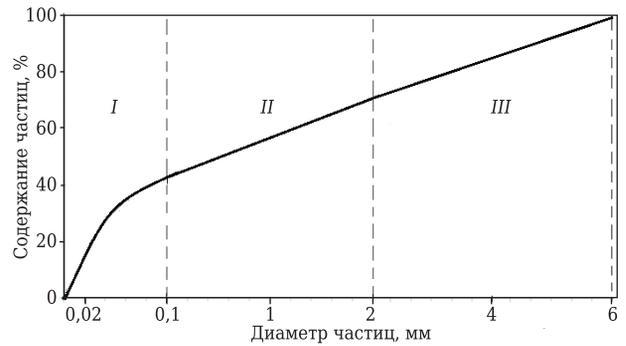


Рис. 1. Интегральная кривая распределения зернового состава огнеупорной набивной массы: I — частицы матричной системы; II — мелкий и среднезернистый заполнитель сложного состава; III — крупный бокситовый заполнитель

незернистого (0,2–2,0 мм) заполнителя на основе SiC при производстве желобных масс высокоглиноземистого состава повышаются шлакоустойчивость, термостойкость, а соответственно, и эксплуатационный ресурс монолитных футеровок. В связи со значительным содержанием в составе масс SiC (14 %) вопрос его окисления в процессе службы является важным.

При окислении SiC наиболее вероятно образование SiO_2 в соответствии с реакциями [19] $SiC + 2O_2 = SiO_2 + CO_2$ и $2SiC + 3O_2 = 2SiO_2 + 2CO$. Согласно [19, с. 40], процесс кристаллохимического превращения $SiC \rightarrow SiO_2$ сопровождается изменением массы на 49,9 % и ростом объема — 107,4 %. Известно [19, с. 60], что при окислении порошков SiC при 1400 °C происходит образование аморфного SiO_2 , а в определенных случаях наблюдается образование кристобалита. Так, для материалов, содержащих наряду с SiC оксид алюминия и графит, в интервале 1100–1300 °C после окисления в течение 20–30 мин образуется кристобалит. При 1400 °C образование кристобалита наблюдается с первых минут окисления [19, с. 60]. На кинетику окисления SiC существенно влияют тип и пористость керамики (самосвязанный или рекристаллизованный SiC) [19]. Введение огнеупорной глины в состав желобных масс улучшает их формуемость в процессе пневмотрамбования. Кроме того, из-за высокой дисперсности она является антиоксидантом [16, с. 595], что замедляет процесс окисления содержащихся в этих массах SiC.

Кроме карбида кремния важным компонентом огнеупорных масс для монолитных футеровок желобов доменных печей является и каменноугольный пек, вводимый в их состав в виде порошка с размером частиц 30–200 мкм (2–2,5 % от общей массы). Данный вид термопластичного пека плотностью 1,1–1,3 г/см³ получают из высокотемпературной коксовой смолы. Эффективность его введения обусловлена тем, что углерод предотвращает проникновение шлака в футеровку. Это связано с его низкой смачиваемостью

шлаком и способностью восстанавливать оксиды железа в шлаке, что приводит к росту эвтектической температуры шлака на поверхности огнеупора с 1330 до 1660 °С. Вязкое шлаковое покрытие, сформированное на поверхности огнеупора, значительно уменьшает износ футеровки [19, 20].

На начальном этапе развития технологии высокоглиноземистых керамобетонов на основе бокситового шамота использовали ВКВС, полученную мокрым измельчением с поэтапной загрузкой материала [1]. Позднее существенное ускорение и упрощение измельчения, а также значительное улучшение свойств керамобетона были достигнуты за счет введения в состав мелющей загрузки высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) в количестве 10–12 % [4, 12]. Это позволило не только осуществлять процесс с одностадийной загрузкой материала, но и существенно повысить термомеханические характеристики керамобетонов за счет процесса вторичного муллитобразования при взаимодействии ВДКС с Al_2O_3 боксита [21, 22].

На реотехнологические свойства ВКВС существенно влияет показатель pH исходной суспензии, который регулируется, как правило, незначительными добавками раствора жидкого стекла [4].

В настоящей работе в качестве исходной применяли ВКВС композиционного состава, состоящего (по массе сухого материала): 66,5 % спеченный китайский боксит марки Rota-ND, 22,0 % плавный электрокорунд и 11,5 % ВДКС. В качестве корунда использована неликвидная фракция корунда (менее 0,25 мм), как отсев при получении абразивного шлифзерна, производимого в ОАО «Динур». Согласно ТИ 202-0-Г-2008, содержание

Al_2O_3 в легированном TiO_2 корунде не менее 95,5 %, SiO_2 не более 0,5 %, TiO_2 2–3 %. С учетом различных показателей истинной плотности объемное содержание компонентов в исходной ВКВС составляло, %: ВДКС 18,5, корунд 19,5, боксит 62. Массовое содержание Al_2O_3 и SiO_2 в составе твердой фазы ВКВС находилось около 81 и 14 % соответственно. Содержание других оксидов, согласно данным РФА, составляло, %: TiO_2 2,62, $(CaO + MgO)$ 0,51, $(Na_2O + K_2O)$ 0,19 [17]. Свойства исходной ВКВС композиционного состава: плотность $\rho = 2,76$ г/см³; объемная концентрация твердой фазы ВКВС $C_V = 0,70$; влажность $w = 11$ %, pH = 7,7.

В работе проведены исследования влияния pH не только исходных ВКВС, но и формовочных систем на их основе на характеристики образцов бетонов как исходные, так и после их термической обработки. Изучено влияние pH исходных ВКВС (вариация значений pH в пределах 7,7–9,4) на показатели их открытой пористости $P_{отк}$ и кажущейся плотности $\rho_{каж}$ как исходные (после сушки), так после обжига при 1000 и 1400 °С.

На рис. 2 показаны зависимости показателей $P_{отк}$, $\rho_{каж}$ и предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ термообработанных образцов от значения pH исходных ВКВС для их получения.

Оптимальные значения $P_{отк}$ и максимальные $\rho_{каж}$ для исходных (после сушки) образцов соответствуют pH в интервале 8,3–8,8. После продолжительного (5 ч) обжига при 1000 °С, несмотря на линейную усадку — 0,24 %, показатели $P_{отк}$ образцов при всех значениях pH примерно на 1 % (кривая 2) выше по сравнению с исходными. Разница обусловлена тем, что в процессе обжига удаляется химически связанная вода (около 0,5 %)

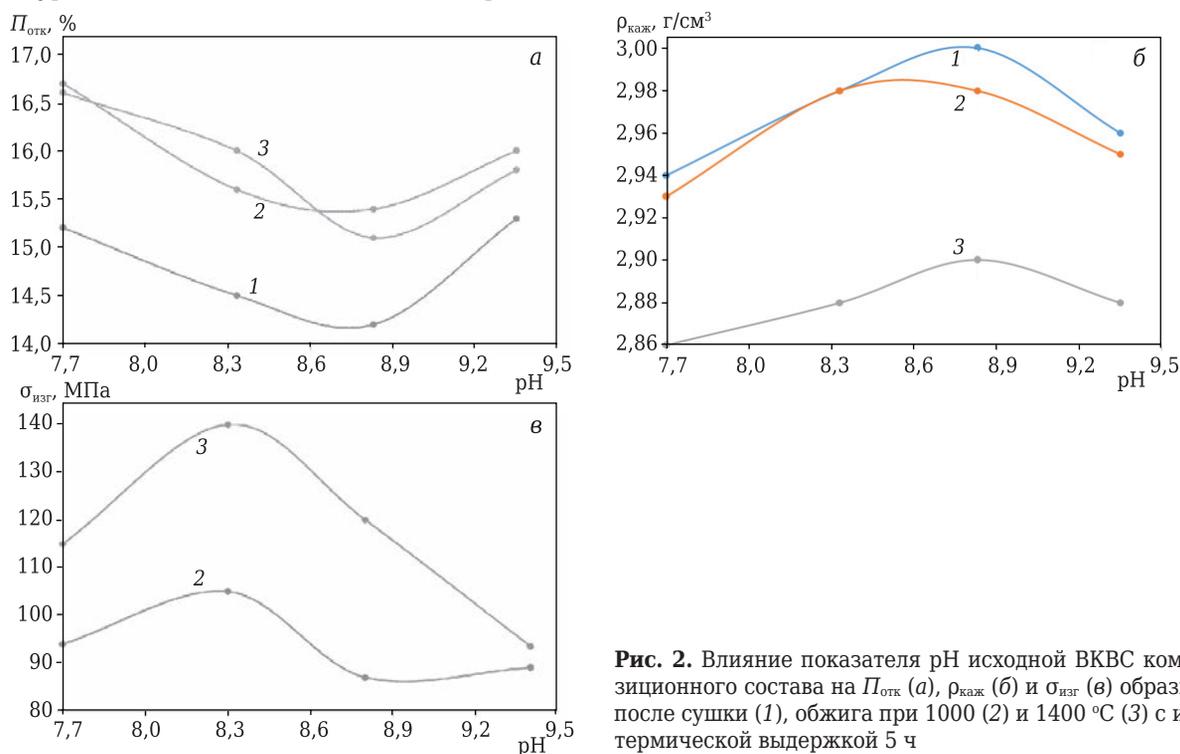


Рис. 2. Влияние показателя pH исходной ВКВС композиционного состава на $P_{отк}$ (а), $\rho_{каж}$ (б) и $\sigma_{изг}$ (в) образцов после сушки (1), обжига при 1000 (2) и 1400 °С (3) с изотермической выдержкой 5 ч

и происходит частичная кристобалитизация высокодисперсного плавленного кварца в материале [23]. Этот процесс протекает с заметным увеличением истинной плотности SiO_2 (с 2,20 до 2,32 г/см³), что и приводит к росту пористости.

Для образцов, обожженных при 1400 °С (кривые 3), характерна $P_{\text{отк}}$, сопоставимая с $P_{\text{отк}}$ образцов, обожженных при 1000 °С (кривая 2). Однако $\rho_{\text{каж}}$ при этом существенно ниже (кривая 3) $\rho_{\text{каж}}$ образцов, соответствующих кривым 1 и 2. Это отличие обусловлено тем, что в процессе 5-ч изотермической выдержки при 1400 °С протекает процесс вторичного муллитобразования [18, 22]. Образовавшийся при этом муллит (около 35 %) имеет меньшую истинную плотность по сравнению с усредненными показателями для исходных материалов. Поэтому данный процесс сопровождается существенным объемным ростом материала с соответствующим увеличением его пористости. Как показано в статье [18], рост образцов аналогичного состава после обжига при 1400 °С с выдержкой 1 ч составляет 1,4 %. В данном случае он существенно ниже — 0,32 %. Это обусловлено тем, что в процессе обжига в течение 5 ч протекает не только вторичное муллитобразование, но и спекание предварительно замуллитизированного материала [17].

Максимальным $\sigma_{\text{изг}}$ характеризуются образцы на основе ВКВС с $\text{pH} = 8,3$ (см. рис. 2, в). Для образцов этого состава после обжига при 1000 °С $\sigma_{\text{изг}}$ составляет 105 МПа (кривая 2), а после 1400 °С — 140 МПа (кривая 3). Характерно, что минимальный $\sigma_{\text{изг}}$ отмечается у образцов с максимальным значением pH (9,4). При $\text{pH} = 9,4$ $\sigma_{\text{изг}}$ понижается до 89 и 93 МПа, максимальный $\sigma_{\text{изг}}$ — 105 и 140 МПа соответственно. Несмотря на то, что $P_{\text{отк}}$ образцов после обжига при 1400 °С при значении $\text{pH} = 9,4$ ниже соответствующих при $\text{pH} = 7,7$, их предел прочности существенно выше (на 25 %). Это обусловлено тем, что для повышения pH вводится большее содержание щелочной добавки в виде раствора жидкого стекла. Вследствие этого в процессе обжига в материале увеличивается содержание стеклофазы, понижающей прочность.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА БЕТОНОВ

На основе ВКВС с исходным значением $\text{pH} = 7,7$ методом смешения с заполнителями готовились формовочные системы с исходной влажностью в пределах 5,1–5,4 % с последующим регулированием значения их pH введением добавки раствора жидкого стекла. Получены три замеса опытной массы со значениями $\text{pH} = 7,2$; 8,0 и 9,1. Изготовление образцов осуществляли методом пневмотрамбования в металлических формах — «балках» размером 230×55×65 мм с применением лабораторной трамбовки марки «Frolich + Klupfel» с частотой движения «пятки» 800 ударов в мину-

ту. Массу при изготовлении образцов укладывали в три слоя с разрыхлением поверхности каждого на глубину 5–7 мм. Далее образцы извлекали из форм и сушили при 25 и 120 °С в течение 24 ч для каждой температуры соответственно. Сухие образцы распиливали алмазной пилой на кубы размером 55×55×65 мм, подвергли термообработке (до 800 °С) и обжигу в интервале 1000–1400 °С. Далее изучали изменение показателей их линейных размеров (усадка или рост), а также $\rho_{\text{каж}}$, $P_{\text{отк}}$ и предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$. Кроме того, изучали изменение массы образцов, обусловленное как дегидратацией и разложением каменноугольного пека (потери массы $m_{\text{пот}}$), так и окислением SiC (прирост массы $m_{\text{пр}}$).

На рис. 3 показаны зависимости кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ и открытой пористости $P_{\text{отк}}$ образцов от температуры их термообработки (до 800 °С) и обжига в интервале 1000–1400 °С.

Видно, что $\rho_{\text{каж}}$ и $P_{\text{отк}}$ исходных образцов после сушки при 120 °С отличаются незначительно.

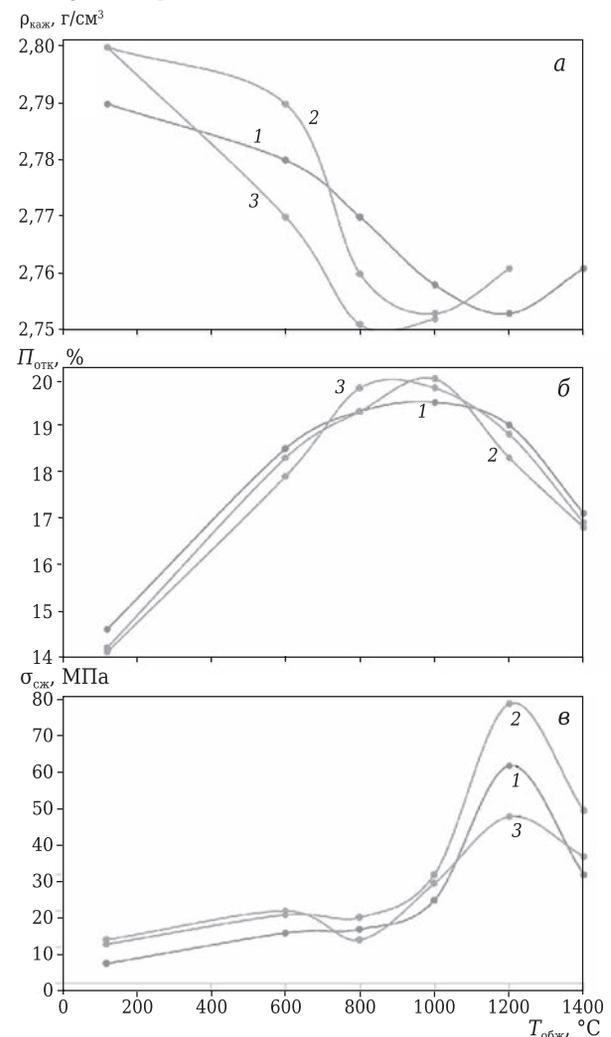


Рис. 3. Влияние температуры обжига образцов набивной желобной массы с продолжительностью изотермической выдержки 5 ч на показатели $\rho_{\text{каж}}$ (а), $P_{\text{отк}}$ (б) и $\sigma_{\text{сж}}$ (в): 1, 2, 3 — массы с исходным значением $\text{pH} = 7,2$, 8,0, 9,1 соответственно

Для образцов с повышенным значением рН (кривые 2, 3) $\rho_{\text{каж}}$ по сравнению с исходной ВКВС (кривые 1) выше на 0,01 г/см³, а $P_{\text{отк}}$ — ниже на 0,5 %. Значительное понижение $\rho_{\text{каж}}$ с аналогичным ростом $P_{\text{отк}}$, определяемое потерями массы при прокаливании $m_{\text{пот}}$, отмечается после термообработки при 800 °С. Максимальная $P_{\text{отк}}$ (19,5–20,0 %) достигается после обжига при 1000 °С. После обжига при 1200 и 1400 °С вследствие спекания матричной системы бетонов отмечается заметное понижение открытой пористости до 16,5–17,0 % с соответствующим ростом $\rho_{\text{каж}}$.

В отличие от незначительного влияния значения рН исходных формовочных систем на показатели $\rho_{\text{каж}}$ и $P_{\text{отк}}$ (см. рис. 3, а, б) существенно большая разница обнаружена при изучении $\sigma_{\text{сж}}$ образцов (см. рис. 3, в).

Для исходных (высушенных) образцов между кривыми 1 и 2 отмечается разница в показаниях $\sigma_{\text{сж}}$ (5,5 и 10,9 МПа соответственно). Максимальный рост $\sigma_{\text{сж}}$ для образцов всех составов отмечается при увеличении температуры обжига с 1000 до 1200 °С. Так, для исходных образцов (кривая 1) $\sigma_{\text{сж}}$ увеличивается с 23 до 60 МПа, а для образцов (кривая 2) — с 30 до 77 МПа. Следует отметить, что такой рост прочности в отмеченном интервале температур обжига характерен и для образцов на основе высокоглиноземистых ВКВС аналогичных составов [17, 18]. При этом если после обжига при 1000 °С размер образцов не изменился, то после обжига при 1200 °С произошла усадка в пределах 0,15–0,20 %, что примерно в 3 раза ниже, чем у образцов на основе ВКВС (без заполнителей) аналогичных составов [17]. Существенное уменьшение $\sigma_{\text{сж}}$ для образцов всех составов отмечается после обжига при 1400 °С, что было отмечено и для образцов на основе ВКВС аналогичного состава [17].

В интервале 1200–1400 °С протекает процесс образования вторичного муллита в матричной системе бетонов, что сопровождается незначительным (0,1 %) линейным ростом P образцов бетона. Кроме того, в этом же интервале протекает процесс окисления тонкодисперсных

фракций SiC с образованием кристобалита SiO₂ [20]. Наличие указанного процесса следует из зависимости $m_{\text{пот}}$ от температуры термообработки или обжига образцов (рис. 4).

Максимальных значений $m_{\text{пот}}$ (3,1–3,2 %) достигает при обжиге при 1000 °С. При этой температуре полностью удаляется химически связанная вода, содержащаяся в матричной системе огнеупорной глины, — $m_{\text{пот}} = 12,1$ % [24], а также разлагается каменноугольный пек. Резкое уменьшение $m_{\text{пот}}$ образцов после обжига при 1200 и 1400 °С обусловлено окислением SiC с молекулярной массой 40 с образованием SiO₂ (мол. масса 60) в виде кристобалита. Вследствие этого процесса, сопровождаемого практически двукратным увеличением массы, $m_{\text{пот}}$ понижается с 3,1–3,2 до 1,3 %, т. е. почти в 2,5 раза, что сопровождалось уменьшением плотности SiC с 3,21 до 2,30 г/см³ (кристобалит). С учетом компенсации предшествующих потерь массы $m_{\text{пот}}$ за счет дегидратации материала и разложения каменноугольного пека суммарный привес образцов вследствие окисления SiC при 1400 °С составляет 4,4 %.

Из сопоставления данных по $m_{\text{пот}}$ при различных температурах обжига и усредненных значениях $P_{\text{отк}}$ образцов следует их прямолинейная зависимость (рис. 5). Если показатели $P_{\text{отк}}$ образцов в исходном (высушенном) состоянии находятся в интервале 14,0–14,5 % (см. рис. 3, б), то после термообработки при 800 °С $P_{\text{отк}}$ увеличивается до 19,5 %.

Для изучения влияния продолжительной термообработки образцов на их свойства были проведены опыты по однократному и двукратному обжигу в туннельной печи для обжига динаса. Пребывание образцов в интервале 1300–1390 °С составило 50 и 100 ч соответственно. На рис. 6 показаны данные по изменению роста образцов P , $P_{\text{отк}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ после первичного и повторного обжига.

Показатели P после первичного обжига для образцов всех типов достаточно близки и находятся в интервале 1,9–2,1 % (см. рис. 6, а). Существенно меньший P (0,5–0,7 %) отмечается после повторного обжига, что свидетельствует о значительном спекании материала. После первич-

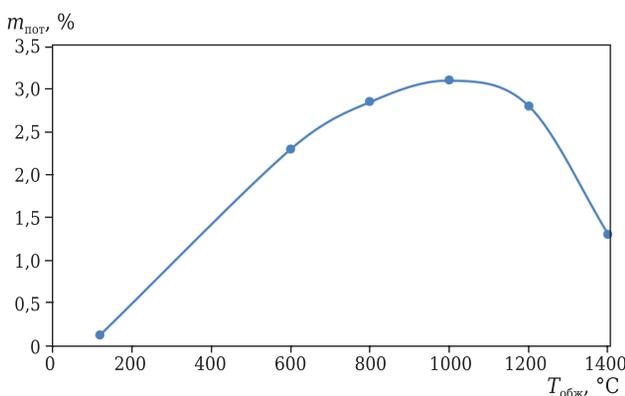


Рис. 4. Влияние температуры обжига образцов набивной желобной массы с продолжительностью изотермической выдержки 5 ч на усредненные $m_{\text{пот}}$

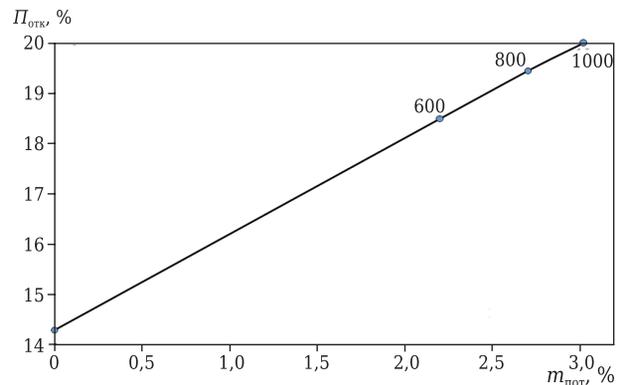


Рис. 5. Взаимосвязь усредненных показателей $P_{\text{отк}}$ и $m_{\text{пот}}$ образцов при их термообработке (600, 800 и 1000 °С)

ного обжига уровень $P_{отк}$ всех образцов весьма близок и находится в узком интервале 21,5–21,8 % (см. рис. 6, б). Это наблюдается при повторном режиме — $P_{отк}$ несколько возрастает (22,7–23,2 %). После первичного обжига максимальный $\sigma_{сж}$ (52 МПа) отмечается у образцов второй партии ($pH = 8,0$), а после повторного обжига в туннельной печи (II) отмечается весьма существенная разница в показателях $\sigma_{сж}$. Максимальным $\sigma_{сж}$ (48 МПа) характеризуются образцы первой партии ($pH = 7,7$), а минимальным — партия 3 ($pH = 9,1$).

Образцы после повторного обжига в туннельной печи по сравнению с первичным характеризуются меньшими показателями P , но большей пористостью и меньшей прочностью. Отмеченная при этом зависимость может быть объяснена данными, показанными на рис. 7. В процессе повторного обжига в туннельной печи происходит увеличение массы материала, характеризующее степень окисления SiC более чем в 1,5 раза. Из того, что суммарное содержание SiC в бетоне составляет 14 %, а окисление SiC с переходом в SiO_2 в форме кристобалита сопровождается увеличением массы в 1,5 раза, следует, что при полном окислении SiC рост массы образцов бетона равен 7 %. С учетом этого на рис. 7, б показаны усредненные для всех образцов показатели окисления $K_{ок}$ при различных режимах термообработки. После 5-ч изотермической выдержки при 1200 и 1400 °C $K_{ок}$ составляет 3 и 24 % соответственно. Однако однократный обжиг в печи приводит к резкому росту $K_{ок}$ до 49 %, а повторный обжиг, соответствующий 100-ч выдержке образцов в интервале 1300–1390 °C, сопровождается ростом $K_{ок}$ в 1,5 раза по сравнению с первичным. Степень окисления при этом составляет 75 %.

Значение pH исходных формовочных систем не оказывает существенного влияния на пористость, плотность образцов, а также степень окисления SiC. Между тем максимальный $\sigma_{сж}$ после самого продолжительного обжига в туннельной печи отмечается для образцов на основе формовочных систем с минимальным значением $pH = 7,2$. Это объясняется меньшим содержанием стеклофазы в образцах на основе составов с $pH = 7,2$.

Основные из изученных свойств опытных образцов в значительной степени определяются степенью окисления содержащегося в их составе SiC. Обусловлено это тем, что окисление SiC с переходом в SiO_2 в форме кристобалита сопровождается ростом объема в 2,1 раза, что существенным образом влияет на объемные изменения, пористость и прочность огнеупорных материалов, содержащих SiC. Это следует из данных рис. 8, где показано влияние $K_{ок}$ SiC в образцах бетона на $\rho_{каж}$ (кривая 1), истинную плотность $\rho_{ист}$ (кривая 2) и $P_{отк}$ (кривая 3) усредненных проб бетона после различных режимов их термообработки, определяющих степень окисления SiC. При этом интервал I значений $K_{ок}$ 0–24 % соответствует уве-

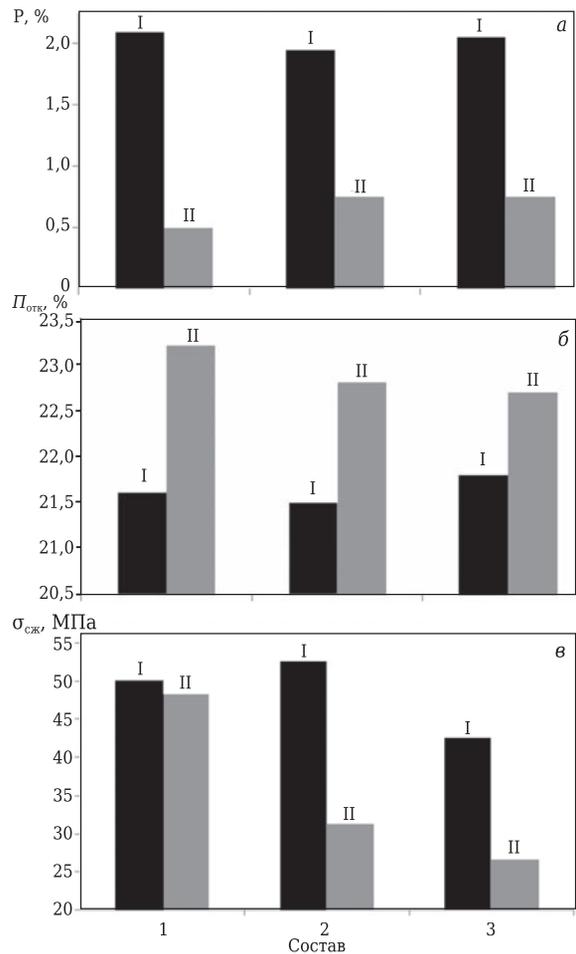


Рис. 6. Показатели P (а), $P_{отк}$, % (б) и $\sigma_{сж}$ (в) образцов после однократного (I) и двукратного (II) обжига в туннельной печи для обжига динаса: 1, 2, 3 — массы с исходным значением $pH = 7,2, 8,0, 9,1$ соответственно

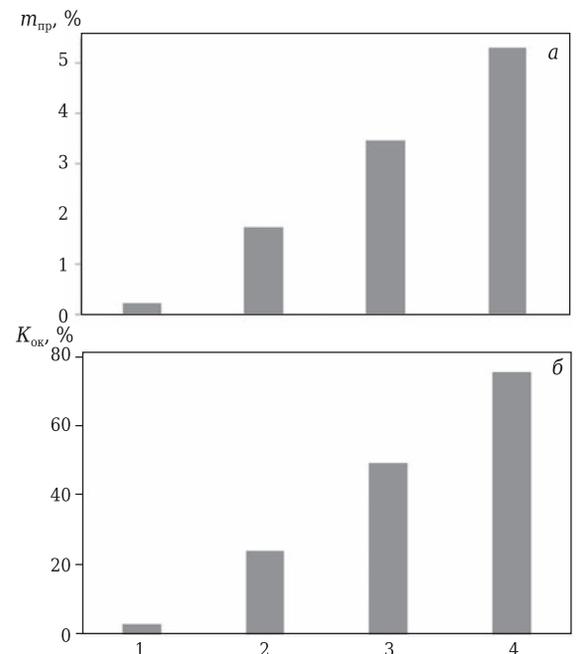


Рис. 7. Показатели $m_{пр}$ образцов (а) и $K_{ок}$ SiC (б) в образцах после их обжига при 1200 °C (1), 1400 °C (2), однократного (3) и двукратного (4) обжига в туннельной печи

личению температуры обжига с 1000 до 1400 °С с изотермической выдержкой 5 ч; интервал II (с 24 до 49 %) — первичному обжигу в туннельной печи с продолжительностью пребывания в интервале 1300–1390 °С — 50 ч; интервал III (49–75 %) — повторному обжигу при тех же условиях.

В процессе термообработки при 1200 и 1400 °С (5 ч) отмечается незначительная доля окисления SiC (2 и 24 %), при этом заметно уменьшается пористость. Уменьшение $\rho_{ист}$ свидетельствует о протекающих процессах спекания и муллитизации. Продолжительная термообработка в интервале 1300–1390 °С сопровождается значительным ростом $P_{отк}$ и соответствующим уменьшением $\rho_{каж}$. Значительное уменьшение $\rho_{ист}$ при этом обусловлено переходом SiC ($\rho_{ист} = 3,21 \text{ г/см}^3$) в кристобалит ($\rho_{ист} = 2,32 \text{ г/см}^3$).

Проведенные исследования минерального состава образцов керамобетона после их дли-

тельной термообработки в процессе однократного и двукратного обжига в туннельной печи для обжига динаса показали заметные отличия их фазового состава после продолжительного пребывания в интервале 1300–1390 °С. Пребывание образцов в данном интервале температур составило 50 и 100 ч соответственно. После первичного обжига содержание муллита находилось в пределах 30–35 %, после повторного его содержание увеличилось до 40–45 %. Содержание корунда с увеличением выдержки понижается после первичного обжига до 45–50 %, после повторного до 40–45 %. Содержание карбида кремния также снижается после первичного обжига до 6–8 %, после повторного до 5–7 %. Суммарное содержание соединений титана и силикатной стеклофазы после первичного и повторного обжига отличается незначительно и составляет 2–3 и 1–2 % соответственно*.

Следует отметить, что в проведенном исследовании термообработка образцов осуществлялась в кислородсодержащей воздушной среде, а эксплуатация изученных огнеупорных бетонов осуществляется в иных условиях. При эксплуатации рабочая поверхность бетона за счет расплава чугуна и шлака в большей части оказывается изолированной от воздушной среды и процессы как окисления SiC, так и выгорания углерода протекают в ограниченной степени. В связи с этим реальные показатели пористости бетона в рабочей зоне не превышают 16–18 %, а их показатели прочности значительно выше, чем это следует из приведенных в статье результатов.

Особенность службы огнеупорных масс для монолитной футеровки желобов доменных печей состоит в том, что в процессе их эксплуатации формируется так называемая зональная структура материала [25, 26]. Учитывая односторонний нагрев и значительную толщину в сечении монолитных футеровок, в процессе службы создается значительный градиент температур. Вследствие этого по толщине футеровки в процессе ее эксплуатации формируются три условных зоны — рабочая, переходная и малоизмененная. В зависимости от степени износа футеровки (при общей толщине 500–700 мм) толщина рабочей зоны составляет около 60–80 мм, а температура в этой зоне может колебаться в пределах 1400–1480 °С, в переходной зоне толщиной около 200–300 мм температура находится в интервале 900–1400 °С, а в малоизмененной зоне толщиной до 100–200 мм — 200–900 °С. По мере износа футеровки соотношение толщин рассмотренных зон может существенно изменяться (рис. 9).

Футеровка после продолжительной службы приобретает четкое зональное строение, при этом максимальный ее износ наблюдается на границе раздела шлак – чугун. При анализе службы монолитных футеровок желобов домен-

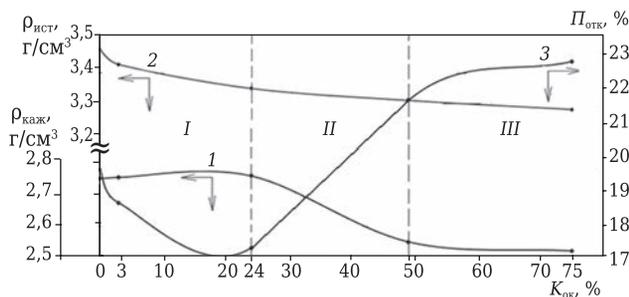


Рис. 8. Влияние степени окисления $K_{ок}$ SiC в образцах бетона на $\rho_{каж}$ (1), $\rho_{ист}$ (2) и $P_{отк}$ (3)

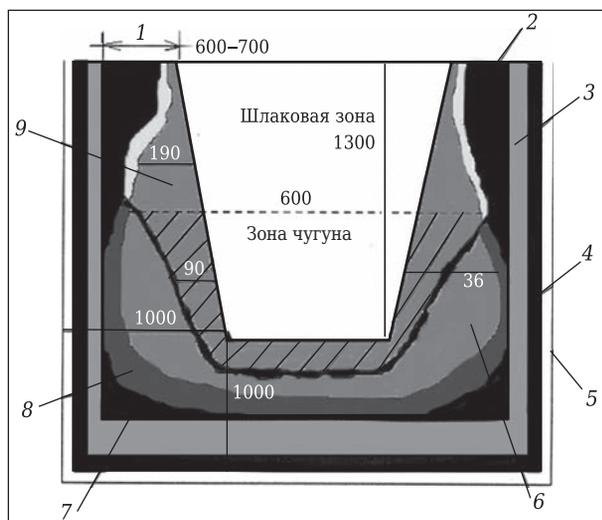


Рис. 9. Износ керамобетонной футеровки желоба доменной печи после выпуска 150 тыс. т чугуна: 1 — исходная футеровка; 2 — неизменный бетон; 3 — арматурная футеровка; 4 — асбестовая изоляция; 5 — металлический каркас; 6 — спекшаяся (рабочая) зона; 7 — неизменная зона; 8 — малоизмененная зона (переходная); 9 — зона износа материала. На рисунке указаны показатели размеров элементов футеровки желоба, мм

* По данным д. г.-м. н., проф. В. А. Перепелицына.

ных печей следует учитывать циклический характер их эксплуатации. Согласно данным ОАО «Уральская сталь», одного из основных потребителей набивных масс рассматриваемого в настоящей статье состава ВГМН-27, в доменной печи с суточным выпуском 3500 т осуществляется 6–7 выпусков чугуна с продолжительностью около 3 ч. Следовательно, после каждого выпуска 500–550 т чугуна на протяжении 30–40 мин температура футеровки значительно понижается с последующим ее ростом при очередном выпуске. Среди высоких эксплуатационных характеристик керамобетонов рассматриваемого состава наряду с повышенной термостойкостью и химической устойчивостью следует отметить и их стабильное постоянство объема в широком интервале температур. При температурах, близких к эксплуатационным (около 1200–1400 °С), протекает не только спекание, сопровождающееся значительным упрочнением, но и образование вторичного муллита с оптимальным объемным ростом (до 1–2 %). Это способствует появлению в структуре материала сжимающих напряжений, исключающих возможность появления трещин.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Сравнительная оценка свойств стойкости в службе гнездовых блоков промежуточных ковшей / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, И. В. Галенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 9. — С. 33–36.
Pivinskii, Yu. E. Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Comparative evaluation of the properties and in-service durability of pocket blocks of intermediate layers / Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, I. V. Galenko [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 9. — P. 365–368.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Прессование огнеупоров с применением ВКВС на основе боксита / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 3. — С. 19–23.
Pivinskii, Yu. E. Materials based on high-density ceramic binding suspensions. Pressing of refractories using bauxite-based high-density ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 3. — P. 106–110.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Оценка способов формования бокситовых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 11–14.
Pivinskii, Yu. E. Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Evaluation of methods for molding bauxite ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 5. — P. 180–183.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены свойства образцов керамобетонов композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$, полученных способом пневмотрамбования. Охарактеризованы состав и свойства исходных ВКВС как матричной системы бетонов и приведена характеристика состава огнеупорных заполнителей. Изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1400 °С и продолжительности (50–100 ч) термообработки образцов в интервале 1300–1390 °С на показатели их линейных изменений, пористости и прочности. Охарактеризован фазовый состав материалов после длительной термообработки: обнаружен существенный прирост их массы, обусловленный процессом высокотемпературного окисления SiC, содержание которого в бетоне составляет 14 %. По данным привеса массы предложен способ оценки показателя степени окисления SiC при различных параметрах термообработки материала. Охарактеризовано зональное строение керамобетонов изученного состава в процессе их продолжительной эксплуатации в монолитных футеровках желобов доменных печей.

4. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Корундовые и корундомуллитовые керамобетоны на основе пластифицированных ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 9. — С. 13–18.
Pivinskii, Yu. E. Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Corundum - mullite ceramic castables based on plasticized HCBS of bauxite / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refract. Indust. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 391–395.
6. **Гришпун, Е. М.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 1. Набивные массы на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 3. — С. 37–41.
Grishpun, E. M. Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 3. — P. 104–108.
7. **Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных желобных масс на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37–44.
Rozhkov, E. V. Production and service of high-alumina ceramic castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite — modified highly concentrated binding suspensions (HCBS) for use

in blast-furnace runners / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.

8. **Гришпун, Е. М.** ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2002. — № 2. — С. 28–33.

9. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

10. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

Pivinskii, Yu. E. Engineering, manufacturing and servicing of shaped and highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // Refract. Indust. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 245–253.

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

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

13. **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.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследование компонентов вяжущей (матричной) системы новых огнеупорных бетонов. Часть 1. Составы и общая характеристика вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 12. — С. 25–29.

Pivinskii, Yu. E. A study of components of the binding (matrix) system of new refractory concretes. Part 1. Components and general characteristics of binding systems / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refract. Indust. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 11/12. — P. 548–552.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Новые огнеупорные бетоны / Ю. Е. Пивинский. — Белгород : БелГТАСМ, 1996. — 148 с.

16. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — GollerVerlagGmbH, Baden-Baden, Germany, 2015. — 734 p.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 15–21.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов, Д. С. Прохоренков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 27–35.

19. **Лавриненко, В. А.** Коррозия конструкционной керамики / В. А. Лавриненко, Ю. Г. Гогоци. — М. : Metallurgy, 1989. — 198 с.

20. **Кащеев, И. Д.** Оксидно-углеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

21. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-Alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refract. Indust. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

22. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 42–51.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 7. Sintering and secondary mullite formation of material based on composite-composition HCBS during thermal heating and isothermal heating / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refract. Indust. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

23. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавного кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 27–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Indust. Ceram. — 2015. — Vol. 57, № 3. — P. 252–257.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 25–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition on properties of compound composition HCBS, castings and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refract. Indust. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 536–544.

25. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров ; 2-е изд. / К. К. Стрелов. — М. : Metallurgy, 1982. — 208 с.

26. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с. ■

Получено 27.04.17

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков, 2018 г.