

УДК 666.974.2

В. В. ПІСЧАНСЬКА, Г. С. ВОЙТЮК

ВПЛИВ МІКРОКРЕМНЕЗЕМУ НА СПІКАННЯ МАТРИЧНОГО КОМПОНЕНТУ ГЛІНОЗЕММАГНЕЗІАЛЬНОГО БЕТОНУ

Досліджено вплив добавки мікрокремнезему на показники властивостей і фазовий склад зразків матричного компонента глиноземмагнезійного бетону в інтервалі температур випалу 1100-1500 °С. Встановлено, що збільшення добавки мікрокремнезему в матричній композиції, яка містить кальцій-алюмінатний цемент, периклаз і кальцінований глинозем, інтенсифікує процеси спікання і ущільнення матеріалу. Аналіз результатів рентгенофазового і петрографічного аналізу фазового складу зразків показав, що алюмомагнезійна шпінель є основною кристалічною фазою, а аморфна фаза представлена склофазою геленіто-анортитового складу.

Ключові слова: глиноземмагнезійний бетон, мікрокремнезем, шпінель, фазовий склад, легкоплавкі сполуки, показники властивостей.

Исследовано влияние добавки микрокремнезема на показатели свойств и фазовый состав образцов матричного компонента глиноземмагнезійного бетона в интервале температур обжига 1100–1500 °С. Установлено, что увеличение добавки микрокремнезема в матричной композиции, которая содержит кальций-алюминатный цемент, периклаз и кальцинированный глинозем, интенсифицирует процессы спекания и уплотнения материала. Анализ результатов рентгенофазового и петрографического анализа фазового состава образцов показал, что алюмомагнезійная шпинель является основной кристаллической фазой, а аморфная фаза представлена стеклофазой геленито-анортитового состава.

Ключевые слова: глиноземмагнезійный бетон, микрокремнезем, шпинель, фазовый состав, легкоплавкие соединения, показатели свойств.

Influence of addition of microsilica is investigational on the indexes of properties and phase composition of standards of matrix component of aluminamagnesia concrete in the interval of temperatures of burning of 1100-1500 °C. It is set that the increase of addition of microsilica in matrix composition, that contains calcium-aluminate cement, periclase and calcinated alumina, intensifies the processes of sintering and compression of material. The analysis of results of X-ray and petrographic analysis of phase composition of standards showed that a aluminamagnesia spinel was a basic crystalline phase, and an amorphous phase is presented glassy gehlenite-anorthite composition.

Keywords: aluminamagnesia concrete, silica fume, spinel, phase composition, fusible connect, performance characteristics.

Вступ. Сучасна концепція створення диференційованих футеровок сталеплавильних агрегатів передбачає використання низькоцементних і ультранизкоцементних вогнетривких бетонів: алюмосилікатних, корундових, глиноземшпінельних з попередньо синтезованої алюмомагнезійною шпінеллю та глиноземмагнезійних бетонів, які містять шпінелеутворюючі реагенти і утворюють шпінель в умовах експлуатації («in situ»).

Практичний досвід застосування глиноземмагнезійних бетонів для виготовлення гніздових блоків і стаканів-колекторів, монолітних футеровок патрубків вакууматорів, стін сталерозливних ковшів і блоків для днища визначив їх високу термостійкість та шлакостійкість у порівнянні з корундошпінельними бетонами [1–5]. Підвищений експлуатаційний ресурс глиноземмагнезійних бетонів та їх менша вартість визначили перспективу щодо розвитку бетонів цього типу та розширення їх застосування.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Особливість глиноземмагнезійних бетонів, що містять шпінелеутворюючі реагенти, визначила комплекс задач при проектуванні їх речовинних і зернових складів, складових матричного компонента, який повинен забезпечувати необхідні реологічні властивості бетонних мас, запобігати утворенню бруситу при гідратації периклазу, сприяти усуненню або компенсації негативного впливу об'ємного розширення при синтезі шпінелі.

В якості способів спрямованого регулювання температури шпінелеутворення, швидкості синтезу

шпінелі та спікання бетону використовують матеріали з високою реакційною здатністю: реактивний та кальцінований глинозем, тонкодисперсний периклазовий порошок та інтенсифікатори спікання, зокрема, мікрокремнезем. Поліфункціональність дії мікрокремнезему визначається водоредуруючим і розріджуючим ефектом, зниженням гідравлічної активності периклазу, компенсацією об'ємного розширення при синтезі шпінелі, інтенсифікацією процесів спікання бетону, що сприяє покращенню реотехнологічних властивостей бетонних мас, зниженню пористості та підвищенню міцності бетону в умовах високих температур [6–8]. Ступінь впливу кількості мікрокремнезему в межах 0,3–3 % на змінення термічного розширення бетонів пов'язують з утворенням скловидних кальцієво-магнієвих і кальцій-алюмосилікатів, гексаалюмінату кальцію і муліту, співвідношення яких визначається вмістом кальцій-алюмінатного цементу і вільного глинозему, що залишився після синтезу алюмомагнезійної шпінелі в матричному компоненті бетонів [1–3, 7, 8].

Багатофакторність впливу гранулометричного складу шпінелеутворюючих реагентів, співвідношення кальцій-алюмінатного цементу, глинозему і мікрокремнезему на синтез бажаних вогнетривких фаз при достатній для спікання кількості аморфних кальцій-магнієвих алюмосилікатів обумовлює необхідність визначення ступеню впливу мікрокремнезему на процеси фазоутворення, спікання і властивості композиційного матеріалу.

Мета та задачі дослідження. Мета роботи – визначити вплив мікрокремнезему у складі

© В. В. Пісчанська, Г. С. Войтюк, 2016

матричного компоненту глиноземмагнезійного бетону на спікання, фазовий склад та властивості експериментальних зразків. Згідно до мети були поставлені наступні задачі: встановити характер зміння показників властивостей зразків композиційних сумішей в інтервалі температур випалу 1100–1500 °С в залежності від вмісту мікрокремнезему у складі суміші, що містить шпінелеутворюючі реагенти і кальцій-алюмінатний цемент.

Експериментальна частина. Для проведення досліджень використовували спечений периклаз з розміром зерен менше 0,088 мкм і вмістом MgO 96,7 %, кальцій-алюмінатний цемент «Gorkal-70» з вмістом CaO 28,7 %, мікрокремнезем 971U, кальціований глинозем СТ 9FG. Речовинний склад дослідних композицій, що містять шпінелеутворюючі реагенти, в перерахунку на 100 % у відповідності з прийнятим вмістом матричного компоненту у складі бетону 25 % наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Речовинний склад композицій

Найменування матеріалу	Номер та склад композиції			
	1	2	3	4
Кальціований глинозем	56	53	52	51
Спечений периклаз	24	24	24	24
Кальцій-алюмінатний цемент	20	20	20	20
Мікрокремнезем	-	3	4	5

Для приготування формувальних мас вологістю 3,6–3,8 % композиційні суміші зволожували 5 % водним розчином полівінілового спирту. Формування експериментальних зразків-циліндрів діаметром 36 мм і висотою 50 мм здійснювали на лабораторному гідравлічному пресі при тиску пресування 80 Н/мм². Після витримки зразків на повітрі протягом однієї доби і сушки при 110 °С зразки випалювали в інтервалі температур 1100–1500 °С з витримкою 5 год. Дослідження мінералогічного складу проб зразків проводили з використанням петрографічного аналізу в імерсійних рідинах за допомогою мікроскопу ПОЛАМ P112 і рентгенофазового аналізу на дифрактометрі фірми Rigaku – MiniFlex 600/300 (програмний пакет PDXL, база даних ICDD). Визначення показників властивостей зразків: уявну щільність (ρ), відкриту пористість (P) і границю міцності при стиску (σ) проводили згідно до вимог стандартів України.

Результати дослідження. Результати визначення показників властивостей експериментальних зразків наведені в табл. 2 вказують на загальну тенденцію зростання уявної щільності і зниження відкритої пористості зразків з підвищенням температури випалу з 1100 °С до 1500 °С. Внаслідок синтезу шпінелі і пов'язаних з цим об'ємних змін пористість зразків випалених при 1100 °С змінюється в межах 34,25–35,0 %.

З підвищенням температури до 1300 °С спостерігається інтенсивне зростання щільності на 0,03–0,21 г/см³ і зниження пористості на 8,78–17,38 % зразків, що містять мікрокремнезем. Причому, збільшення кількості мікрокремнезему з 3 % до 5 %

інтенсифікує процеси спікання матеріалу, що обумовлює зростання і щільність зразків на 0,07–0,19 г/см³. При підвищенні температури випалу зразків до 1500 °С завершується синтез шпінелі і формування фазового складу і структури композиту, що визначає характер зміння механічної міцності зразків. Так, при підвищенні температури випалу з 1100 °С до 1500 °С зразків без добавки (склад № 1) і з добавкою 3 % мікрокремнезему (склад № 2) границя міцності при стиску зростає на 48,3 Н/мм² і 82,9 Н/мм².

Таблиця 2 – Властивості експериментальних зразків

Номер складу	Температура випалу, °С	ρ , г/см ³	P , %	σ , Н/мм ²
1	1100	2,40	34,25	50
	1200	2,40	33,87	51,4
	1300	2,43	31,96	54,8
	1400	2,48	29,67	71,7
	1500	2,64	14,66	98,3
2	1100	2,43	35,00	57,4
	1200	2,46	32,84	60,0
	1300	2,50	28,12	73,4
	1400	2,58	26,22	82,1
	1500	2,96	12,96	140,3
3	1100	2,44	34,95	63,0
	1200	2,52	31,02	68,5
	1300	2,61	25,15	91,5
	1400	2,77	19,03	130,2
	1500	3,02	9,42	121,2
4	1100	2,45	34,52	68,2
	1200	2,53	28,41	75,8
	1300	2,66	21,65	81,0
	1400	2,78	17,14	87,2
	1500	3,05	5,12	82,7

Для зразків, що містять 4 % і 5 % мікрокремнезему (склад № 3 і № 4) механічна міцність зростає на 67 Н/мм² і 19 Н/мм² в інтервалі температур 1100–1400 °С, і при максимальній температурі випалу міцність зразків знижується на 9 Н/мм² і 4,5 Н/мм². Відмічено, що введення добавки мікрокремнезему в кількості 3 % і 4 % (див. табл. 2) забезпечує більш високу механічну міцність у порівнянні зі зразками без спікаючої добавки.

Для визначення мінералогічного складу композицій після випалу при температурах 1100 °С, 1400 °С і 1500 °С проводили рентгенофазовий аналіз (рис. 1) проб зразків складу № 1, № 2 і № 4 (див. табл. 1.). Загальним для всіх зразків є синтез алюмомагнезійної шпінелі, якій відповідають дифракційні максимуми ($d \cdot 10^{-10}$, $m = 4,68; 2,85; 2,02; 1,42; 1,22$, де d – міжплощинна відстань); повне зв'язування у шпінель периклазу ($d \cdot 10^{-10}$, $m = 2,43; 2,10; 1,48$) в композиціях з мікрокремнеземом до температур випалу зразків 1400 °С і в композиціях без добавки – до 1500 °С; незначна кількість вільного корунду ($d \cdot 10^{-10}$, $m = 1,37; 1,60$). Крім того, відсутність рефлексів, які відповідають муліту та гексаалюмінату кальцію, що верогідно пов'язано з недостатньою кількістю глинозему в матричному компоненті і несуперечить результатам досліджень авторів [1, 8].

На дифрактограмах зразків після випалу при 1100 °С (рис. 1, а-в) сумісно з корундом і шпінеллю присутній моноалюмінат кальцію ($d \cdot 10^{-10}$, $m = 2,54$; 1,60; 1,55); в зразках зі спікаючою добавкою (№ 2 і

№ 4) відсутні дифракційні максимуми корунду ($d \cdot 10^{-10}$, $m = 1,74$) і діалюмінату кальцію ($d \cdot 10^{-10}$, $m = 1,62$), які відповідають рефлексам низької інтенсивності проби без мікрокремнезему (рис. 1, а).

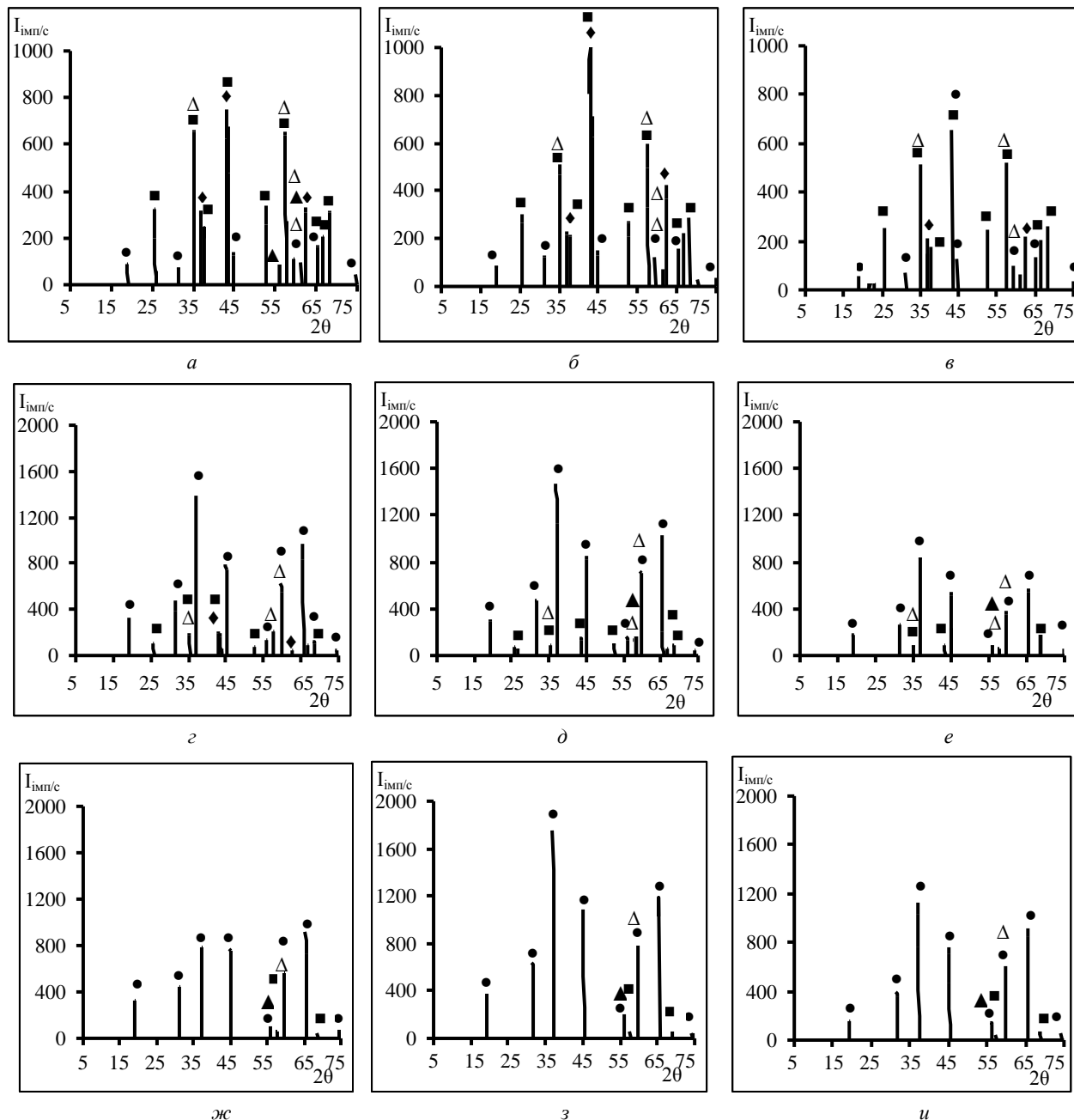


Рис. 1 – Дифрактограми матричних композицій: номер складу: 1 – а, г, ж; 2 – б, д, з; 4 – в, е, и; температура випалу 1100 °С (а, б, в), 1400 °С (г, д, е), 1500 °С (ж, з, и); ● – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$; Δ – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; \blacktriangle – $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; \blacksquare – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; \blacklozenge – MgO .

Відмічено, що на рентгенограмах зразків № 1 і № 2 (рис. 1, а, б) присутні рефлекси периклазу ($d \cdot 10^{-10}$, $m = 2,10$, $2\theta = 43^\circ$) і корунду ($d \cdot 10^{-10}$, $m = 2,08$, $2\theta = 43,4^\circ$), а у зразку № 4 – корунду і шпінелю ($d \cdot 10^{-10}$, $m = 2,02$, $2\theta = 44,8^\circ$).

Характер змінення інтенсивності дифракційних максимумів зразків композицій при підвищенні температури випалу з 1400 °С до 1500 °С (рис. 1, г-и) свідчить про завершення процесу шпінелюутворення. Порівняльний аналіз інтенсивності дифракційних максимумів зразків після випалу при 1500 °С (рис. 1, ж-и) вказує на те, що мінімальний вміст

мікрокремнезему в матричній композиції – 3 % сприяє створенню умов для досягнення певного ступеню досконалості кристалів, інтенсифікує спікання маси. Зниження інтенсивності рефлексів кристалічних фаз в композиції, що містить 5 % мікрокремнезему, пов'язано з утворенням легкоплавких сполук і збільшенням кількості аморфної фази (склофази). За даними петрографічних досліджень зразків складу № 2 і № 3 після випалу при 1500 °С визначено, що вони складаються з безбарвних ізотропних зерен шпінелю з нормальним показником світлозаломлення ($N_g = 1,718$).

Структура зразків характеризується однорідністю і щільністю, і сформована агрегатними зростками дрібних кристалів шпінелі та розташованих між зернами шпінелі кристалів моноалюмінату кальцію ($N_g=1,663$, $N_p=1,643$), зв'язаними прошарками склофазы анортито-геленитового складу ($N_g=1,775$, $N_g=1,638$) товщина яких значно збільшена у зразку з вмістом мікрокремнезему 5 % (склад № 3).

Зіставлення результатів визначення показників властивостей зразків матричних композицій в діапазоні температур випалу 1100 °C до 1500 °C (див. табл. 1.) і даних щодо мінералогічного складу експериментальних зразків свідчить про спікаючу дію мікрокремнезему внаслідок утворення рідинної фази, що надає можливість регулювання кількісного вмісту склофазы, її в'язкості шляхом корегування вмісту мікрокремнезему і додаткового введення добавок призначених для часткового його зв'язування у вогнетривкі сполуки.

Висновки. На підставі визначеного характеру змінення показників властивостей зразків матричного компоненту глиноземмагнезійального бетону встановлено, що добавка мікрокремнезему сприяє інтенсифікації процесів рідиннофазного спікання маси, її ущільнення і визначальним чином впливає на формування мінералогічного складу і структури композиту та обумовлює змінення структурно-механічних властивостей композиту.

Враховуючи ступінь впливу мікрокремнезему на спікання матричного компоненту за рахунок утворення легкоплавких сполук доцільно обмежувати вміст мікрокремнезему у складі матричного компоненту в межах 3–4 % (0,75–1 % в бетонній суміші), що забезпечить покращення фізико-технічних і високотемпературних властивостей бетону, сприятиме підвищенню експлуатаційного ресурсу монолітних футеровок і виробів із глиноземмагнезійальних бетонів.

Список літератури

1. Полонский М. Г. Применение глиноземшпинельных и глиноземмагнезиевых бетонов в футеровках сталеразливочных ковшей / М. Г. Полонский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 3. – С. 33–38.
2. Ретторе Р. Да. Влияние соотношения «цемент/оксид магния» на свойства бетонов системы $Al_2O_3 - MgO$ / Р. Да. Ретторе, С. Силва, М. Бриту, С. Мацурра, С. Андраде // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 8. – С. 39–45.
3. Очагова И. Г. Мокрое торкретирование бетонами низкой влажности – новый способ ремонта и изготовления футеровки сталеразливочных ковшей / И. Г. Очагова // Новые огнеупоры. – 2002. – № 6. – С. 50–53.
4. Мигаль В. П. Неформованные огнеупоры, выпускаемые ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» / В. П. Мигаль, В. В. Скурихин, В. В. Булин // Новые огнеупоры. – 2011. – № 10. – С. 11–14.
5. Кондратьев Е. А. Перспективные технологии неформованных огнеупоров, выпускаемых в Богдановичском ОАО «Огнеупоры» / Е. А. Кондратьев, М. А. Валиулина // Новые огнеупоры. – 2014. – № 9. – С. 14–16.
6. Саманта А. К. Влияние микрокремнезема и алюминаткальциевого цемента на термомеханические свойства

низкоцементных огнеупорных бетонов / А. К. Саманта, С. Самтафи, С. Гангули, Ж. Госвани, С. Адак // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 1–2. – С. 66–70.

8. Salomao R. Microsilika addition as on antihydration technique for magnesia-containing refractory castables / R. Salomao, V. C. Pandolfelli // American Ceramic Society Bulletin. – 2007 – № 86. – P. 9301–9306.
9. Немати А. Сравнение влияния органических и неорганических добавок в бетонах с низким содержанием цемента / А. Немати, Э. Немати // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 6. – С. 22–26.
10. Пісчанська В. В. Вплив мікрокремнезему на фазовий склад і властивості шпінелеутворюючої композиції / В. В. Пісчанська, Г. С. Войтюк, Я. М. Пітак // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 4/6 (76). – С. 4–12.

References (transliterated)

1. Polonskij M. G. Primenenie glinozemshpinel'nyh i glinozemmagnezial'nyh betonov v futerovkah stalerazlivochnykh kovshej [Application glinozemshpinelnyh glinozemmagnezialnyh and concrete linings in steel ladles]. *Ogneupory i tehniceskaja keramika*, 2003, no. 3, pp. 33–38.
2. Rettore R. Da., Silva S., Britu M., Macura S., Andrade S. Vlijanie sootnosheniya «cement/oksid magnija» na svojstva betonov sistemy $Al_2O_3 - MgO$ [Influence of ratio "cement / magnesia" on the properties of concrete system $Al_2O_3 - MgO$]. *Ogneupory i tehniceskaja keramika*, 2007, no. 8, pp. 39–45.
3. Ochagova I. G. Mokroe torcretirovanie betonami nizkoj vlazhnosti – novyj sposob remonta i izgotovlenija futerovki stalerazlivochnykh kovshej [Wet shotcrete low humidity - a new way to repair and manufacture of lining stalerazlivochnykh buckets]. *Novye ogneupory*, 2002, no.6, pp. 50–53.
4. Migal V. P., Skurikhin V. V., Bulin V. V. Neformovannye ogneupory, vypuskaemye ОАО «Borovchinskiy kombinat ogneuporov» [Unwet-process refractories produced by JIC "Borovchinskiy combine of refractories"]. *Novye ogneupory*, 2011, no. 10, pp. 11–14.
5. Kondratev E. A., Valiulina M. A. Perspektivnyye tekhnologii neformovannykh ogneuporov vypuskaemykh v Bogdanovichskom ОАО «Ogneupory». [Perspective technologies of the unwet-process refractories produced in Bogdanovichskom of JIC "Refractories"]. *Novye ogneupory*, 2014, no. 9, pp. 14–16.
6. Samanta A. K., Satpafi S., Ganguli S., Gosvani Zh., Adak S. Vlijanie mikrokreznemzema i aljuminatkal'cievogo cementa na termomechanicheskie svojstva nizkocementnyh ogneupornyh betonov [Influence of silica fume and cement aljuminatkaltsievogo on thermomechanical properties of low-cement refractory concretes]. *Ogneupory i tehniceskaja keramika*, 2013, no. 1–2, pp. 66–70.
7. Salomao R., Pandolfelli V. Microsilika addition as on antihydration technique for magnesia-containing refractory castables. [Microsilika addition as on antihydration technique for magnesia-containing refractory castables]. *American Ceramic Society Bulletin*, 2007, no. 86, pp. 9301–9306.
8. Nemati A., Nemati E. Sravnenie vliyaniya organicheskikh i neorganicheskikh dobavok v betonakh s nizkim sodержaniem tsementa. [Comparison of influence of organic and inorganic additions in concretes with subzero maintenance of cement]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2010, no. 6, pp. 22–26.
9. Peschanskaya V. V., Voytyuk A. S., Pitak Ya. N. Vlijanie mikrokreznemzema na fazovyy sostav i svojstva shpineleobrazuyushey compozitsii. [Influence of silica fume is on phase composition and properties of shpineleformative composition]. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyh tekhnologii*, 2015, no. 4/6 (76), pp. 4–12.

Надійшла (received) 30.06.2016

Вплив мікрокремнезему на спікання матричного компоненту глиноземмагнезійального бетону / В.В.Пісчанська, Г.С.Войтюк // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 140-144. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Влияние микрокремнезема на спекание матричного компонента глиноземмагнезиевого бетона / В.В.Песчанская, А.С.Войтюк // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 140-144. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

The influence of silica fume on the sintering of the matrix component of the aluminamagnesia concrete / V.V.Peschanskaya, A.S.Voytyuk // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – № 22. – P.140-144. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Пісчанська Вікторія Вікторівна – кандидат технічних наук, доцент, Національна металургійна академія України, доцент кафедри металургійного палива та вогнетривів; тел.: (095) 75-257-41; e-mail: v_peschanska@mail.ru.

Песчанская Виктория Викторовна – кандидат технических наук, доцент, Национальная металлургическая академия Украины, доцент кафедры металлургического топлива и огнеупоров; тел.: (095) 75-257-41; e-mail: v_peschanska@mail.ru.

Peschanskaya Victoria Victorovna – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Docent, National Metallurgical Academy of Ukraine, Docent at the department of metallurgical fuel and refractories; tel.: (095) 75-257-41; e-mail: v_peschanska@mail.ru.

Войтюк Ганна Сергіївна – Національна металургійна академія України, аспірант кафедри металургійного палива та вогнетривів; тел.: (093) 93-52-401; e-mail: makaronchik2@yandex.ru

Войтюк Анна Сергеевна – Национальная металлургическая академия Украины, аспирант кафедры металлургического топлива и огнеупоров; тел.: (093) 93-52-401; e-mail: makaronchik2@yandex.ru

Voytyuk Anna Sergeevna – National Metallurgical Academy of Ukraine, PhD student at the department of metallurgical fuel and refractories; tel.: (093) 93-52-401; e-mail: makaronchik2@yandex.ru