

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА
І АРХІТЕКТУРИ

На правах рукопису

ШАПЕТЬКО Сергія Володимирович

ЖАРСТОЙКІ ЛУЖНІ АЛЮМІНІТНІ В'ЯЗУЧІ І БЕТОНИ

Спеціальність 05.23.05 - Будівельні матеріали і вироби

Автореферат дисертації на здобуття вченого
ступеня кандидата технічних наук

Київ 1996

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00755359 (Y)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА
І АРХІТЕКТУРИ

На правах рукопису

ШАПЕТЬКО Сергій Володимирович

ЖАРОСТІЙКІ ЛУЖНІ АЛЮМІНАТНІ В'ЯЖУЧІ І БЕТОНИ

Спеціальність 05.23.05 - Будівельні матеріали і вироби

Автореферат дисертації на здобуття вченого
ступеня кандидата технічних наук

Київ 1996

7В 33.830

Дисертацією є рукопис
Робота виконана у Київському державному технічному
університеті будівництва і архітектури

Науковий керівник академік Академії будівництва України,
доктор технічних наук,
професор Кривенко П.В.

Офіційні опоненти академік Академії будівництва України,
доктор технічних наук,
професор Ушеров-Маршак О.В.,
кандидат технічних наук,
доцент Паславська А.П.

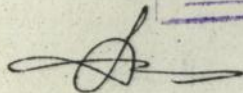
Провідна організація Український науково-дослідний і проект-
но-конструкторський інститут будівельних
матеріалів і виробів

Захист дисертації відбудеться 21 лютого 1996 г. о 13 год. на
засіданні спеціалізованої ради К 01.18.08 "Будівельні матеріали і
вироби. Основи і фундаменти" Київського державного технічного
університету будівництва і архітектури за адресою: 252037,
м. Київ-37, Повітрофлотський проспект, 31.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці КІТУВІА.

Автореферат розіслано "19" січня 1996

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат технічних наук



В.О. Раक्षा

ІНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Для забезпечення надійної та довговічної роботи теплових агрегатів у металургії, енергетиці, промисловості будівельних матеріалів необхідні високоякісні вогнетривкі матеріали. При введенні захисних монолітних футеровок найчастіше використовують жаростійкий бетон на основі глиноземних цементів. Такі бетони мають високу міцність та вогнетривкість. Однак, низька термостійкість та значне зниження міцності після випалу (до 30% від вихідної) призводять до скорочення галузей використання таких бетонів. Тому однією з найактуальніших проблем підвищення якості жаростійких матеріалів на основі алюмінатних в'язучих є зростання стійкості їх фізико-механічних характеристик до впливу високих температур.

Метою роботи є розробка фізико-хімічних закономірностей синтезу лужних алюмінатних в'язучих систем та встановлення загальних принципів отримання на їх основі жаростійкого штучного каменю зі стабільними термомеханічними характеристиками.

Автор захищає:

1. Фізико-хімічні закономірності формування жаростійкого штучного каменю зі стабільними фізико-механічними характеристиками в широкому інтервалі температур на базі низькоосновних алюмінатів кальцію, натрієвого рідкого скла та модифікуючої хромомagneзіальної домішки.

2. Загальні принципи отримання жаростійких лужних алюмінатних в'язучих на основі техногенної алюмінатної та шпінельвміщуючої сировини, натрієвого рідкого скла і результати дослідження їх властивостей.

3. Склади та термомеханічні характеристики жаростійких бетонів на основі лужних алюмінатних в'язучих.

4. Результати реалізації запропонованих технічних рішень в умовах діючого виробництва та їх техніко-економічну ефективність.

Наукова новизна роботи:

- теоретично обґрунтовано і практично підтверджено можливість одержання жаростійких лужних алюмінатних в'язучих і бетонів;

- встановлено вплив основності дисперсної фази і дисперсійного середовища на властивості лужних алюмінатних в'язучих систем і визначено умови регулювання фізико-механічних характеристик штучного каменю у широкому інтервалі температур;

- розроблено основні принципи підвищення стабільності термо-механічних характеристик лужних алюмінатних в'язучих, як за рахунок регулювання складу новоутворень при гідратації алюмінатів кальцію у присутності натрієвого рідкого скла, так і за рахунок направленої синтезу термостабільних сполук при високотемпературній взаємодії хромомagneзіальної домішки з компонентами в'язучого;

- встановлено вплив складу лужних алюмінатних в'язучих на стабільність структури матеріалу при нагріванні і показано, що зниження ступеня змінювання відкритої пористості, середньої густини і водопоглинання сприяє підвищенню термічної стійкості бетонів;

- виявлена тенденція підвищення температури використання розроблених бетонів при зростанні силікатного модуля рідкого скла, кількості хромомagneзіальної домішки у в'язучому, а також при зміні виду в'язучого, що використовується, у ряду: шлак виробництва феробору - глиноземний цемент - високоглиноземний цемент.

Практичне значення. Одержано жаростійкі бетони на основі лужних алюмінатних в'язучих і шамотного заповнювача з термостійкостю, що становить 27-69 водних теплогмін. Розроблені склади бетонів мають міцність 30-70 МПа, залишкова міцність після випалу при 800°C досягає 60-80% і граничною температурою використання відносяться до класів И12-И13.

Реалізація роботи у промисловості. Розроблені склади жаростійких бетонів впроваджені у виробництво при зведенні зачисної футеровки методичних печей цеху ТЛД-1 Алчевського металургійного комбінату (м. Алчевськ, 1993 р.) та при виготовленні зачисної футеровки вагонеток тунельних печей цеху ОЦНП на заводі "Керамік" (м. Київ, 1995 р.), що дозволило підвищити строк служби футеровки в 1.5-3 рази і отримати економічний ефект в розмірі 104.5 тис. крб. (у цінах 1993 г.) та 547880 тис. крб. (у цінах 1995 г.).

За результатами дослідно-промислового впровадження розроблено ТР 164032-21-94 "Технологічний регламент виробництва жаростійких бетонів на основі лужних цементів, які представлені глиноземним цементом і модифікуючими домішками".

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на конференції "Матеріали, технологія, організація і економіка будівництва" (Новосибірськ,

1992 р.), 52-й науково-практичній конференції КІБІ (Київ, 1992 р.), Міжнародному семінарі "Експериментально-статистичне моделювання у комп'ютерному матеріалознавстві" (Одеса, 1993 р.), Міжнародному семінарі "Будівельні матеріали, виробы та конструкції із спеціальними експлуатаційними властивостями" (Київ, 1993 р.), Міжнародній конференції "Екологія промислового регіону" (Донецьк, 1993 р.), 1-й Міжнародній конференції "Лужні цементы і бетони" (Київ, 1994 р.), VII Міжнародній науково-практичній конференції "Прогресивні технології і конструкції у будівництві" (Санкт-Петербург, 1995 р.).

Публікації. По темі роботи опубліковано 7 друкованих робіт.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота виконана на 156 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаної літератури із 151 найменування, 6 додатків і містить 17 таблиць і 35 малюнків.

ЗМІСТ РОБОТИ

Найбільш розповсюдженими і ефективними при зведенні монолітних захисних футеровок теплових агрегатів є жаростійкі бетони на основі глиноземних цементів, а також на основі рідкого скла. Сучасні уявлення про процеси отримання таких жаростійких бетонів базуються на теоретичних та практичних роботах відомих наукових колективів під керівництвом Некрасова К.Д., Горлова Ю.П., Кузнецової Т.В., Ілюхи М.Г., Глуховського В.Д. та ін.

Жаростійкі бетони на основі глиноземних цементів відзначаються високою міцністю і вогнетривкістю. Однак, низька термостійкість та значне зниження міцності при випалюванні (до 30% від вихідної) значно скорочують сфери використання таких бетонів. Тому однією з актуальних проблем отримання якісних жаростійких матеріалів на основі алюмінатних в'язучих є підвищення стійкості їх фізико-механічних характеристик проти впливу високих температур.

Аналіз фізико-хімічних закономірностей синтезу жаростійких бетонів на основі алюмінатних в'язучих, а також робіт в області управління структурою і властивостями жаростійкого штучного каменю на базі лужних в'язучих систем дозволяють висунути гіпотезу про можливість одержання лужних алюмінатних в'язучих і бетонів.

що відзначаються підвищеною стабільністю фізико-механічних характеристик при нагріванні у широкому інтервалі температур за рахунок зниження інтенсивності утворення гідроалюмінатів кальцію при твердненні у присутності сполук лужних металів, і направленою синтезу термостабільних вогнетривких сполук при випалюванні, що забезпечують одержання матеріалу, структура якого зазнає мінімальних змін при дії термічних навантажень.

Для підтвердження запропонованої гіпотези необхідно вирішити такі задачі:

- вивчити фізико-хімічні закономірності синтезу лужних алюмінатних в'язучих систем з використанням низькоосновних алюмінатів кальцію, які модифіковані домішкою хромомагнезійної шпінелі;

- встановити основні принципи формування жаростійкого штучного каменю з ре.ульованими термомеханічними характеристиками на основі техногенної алюмінатної і шпінельвміщуючої сировини та натрієвого рідкого скла;

- розробити склади жаростійких бетонів і вивчити їх властивості;

- розробити технологію і нормативно-технічну документацію на виробництво лужних жаростійких бетонів;

- провести реалізацію результатів роботи в умовах діючого виробництва і визначити техніко-економічну ефективність розроблених бетонів.

При виконанні роботи використано мінерали Ca і Ca_2 , що вироблені на дослідному заводі НДЦементу, синтезована нами при $1750^{\circ}C$ хромомагнезійна шпінель $MgO \cdot Cr_2O_3$ та технічні продукти, що містять ці мінерали: глиноземний цемент Пашийського цементно-металургійного комбінату, високоглиноземний цемент "Талом" дослідного заводу НДЦементу, високоглиноземний гранульований шлак виробництва феробору Новоліпеського металургійного комбінату і тонкомелена домішка з відпрацьованих хромомагнезійних вогнетривів Запорізького заводу вогнетривів.

В якості лужного компонента використовували розчини натрієвого рідкого скла з силікатним модулем $Mc-1.0-2.0$.

При розробці складів жаростійких бетонів у якості заповнювача використовували шамот Варановичського заводу технічних ізоляторів марки ШКМ-10 (максимальний розмір фракцій - 10 мм).

Для встановлення принципової можливості отримання жа-

ростійкого штучного каменю була вивчена модельна система "CA - CA₂ - MgO·Cr₂O₃ - Na₂O·nSiO₂·mH₂O", представлена хімічно чистими сполуками. В результаті проведених досліджень було встановлено, що при замішуванні в'яжучих композицій розчинами рідкого скла з силікатним модулем Мс-1.0 найбільшою міцністю після пропарювання та сушіння при 100°C відзначаються склади з підвищеним вмістом мінералу CA₂.

При вивченні впливу технологічних факторів (силікатного модуля і густини розчину рідкого скла, мінералогічного складу в'яжучого, умов тверднення) на фізико-механічні характеристики в'яжучого області складів, що вивчалися, обмежили вершинами трикутника з вмістом мінералів: V₁- 7%CA + 43%CA₂ + 50%МсГ; V₂-10%CA + 90%CA₂; V₃-45%CA + 45%CA₂ + 10%МсГ. Дослідження проводили за спеціально синтезованим МТQ-планом, у якому трикутник сумішей переміщується по квадрату, який характеризує зміну модуля рідкого скла з 1.0 до 2.0 та густину розчину від 1200 до 1300 кг/м³.

Було встановлено, що незалежно від зміни інших факторів, підвищення густини розч.у рідкого скла завжди призводить до росту міцності штучного каменю. Максимальною міцністю після тверднення впродовж 7 діб і сушіння при 100°C (до 80-100 МПа) відзначаються композиції з максимальним вмістом мінералу CA₂, що були замішані розчином рідкого скла з Мс-1.0. Підвищення вмісту у складі в'яжучого однокальцієвого алюмінату С' призводить до зміни умов синтезу міцності каменю: найбільш міцний матеріал утворюється при використанні високомодульного рідкого скла. Введення до складу в'яжучого хромомagneзiальної шпінелі MgO·Cr₂O₃ у кількості 25-45% сприяє підвищенню залишкової міцності каменю після випалу до рівня > 70% від вихідної міцності. При підвищенні силікатного модуля рідкого скла також спостерігається зростання залишкової міцності композиції (до 80-100%).

Міцність аналогічних складів в'яжучих після пропарювання при 80±5°C впродовж 6 годин на 5-20% нижче, ніж міцність композицій, що тверділи у нормальних умовах, однак, встановлені закономірності загалом зберігаються.

Проведена математична обробка результатів експериментів дозволила розмістити за ступенем значимості фактори, що досліджувались, у наступній послідовності: силікатний модуль рідкого скла > густина розчину > мінералогічний склад в'яжучого > умови тверднення. Тобто, зміна параметрів рідкого скла значно більше впливає

на властивості лужних алюмінатних в'язучих, ніж варьовання мінералогічного складу в'язучого та умов тверднення.

Встановлені при вивченні модельної системи на основі чистих мінералів Ca , Ca_2 і $MgO \cdot Sr_2O_3$ загальні закономірності дозволили перейти до створення жаростійких лужних алюмінатних в'язучих на основі технічних продуктів, які вміщують ці мінерали: глиноземний і високоглиноземний цементи, високоглиноземний шлак виробництва феробору та тонкомелена домішка з відпрацьованих хромомагнезіальних вогнетривів.

При вивченні тепловиділення високоглиноземних в'язучих, замішаних розчином низькомодульного рідкого скла, встановлено, що індукційний період, який є характерним для в'язучих, замішаних з водою (рис.1, кр.1,4), для лужних алюмінатних в'язучих значно скорочується (рис.1, кр.2,3,5). Зниження швидкості реакції після першого екзотермічного ефекту швидко змінюється зростанням швидкості утворення гідратних новоутворень. Однак, загальне тепловиділення при цьому значно знижується, що свідчить про зменшення загальної кількості гідратів.

Такий характер гідратації лужних алюмінатних в'язучих на ранніх стадіях призводить до прискорення строків тузавлення, швидкого зростання міцності у першу добу тверднення і, в подальшому, до значного зниження швидкості набору міцності.

Встановлено, що строки тузавлення в'язучих прискорюються при підвищенні основності алюмінатів кальцію і зниженні силікатного модуля рідкого скла. Так, при замішуванні високоглиноземного цементу (на основі Ca_2) розчином рідкого скла з $M_c=2.8$ початок тузавлення настає не раніше, ніж через 8 годин, при $M_c=2.0$ - через 3 год. 50 хв., при $M_c=1.5$ - 9 хв., при $M_c=1.0$ - 6 хв. Міцність таких в'язучих через 7 діб тверднення складає відповідно 3, 21, 29 і 37 МПа, тобто, міцність в'язучих композицій збільшується при підвищенні силікатного модуля рідкого скла.

Лужні алюмінатні в'язучі на основі глиноземного цементу (Ca з домішкою $S_{12}A_7$) дуже швидко тузавляють (через 3-5 хв. і менше). Задовільні з технологічної точки зору строки тузавлення досягаються при введенні до високомодульного рідкого скла з $M_c=2.0-2.8$ домішки фосфату натрію у кількості 1-5% від маси цементу. Міцність таких в'язучих через 1 добу тверднення складає близько 40 МПа і у наступні 7 діб змінюється неістотно.

У порівнянні з традиційними в'язучими у продуктах гідратації

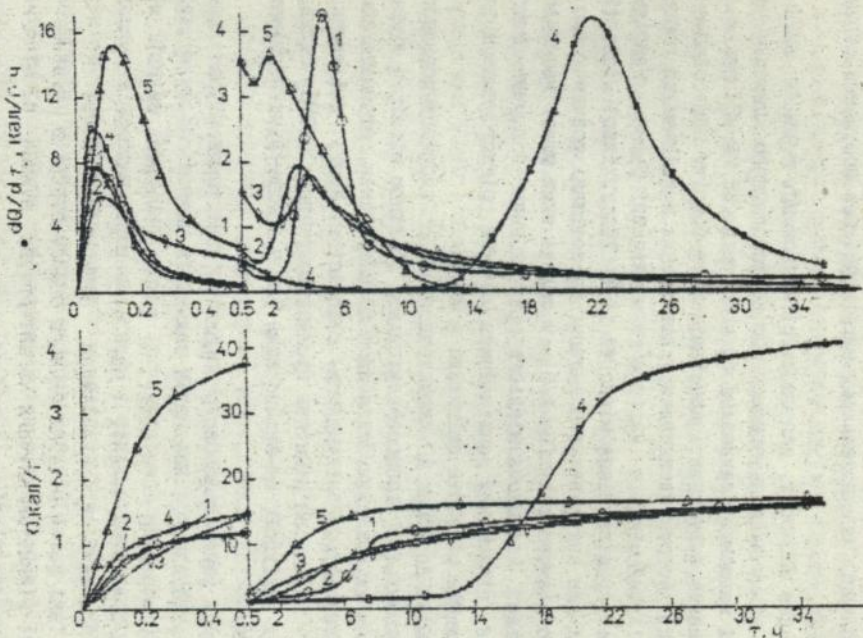


Рис. 1. Кінетика тепловиділення при гідратації в'язучих композицій на основі алюмініатів кальцію
 Склад композицій: 1,2,3 - 90% СА₂ + 10% СА; 4,5 - високогліноземний цемент.
 Замішувач: 1,4 - вода; 2,5 - рідке скло густиною $\rho=1300 \text{ кг/м}^3$ і Мс-1.0; 3 - те ж саме, Мс-1.5
 Рвчинов'язуче відношення Р/В-0.5; температура - 25°C.

лужних алюмінатних в'язучих утворюється підвищена кількість гелевидної фази складу гібситу і уповільнюється утворення низькоосновних гідроалюмінатів кальцію. Присутність силікатів натрію створює умови для синтезу у продуктах гідратації цеолітоподібних гідроалюмосилікатів натрію. Такий склад новоутворень зумовлює відсутність спадів міцності при сушінні і плавне протікання процесів дегідратації при подальшому нагріванні без порушення структури матеріалу.

Підвищення міцності, яке спостерігається при сушінні лужних алюмінатних в'язучих на основі високоглиноземного цементу до 70-120 МПа і на основі глиноземного цементу до 65-75 МПа пов'язано з ущільненням структури і кристалізацією гібситу при одночасному зниженні деструктивних явищ, пов'язаних з конверсією гексагональних гідроалюмінатів кальцію в кубічний $C_3A \cdot H_6$. Найбільш значне відносне підвищення міцності (в % від вихідної міцності) відбувається при висушуванні в'язучих, що замішані розчином високомодульного рідкого скла ($M_c > 2.0$), у складі яких утворення $C_3A \cdot H_6$ не зафіксовано. Залишкова міцність розроблених в'язучих також зростає при підвищенні силікатного модуля рідкого скла і при $M_c > 2.0$ перевищує міцність висушених в'язучих.

При заміні до 50 мас.% глиноземного або високоглиноземного цементу тонкомеленою хромомagneзальною домішкою міцність лужних алюмінатних в'язучих знижується на 5-20 МПа. Однак, отримані композиції відзначаються підвищеною стійкістю проти дії високих температур - залишкова міцність після випалу при 800°C складає 60-100 % від вихідної, що значно вище ніж у традиційних алюмінатних в'язучих.

За даними рентгенофазового аналізу при температурах вище 800-1000°C відбувається взаємодія силікатів натрію і алюмінатів кальцію з утворенням геленіту, а також проходять реакції між алюмінатною складовою цементу і магнезальною складовою хромомagneзальної домішки з утворенням алюмомagneзальної шпінелі $MgO \cdot Al_2O_3$. Такі зміни мінералогічного складу стріляють підвищенню стабільності фізико-механічних характеристик лужних алюмінатних в'язучих при нагріванні.

Особливістю хіміко-мінералогічного складу високоглиноземного шлаку виробництва феробору є підвищений вміст оксиду бору (до 10%) та наявність у його складі алюмоборатів кальцію $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ і β - $CaO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$, що утворюються при заміщенні

частини Al_2O_3 на B_2O_3 у структурі моноалюмінату кальцію. При гідратації тонкомеленого шлаку водою новоутворення представлені гідроборатами кальцію типу $3-Ca(H_2BO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Такі композиції не тужавіють і не твердіють. При гідратації шлаку у присутності розчину натрієвого рідкого скла ступінь гідратації шлаку значно знижується і утворюються натрій-кальцієві гідроборати типу улакситу $NaCaB_2O_6 \cdot 8H_2O$, що супроводжується твердненням композицій.

У нормальних умовах отриманий штучний камінь відзначається низькою міцністю після 1 доби тверднення (3-5 МПа) і повільним її підвищенням у подальшому. Сприятливі умови для синтезу міцних жаростійких композицій на основі шлаку виробництва феробору і рідкого скла створюються при пропарюванні в'яжучих композицій. Характер протікання процесів тужавлення, тверднення і зміни міцності при нагріванні таких в'яжучих, в основному, відповідає закономірностям, що встановлені при вивченні лужних алюмінатних в'яжучих на основі глиноземного цементу.

Міцність штучного каменю на основі шлаку виробництва феробору і високомодульного рідкого скла (Mc-2.0-2.8) з домішкою 1.5% фосфату натрію після пропарювання складає 20-40 МПа, після висушування при $100^\circ C$ - 30-50 МПа, після випалу при $800^\circ C$ - 45-75 МПа. При заміщенні до 50% фероборного шлаку тонкомеленою хромомагнезійальною домішкою міцність в'яжучих зберігається у вказаних межах. При нагріванні взаємодія магнезійної складової домішки і алюмінатної складової шлаку з утворенням хромомагнезійальної шпінелі $MgO \cdot Al_2O_3$ починається вже при $500^\circ C$ і супроводжується значним збільшенням міцності в'яжучої композиції.

Аналіз процесів формування жаростійких лужних алюмінатних в'яжучих вказує на те, що підвищення стабільності їх термомеханічних характеристик можливо, як за рахунок регулювання складу новоутворень при гідратації алюмінатів кальцію в присутності натрієвого рідкого скла, так і за рахунок направленої синтезу термостабільних сполук при високотемпературній взаємодії хромомагнезійальної домішки з компонентами в'яжучого.

З використанням закономірностей, встановлених при вивченні лужних алюмінатних в'яжучих, розроблені склади і вивчені властивості жаростійких бетонів на основі високоглиноземного і глиноземного цементів, шлаку виробництва феробору, хромомагнезійальної домішки, натрієвого рідкого скла і шамотного заповнювача.

Отримані бетони, при приблизно рівній з традиційними бетона-

ми вихідній міцності, відзначаються зростанням міцності при сушінні і плавним зниженням міцності при нагріванні. Залишкова міцність таких бетонів після випалу у 1.5 - 2 рази вище, ніж у традиційних бетонів.

Встановлено, що вихідна відкрита пористість жаростійких бетонів не залежить від виду рідини, що застосовується для приготування в'язучого (вода, рідке скло) і кількості хромомагnezіальної домішки у в'язучому. Однак, при нагріванні найбільше підвищення пористості, а отже і найбільше руйнування структури матеріалу спостерігається у бетонів, замішаних водою (рис. 2, кр. 1 і 5).

При введенні до бетонної суміші розчину рідкого скла і хромомагnezіальної домішки у кількості 10-70% спостерігається суттєве підвищення стійкості пористої структури жаростійкого бетону проти дії підвищених температур (рис. 2, кр. 2-4, 6-8, 10, 11).

Жаростійкі бетони на основі лужних алюмінатних в'язучих мають значно більшу термостійкість, ніж традиційні (табл.1). Порівняння величин термостійкості розроблених бетонів і кінетики змінювання їх відкритої пористості при нагріванні дозволяє зробити висновок про те, що найбільш довговічними в умовах впливу циклічних термічних навантажень є бетони, пориста структура яких при нагріванні зазнає найменших змін. Підвищення термостійкості розроблених бетонів пов'язано із зниженням інтенсивності деструктивних процесів при перекристалізації і дегідратації гідроалюмінатів кальцію, а також з формуванням у продуктах випалу термостабільних вогнетривких сполук. Це досягається при підвищенні силікатного модуля рідкого скла і збільшенні кількості хромомагnezіальної домішки, а також при зміні виду в'язучого в ряду: високоглиноземний цемент < глиноземний цемент < шлак виробництва феробору.

Слід зазначити, що введення силікатів натрію до складу жаростійких бетонів на основі алюмінатних в'язучих призводить до деякого зниження їх вогнетривкості і температури деформації під навантаженням (табл. 1). Встановлено, що ці характеристики визначаються, в основному, видом в'язучих. По максимальній температурі використання жаростійкі лужні алюмінатні бетони на основі глиноземного цементу і шлаку виробництва феробору відносяться до класу И12, а на основі високоглиноземного цементу - до класу И13.

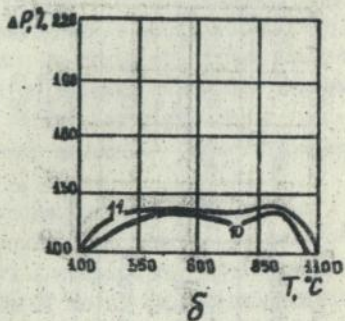
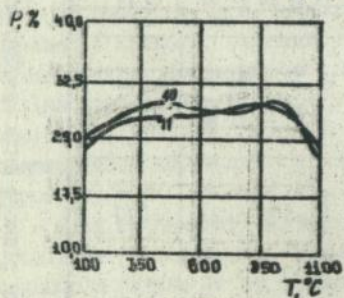
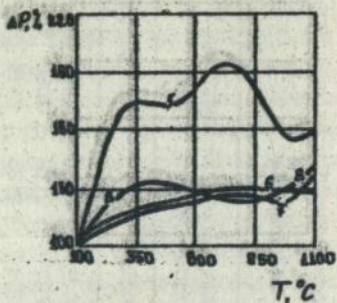
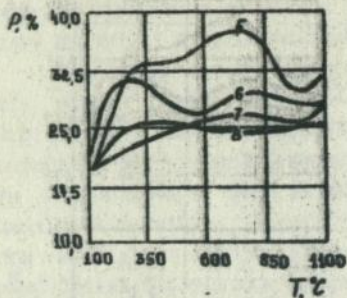
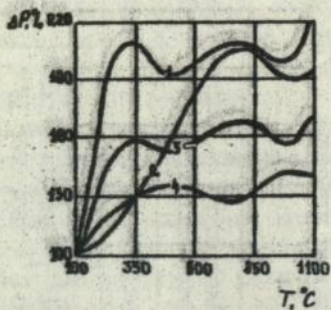
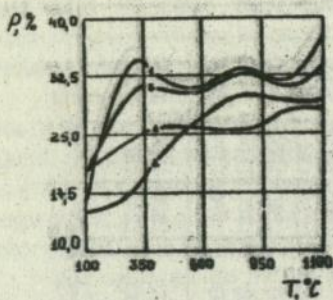
Найбільшою міцністю після висушування (56-81 МПа) і після випалу при 800°C (35-58 МПа) відзначаються лужні алюмінатні бето-

Таблиця 1

Термомеханічні характеристики жаростійкого бетону на основі лужних алюмінатних в'язучих, хромомagneзильної домішки і шамотного заповнювача

N пп	В'язуче	Кількість домішки, % в масі в'язучого	Модуль рідкого скла*	Міцність при стиску, МПа, після		Середня густина, кг/м ³ , після		Температура деформації, °С			Вогне- трив- кість, °С	Термо- стій- кість, цикли
				100°С	800°С	100°С	1100°С	початок	4%	40%		
1	Високо-	0	вода	50.8	33.8	2080	1960	-	1380	1430	>1600	15
2	глино-	30	1.0	81.8	58.7	2150	2090	1100	1320	1340	1450	27
3	земний	30	1.5	78.9	45.4	2130	2110	1130	1330	1350	1470	35
4	цемент	30	2.0	56.1	35.3	2140	2130	1170	1360	1360	1500	42
5		0	вода	25.9	10.3	2090	1990	-	1250	1350	1500	12
6	Глино-	10	2.8	70.8	28.6	2110	2070	1180	1230	1240	1350	46
7	земний	30	2.3	79.8	31.1	2140	2130	1190	1240	1250	1400	60
8	цемент	50	2.8	72.3	31.8	2160	2140	1140	1250	1260	1430	57
9		70	2.8	49.1	34.8	-	-	1160	1270	1270	1450	-
10	Феро-	30	2.0	41.5	30.7	2110	2220	1160	1230	1250	1350	45
11	борний шлак	30	2.8	30.5	27.8	2090	2170	1180	1240	1260	1400	69

* - густина розчину рідкого скла $\rho=1300$ кг/м³.



a

б

Рис. 2. Вплив температури випалювання на пористість P (а) і відносне змінення пористості ΔP (б) жаростійких бетонів на основі лужних алюмінієвих в'язучих. Склади в'язучих представлені у таблиці 1.

ни на основі високоглиноземного цементу. Залежно від величини силікатного модуля рідкого скла температура деформації під навантаженням змінюється від 1320 до 1360°C, вогнетривкість - від 1450 до 1500°C, термостійкість - від 27 до 42 водних теплових одиниць.

Жаростійкі лужні бетони на основі глиноземного цементу при заміні 10-70% цементу хромомагнізівальною домішкою мають міцність 79-49 МПа і залишкову міцність після випалу 28-34 МПа. Температура 4%-ої деформації складає 1230-1270°C, вогнетривкість 1350-1450°C, термостійкість 40-60 теплових одиниць.

При використанні у якості в'язучого шлаку виробництва феробору міцність бетонів після сушіння складає 30-40 МПа, а після випалу - 27-30 МПа, термостійкість 45-69 теплових одиниць. Температура деформації і вогнетривкість таких бетонів дещо нижчі, ніж у бетонів на основі алюмінатних цементів і складають, відповідно, 1230-1240°C і 1350-1400°C.

Розроблені склади жаростійких бетонів були впроваджені у виробництво при зведенні захисної футеровки методичних печей цеху ТЛЩ-1 Алчевського металургійного комбінату (м. Алчевськ, 1993 р.) та при виготовленні захисної футеровки вагонеток тунельних печей цеху ОПНП на заводі "Керамік" (м. Київ, 1995 р.), що дозволило підвищити строк служби футеровки в 1.5-3 рази і отримати економічний ефект в розмірі 104.5 тис. крб. (у цінах 1993 г.) та 547880 тис. крб. (у цінах 1995 г.).

За результатами дослідно-промислового впровадження розроблено ТР 164032-21-94 "Технологічний регламент виробництва жаростійких бетонів на основі лужних цементів, які представлені глиноземним цементом і модифікуючими домішками".

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

1. Бивчено процеси формування жаростійкого штучного каменю на основі лужних алюмінатних в'язучих систем і розроблені склади матеріалів зі стабільними фізико-механічними характеристиками у широкому інтервалі температур. Показано, що міцність каменю визначається як основністю алюмінатів кальцію, так і параметрами натрієвого рідкого скла. За ступенем впливу на міцність ці фактори розміщуються у наступній послідовності: силікатний модуль рідкого скла > густина розчину > мінералогічний склад в'язучого > умови тверднення.

2. Встановлено, що найбільш міцний штучний камінь синтезується при замішуванні в'язучого з підвищеним вмістом мінералу Ca_2 (високоглиноземний цемент) розчинами низькомодульного рідкого скла (Мс-1.0-1.5). При цьому у продуктах гідратації міститься підвищена кількість гелевидної фази складу гібситу, уповільнюється швидкість утворення гідроалюмінатів кальцію, а також створюються умови для синтезу цеолітоподібних гідроалюмосилікатів кальцію. Такий склад новоутворень обумовлює відсутність спаду міцності при висушуванні і плавне протікання процесів дегідратації при випалюванні без значного порушення структури штучного каменю.

Використання глиноземвміщуючих в'язучих на основі однокальцієвого алюмінату і алюмоборатів кальцію (глиноземний цемент, шлак виробництва феробору) призводить до зміни умов синтезу міцності каменю: найбільш міцний матеріал утворюється при використанні розчинів силікатів натрію з Мс-2.0-2.8.

3. Показано, що зниження силікатного модуля рідкого скла та підвищення густини розчину сприяє зростанню ступеня гідратації лужних алюмінатних в'язучих. Останнє є причиною розвитку деструктивних процесів у структурі каменю при випалюванні. Використання високомодульного рідкого скла сприяє підвищенню стійкості структури штучного каменю проти впливу підвищених температур.

4. Показано, що тонкомелена шпінельвміщуюча домішка, що вводиться до складу в'язучого, не змінюючи складу продуктів гідратації, виконує роль активних центрів кристалізації новоутворень. При нагріванні до $1000^{\circ}C$ і вище відбувається взаємодія алюмінатних складових в'язучого з магнезійними складовими домішки з утворенням алюмомагнезійної шпінелі $MgO \cdot Al_2O_3$, що супроводжується уповільненням падіння міцності при випалюванні.

5. Здійснено підбір складів і досліджено спеціальні властивості жаростійких бетонів класів И12-И13 на основі лужних алюмінатних в'язучих і корегуючої хромомагнезійної домішки. Встановлено, що при введенні до складу алюмінатних лужних в'язучих шпінельвміщуючої домішки у кількості 10-50 мас.%, можливо отримання бетонів, міцність яких досягає 50-70 МПа, залишкова міцність після випалу при $800-1000^{\circ}C$ складає 60-80%. Температура деформації під навантаженням таких матеріалів становить $1200-1400^{\circ}C$, термічна стійкість - 27-69 водних теплогмін.

6. Встановлена залежність між термостійкістю і ступенем

змінення середньої густини, водопоглинання і відкритої пористості жаростійких бетонів на основі лужних алюмінатних в'язучих при нагріванні. Збільшення термічної стійкості бетонів відбувається при підвищенні силікатного модуля рідкого скла з 1.0 до 2.8 і зростанні кількості хромомagneзіальної домішки у складі в'язучого до 30%, а також при зміні виду в'язучого у ряду: високоглиноземний цемент < глиноземний цемент < шлак виробництва феробору.

7. Показано, що вогнетривкість і температура деформації під навантаженням розроблених бетонів визначаються в основному видом в'язучого. Разом з тим, підвищення силікатного модуля рідкого скла до 2.8 і зростання до 70мас.% вмісту високовогнетривкої хромомagneзіальної домішки у в'язучому сприяє покращенню термомеханічних характеристик бетонів при одночасній економії дефіцитного в'язучого.

8. Здійснено дослідно-промислове впровадження розроблених жаростійких бетонів при зведенні захисної футеровки методичних печей цеху ГЛЩ-1 Алчевського металургійного комбінату (м. Алчевськ, 1993 р.) та при виготовленні захисної футеровки вагонеток тунельних печей цеху ОПНП на заводі "Керамік" (м. Київ, 1995 р.), що дозволило підвищити строк служби футеровки в 1.5-3 рази і отримати економічний ефект в розмірі 104.5 тис. крб. (у цінах 1993 г.) та 547880 тис.крб. (у цінах 1995 г.).

9. За результатами досліджень для Ватутинського державного комбінату вогнетривів розроблено і затверджено "Технологічний регламент виробництва жаростійких бетонів на основі лужних цементів, які представлені глиноземним цементом і модифікуючими домішками".

Основні положення дисертації викладено у таких роботах:

1. Кривенко П. В., Пушкарева Е. К., Шалетько С. В. Огнеупорные щелочно-щелочноземельные вяжущие // Материали, технология, организация и экономика строительства: Тез. докл. науч.-техн. конф. - Новосибирск, 1992. - С. 14-15.

2. Пушкарева Е.К., Шалетько С.В. Оптимизация составов огнеупорных вяжущих в системе $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - щелочной компонент" // Тез. докл. 53-й науч.-техн. конф. КИСИ - Киев: КИСИ. - 1992. - С. 25.

3. Пушкарева Е.К., Шалетько С.В. Оптимизация составов жаростойких вяжущих в системе $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - щелочной компонент" // Экспериментально-статистическое моделирова-

ние в компьютерном материаловедении: Тез. докл. международного семинара - Киев: Общество "Знание" Украины. - 1993. - С. 21-22

4. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Шапетько С.В. Жаростойкие щелочно-щелочоземельные композиционные материалы, модифицированные добавками шпинели $MgO \cdot Cr_2O_3$ // Строительные материалы, изделия и конструкции со специальными эксплуатационными свойствами: Тез. докл. республиканского семинара. - Киев: Общество "Знание" Украины. - 1993. - С. 8 - 9.

5. Shapetko S.V. Studies on hydration processes and structure formation in system "CA - CA₂ - MgO·Cr₂O₃ - Na₂O·nSiO₂·mH₂O"// Alkaline Cements and Concretes: Proc. 1st Int. Conf. - Kiev. - 1994. - V. 1. - P. 493 - 504.

6. Пушкарева Е.К., Шапетько С.В., Мирошниченко А.В. Жаростойкие бетоны на основе шлаков производства ферробора // "Экология промышленного региона": Тез. докл. конф. - Донецк: ЭКОТЕХ. - 1993. - С. 28 - 29.

7. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Шапетько С.В. Жаростойкие щелочные алюминатные вяжущие и бетоны // "Прогрессивные технологии и конструкции в строительстве": Тез. докл. VII Междунар. науч.-практ. конф. - Санкт-Петербург, 1995. - С. 24.

АННОТАЦИЯ

Шапетько С.В. Жаростойкие щелочные алюминатные вяжущие и бетоны.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности: 05.23.05 - Строительные материалы и изделия. Киевский государственный технический университет строительства и архитектуры, Киев, 1996.

В работе теоретически обоснована и практически подтверждена возможность получения жаростойких щелочных алюминатных вяжущих и бетонов, установлено влияние основности дисперсной фазы и дисперсионной среды на свойства щелочных алюминатных вяжущих систем и определены условия повышения стабильности физико-механических характеристик искусственного камня при нагревании в широком интервале температур. Разработаны составы жаростойких бетонов классов И12-И13, термостойкость которых составляет 27-69 водных телесмен. Результаты работы реализованы в условиях действующего производства.

Ключевые слова: щелочные алюминатные вяжущие, жидкое стекло, жаростойкие бетоны, стабильность термомеханических характеристик.

Shapetko S.V. Heat-Resistant Alkaline Aluminate Binders and Concretes

Ph.D. Research Work

Speciality No.05.23.05 "Building Materials and Products",
Kiev State Technical University of Construction and Architecture,
Kiev, 1996.

It has been substantiated in theory and practice that it is possible to produce heat-resistant alkaline aluminate binders and concretes.

It has been established the influence of the basicity of dispersed (solid) phase and dispersion (liquid) medium on the properties of alkaline aluminate binding systems. The conditions for better stability of physical-mechanical characteristics of an artificial stone, on being heated, have been determined.

The compositions of heat-resistant concretes which can be used up to 1200-1300 °C have been elaborated. Their heat resistance is 27-69 cycles of alternate heating and water cooling.

The industrial implementation of the investigation results has been accomplished.

Key words: alkaline aluminate binders, soluble glass, heat-resistant concretes, stability of thermal-mechanical characteristics.



... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

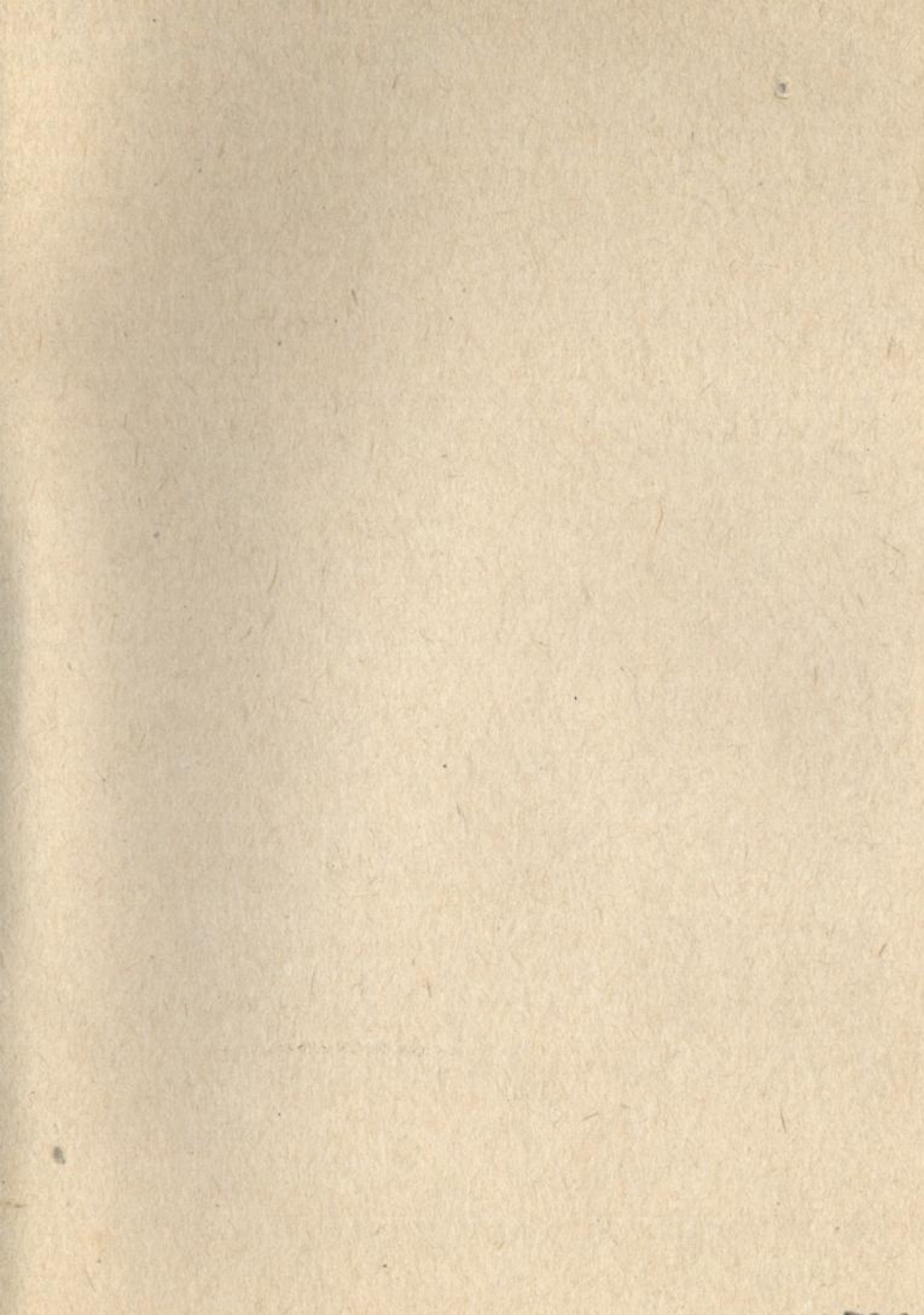
... ..

... ..

... ..

... ..

... ..



AB 33.832

AB 33.832