

УДК 54.052

## **ЖАРОСТОЙКИЕ КОМПОЗИТЫ. ПОВЫШЕНИЕ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ**

**Карова А.У., Тлехусеж М.А.**

*ФГБОУ ВО Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия  
(350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2) [almiraallilueva3@gmail.com](mailto:almiraallilueva3@gmail.com)*

## **HEAT RESISTANT COMPOSITES. IMPROVING THEIR EFFICIENCY**

**Karova A.U., Tlekhusezh M.A.,**

*Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia (350072, Krasnodar, Moskovskaya St., 2) [almiraallilueva3@gmail.com](mailto:almiraallilueva3@gmail.com)*

Для футеровки разных тепловых агрегатов не так давно начали применять жаростойкие бетоны как в виде крупноблочных элементов сборного типа, так и монолитного. Использование таких бетонов позволяет сводить к минимуму численность швов, а также повысить стойкость и увеличить служебный срок футеровки. В составах жаростойких композитов как вяжущее используют гидравлические цементы (портландцемент (ПЦ), шлакопортландцемент (ШПЦ), глиноземистый цемент (ГЦ), высокоглиноземистый цемент (ВГЦ)) и химические связующие. Многолетние исследования показали, что наибольшая долговечность футеровок, которые изготовлены из жаростойких бетонов, может быть достигнута благодаря применению связующих химического характера.

Многие неорганические отходы промышленности используются как химические связующие, в частности, нанотехногенное сырье в виде шламов, содержащих глинозем. От высокодисперсных материалов порошкообразного типа природного и техногенного происхождения шламовые отходы отличаются своей наноразмерностью, которая зависит от условий образования и колеблется в пределах 20-80 Нм. С целью определения размерности образцов частиц шламов были проведены исследования методом малоуглового рассеяния нейтронов над дифрактометре «Мембрана-2» [1].

При формировании цементного камня в бетоне происходит силикатное или фосфатное связывание неорганических отходов в термоустойчивые соединения. Вместе с тем, для жаростойких бетонов очень важно, что пропитка огнеупорных заполнителей химическими связующими повышает их огнеупорность. К широко распространенному воздушному химическому вяжущему для изготовления жароупорных бетонов относят жидкое стекло ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ ), еще называемое растворимым. Применение такого жароупорного бетона на растворимом стекле с отвердителями различного характера и

заполнителями для футеровок тепловых агрегатов обладает рядом преимуществ: возрастание долговечности футеровки за счет увеличенных прочностных характеристик, стойкость в агрессивных средах и снижения количества швов кладки; облегчение процесса сушки в результате увеличения пористости структуры бетона при температуре 100-200 °С; сокращение сроков ремонта агрегата за счет высоких адгезионных свойств жароупорного бетона на растворимом стекле; ускорение ввода в эксплуатацию агрегата вследствие быстрого набора прочности и недолгих режимов сушки.

В бетонах на растворимом стекле силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ ) вследствие физико-химической связи с кремнефтористым натрием или другими отвердителями теряет свою растворимость, подвергается коагуляции и осуществляет соединение зерна заполнителей между собой в монолитный конгломерат. В противоположность бетонам на вяжущих гидравлического характера (портландцемент, глиноземистые цементы), затвердевание бетона на растворимом стекле осуществляется не вследствие гидратации минералов [8], а вследствие получения коллоидного клея  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n$ , который обретает наивысшую прочность после полной сушки. Бетон приобретает твердость при условии воздушного высушивания при температуре воздуха не ниже 15 °С. Если же температуры ниже этого порога, процесса твердения не происходит. Самые подходящие условия твердения наблюдаются при температурах от 25 до 50 °С с устранением паров воды.

Кремнегель  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , который выделяется из раствора, цементирует частицы заполнителя, порождая процессы схватывания и твердения. Это влияние кремнегеля выявляется лишь в момент его выделения из коллоидного раствора. Для создания условий твердения производят введение кремнефтористого натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в бетон. Твердение и схватывание бетонов на растворимом стекле в добавлении  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  или иных реагентов является сложным коллоидно-адсорбционным процессом, вызванным коллоидно-химическим взаимодействием реагента твердения с щелочным силикатом натрия.

С жидким стеклом кремнефтористый натрий в связи с небольшой растворимостью реагирует медленно. В зависимости от того, какое количество кремнефторида будет добавлено, а также от концентрации и модуля жидкого стекла, процесс твердения начинается через 20 - 40 мин. Масса в это время достаточно хорошо поддается изменениям формы, довольно пластична. Важно отметить, что количество кремнефтористого натрия обеспечивает нормальные сроки схватывания и затвердевания бетона, а также прочность, необходимую ко времени распалубливания. Однако, кремнефтористый натрий представляет собой сильнодействующий пламень, который снижает свойство жаростойкости бетона на растворимом стекле.

Кроме того, для твердения бетона на растворимом стекле, помимо кремнефтористого натрия вводят шламы, содержащие глинозем, фосфорный шлак, феррохромовые шлаки, нефелиновый шлам, обожженный серпентин (заполнитель, который обеспечивает получение жаростойкого бетона с регулируемой усадкой во время нагрева). Спекание бетона происходит при более высоких температурах, повышается его жароупорность при введении тонкомолотого шлама щелочного травления алюминия в количестве 5-10 % от общего состава связующего. Выбор необходимой и подходящей разновидности добавки зависит от условий служебной футеровки и требуемой температуры эксплуатации. [4]

Большую роль на жаростойкость бетона оказывает степень разбавления жидкого стекла, которая определяется его плотностью и находится в пределах  $1,36-1,36 \text{ г/см}^3$ . Исходя из требований удобоукладываемости, а также условий получения более плотной структуры, подбирают состав бетона. На основе свойств заполнителя устанавливают расход жидкого стекла, который составляет  $350-450 \text{ кг/м}^3$ . На огнестойких тяжелых заполнителях может получиться бетон со средней плотностью  $1900-2900 \text{ кг/м}^3$  и остаточной прочностью 50-100 %. [4]

С помощью пористых заполнителей (керамзит, аглопорит, вермикулит, перелит и пр.) были получены легкие огнеупорные бетоны на растворимом стекле средней плотностью  $600-1200 \text{ кг/м}^3$  и температурой применения до  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Имеются сведения по получению жароупорных пено- и газобетонов на растворимом стекле и современных высокоэффективных теплоизоляционных материалов на их основе. [8]

На характеристики жароупорных бетонов на растворимом стекле немалое влияние оказывают добавки тонкомолотого характера и их взаимодействие с компонентами вяжущего, которое состоит из отвердителя и стекла. Так, при введении в состав вяжущего тонкомолотого магнезита, нанотехногенного алюминатного шлама (отхода цветной металлургии), тонкодисперсного отработанного катализатора (алюмохромистого отхода нефтехимии) и других материалов с содержанием глинозема, мы получаем лучшие композиты на жидком стекле. При этом жаростойкость алюмохромистого отхода превышает  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Отмечается высокая жаростойкость бесцементных бетонов на силикат-натриевых композитных вяжущих после сушки и довольно высокая (до 60 Мпа) после нагревания до температуры начала деформаций, что объясняется отсутствием в их составе гидратных соединений и малокомпонентностью систем. Шлам способствует повышению огнеупорных качеств бетонов благодаря своему химическому составу и

пластифицирующему эффекту за счет наноразмерности, что позволяет снизить водотвердое соотношение.

Жароупорные бетоны на связующих *фосфатного типа* привлекают в последнее время внимание большого числа исследователей. Это объясняется высокими значениями их термостойкости, пределов прочности на изгиб и сжатие при температуре до 1200 °С, огнеупорности (до 190 0°С), сопротивления на истирание, а также малой смачиваемостью расплавленными металлами. В качестве таких связующих применяют однозамещенный фосфорнокислый алюминий  $Al(H_2PO_4)_3$ , ортофосфорную кислоту  $H_3PO_4$ , двухзамещенный фосфорнокислый алюминий  $Al_2(HPO_4)_3$ , хромалюминий фосфорнокислый или алюмохромосфатное связующее (АХФС) с общей формулой  $Cr_nAl_{4-n}(H_2PO_4)_2$ , где  $n = 1, 2, 3$ ; однозамещенные фосфорнокислые хром  $Cr(H_2PO_4)_3$ , полифосфат натрия  $(NaPO_3)_n$ , магния  $Mg(H_2PO_4)_2$  и прочие.

Получение жароупорных бетонов фосфатного твердения связано с использованием дорогих и редких материалов, таких как корунд, шамотные материалы, муллитокорунд или муллит, цирконий и пр. Для обеспечения твердения этих связующих (тонкомолотая добавка + ортофосфорная кислота) необходима термическая обработка при температуре 200-500 °С, что ограничивает применение их в бетонах для крупногабаритных изделий и зачастую исключает возможность производства монолитных конструкций. Этот недостаток можно устранить применяя соответствующие шламовые отходы, в большинстве своем являющиеся бросовым материалом. По этой причине были проведены исследования на смешанных алюмофосфатных связующих (АФС).

Для получения АФС как компонента с содержанием глинозема использовали ортофосфорную кислоту и шлам щелочного травления алюминия. При введении жароупорных тонкомолотых наполнителей (технический глинозем, корунд, цирконий) в композицию шлама щелочного травления алюминия с ортофосфорной кислотой получают смешанные алюмофосфатные связующие, отличающиеся иными характеристиками, чем чистое фосфатное связующее, образуемое смешиванием технических глиноземистых продуктов с ортофосфорной кислотой.

Из вышеизложенного можно сделать вывод: от других видов бетонных смесей, данный жароупорный бетон( специфический по назначению и применению вид строительных материалов) отличается не только стойкостью к открытому огню, длительному воздействию высокотемпературных тепловых потоков, но и не снижением в этих жестких условиях основных эксплуатационных параметров – сохранением прочности, отсутствием деформации, поверхностного, глубокого разрушения структуры. Это достигается с помощью добавления в огнестойкие цементы различных связующих

(специальных добавок), прошедших при получении высокотемпературный обжиг. Поэтому в процессе затвердевания огнеупорного бетона образуется прочная структура, подобная природному камню, которая не требует обжига перед эксплуатацией и готовая к огневым, а также тепловым нагрузкам.

Список литературы:

1. Хлыстов А.И. Направленная структурно-химическая модификация – один из научных путей повышения физико-термических характеристик алюмосиликатных и высокоглиноземистых огнеупоров / А.И. Хлыстов, С.В. Соколова, М.В. Коннов // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. №11. С. 35-39.
2. Хлыстов А.И., Соколова С.В., Марков Д.В. Повышение стойкости и долговечности алюмосиликатных огнеупоров в углеродсодержащей среде // Огнеупоры и техническая керамика. № 11. – М., 2005.
3. Биубау М.Я. Нанотехнологии в производстве цемента /М.Я. Биубау. — М: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий», 2008. — 798 с.
4. Хлыстов А.И., Соколова С.В. Способ ремонта футеровки тепловых агрегатов жаростойким бетоном. Патент на изобретение № 2265780, опубл. 10.12.2004.
5. Хлыстов А.И. Повышение эффективности и улучшение качества огнеупорных футеровочных материалов. Самара: Самарская государственная архитектурно-строительная академия, 2004. — 142 с.
6. Горлов Ю.П. Жаростойкие бетоны на основе композиций из природных и техногенных стекол / Ю.П. Горлов, А.П. Меркин, М.И. Зейфман, Б.Д. Тотурбиев. — М: Стройиздат, 144 с.
7. Щербак Д.В., Глехусеж М.А. [Неорганические вяжущие вещества](#) // [Научное обозрение. Педагогические науки](#). 2019. № 4-4. с. 102-105.
8. Ваганов В.Е. Структура и свойства ячеистого газобетона, модифицированного углеродными наноструктурами / В.Е. Ваганов, В.Д. Захаров // Строительные материалы. – 2010. - №9.
9. Хлыстов А.И., Широков В.А., Сульдин В.В., Исаев Д.И. Повышение физико-термических характеристик огнеупорных защитных покрытий футеровок тепловых агрегатов // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. Т. 1–2.