

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ НА ПОЛИФОСФАТНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

Широко известны огнеупорные бетоны на фосфатных связующих, в качестве которых используют ортофосфорную кислоту или кислые фосфаты алюминия, магния, хрома различной степени замещения. Заполнителями в таких бетонах в зависимости от назначения служат кремнеземистые, корундовые, алюмосиликатные, магнезиальные, хромо- и известково-магнезиальные материалы. Обладая высокой прочностью и огнеупорностью, такие бетоны имеют существенный недостаток – склонность к сильной поризации с увеличением объема и нарушением структуры вследствие выделения химически связанной воды при термообработке и взаимодействия с металлом арматуры или формы.

Для устранения этого недостатка было предложено использовать в качестве связки полифосфат натрия, высокая химическая активность которого [1, 2] по отношению к оксидам, в том числе тугоплавким, послужила основанием целесообразности применения его в составе безобжиговых футеровочных материалов. Полифосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_n$ (n – степень полимеризации) представляет собой стеклообразное вещество. В зависимости от степени полимеризации полифосфат натрия имеет плотность $2,46\text{--}2,50\text{ г/см}^3$ и температуру плавления $619\text{--}622\text{ }^\circ\text{C}$.

Целью нашего исследования было изучение влияния средней степени полимеризации \bar{n} полифосфата натрия (ПФН) на механические свойства огнеупоров.

Объектом исследования служили порошковые композиции, состоящие из тонкомолотого (мельче $0,09\text{ мм}$) полифосфата натрия и спеченного магнезита марки ЗПСП-90 фракции $0\text{--}1\text{ мм}$ или шамота ЗШО фракции $0\text{--}1,25\text{ мм}$.

Вначале было определено влияние содержания полифосфата натрия на механическую прочность бетона. Использовали магнезиальные и шамотные композиции, массовая доля ПФН в которых составляла $1,5; 3,0; 5,0; 7,5; 9,0; 12,0\%$. Для магнезиальных бетонов применяли ПФН со степенью полимеризации, равной 9, а шамотных – 22. Образцы формовали при прессовом давлении 10 МПа и обжигали при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч .

Анализ результатов испытаний показал, что предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ магнезиальных композиций возрастает

с увеличением w полифосфата натрия до 5%. Повышение доли связующего до 7,5% ведет лишь к незначительному увеличению прочности.

При использовании в качестве заполнителя шамота, имеющего более развитую поверхность, чем магнезит, для создания контактов срастания связующего расходуется больше. В шамотных композициях интенсивный рост прочности наблюдался при повышении w полифосфата натрия до 9%. Дальнейшее увеличение доли ПФН хотя и увеличивает прочность образцов, но резко снижает их огнеупорность. Огнеупорность шамотных композиций, содержащих 9 и 12% полифосфата натрия, была равна 1750 и 1400 °С соответственно.

В магнезиальных композициях вода, разрыхляя поверхность MgO, способствует увеличению площади поверхности взаимодействия с полифосфатом натрия и прочность образцов из смесей с 30%-ным раствором ПФН выше (рис. 1). Магнезиальные композиции имеют огнеупорность более 2200 °С.

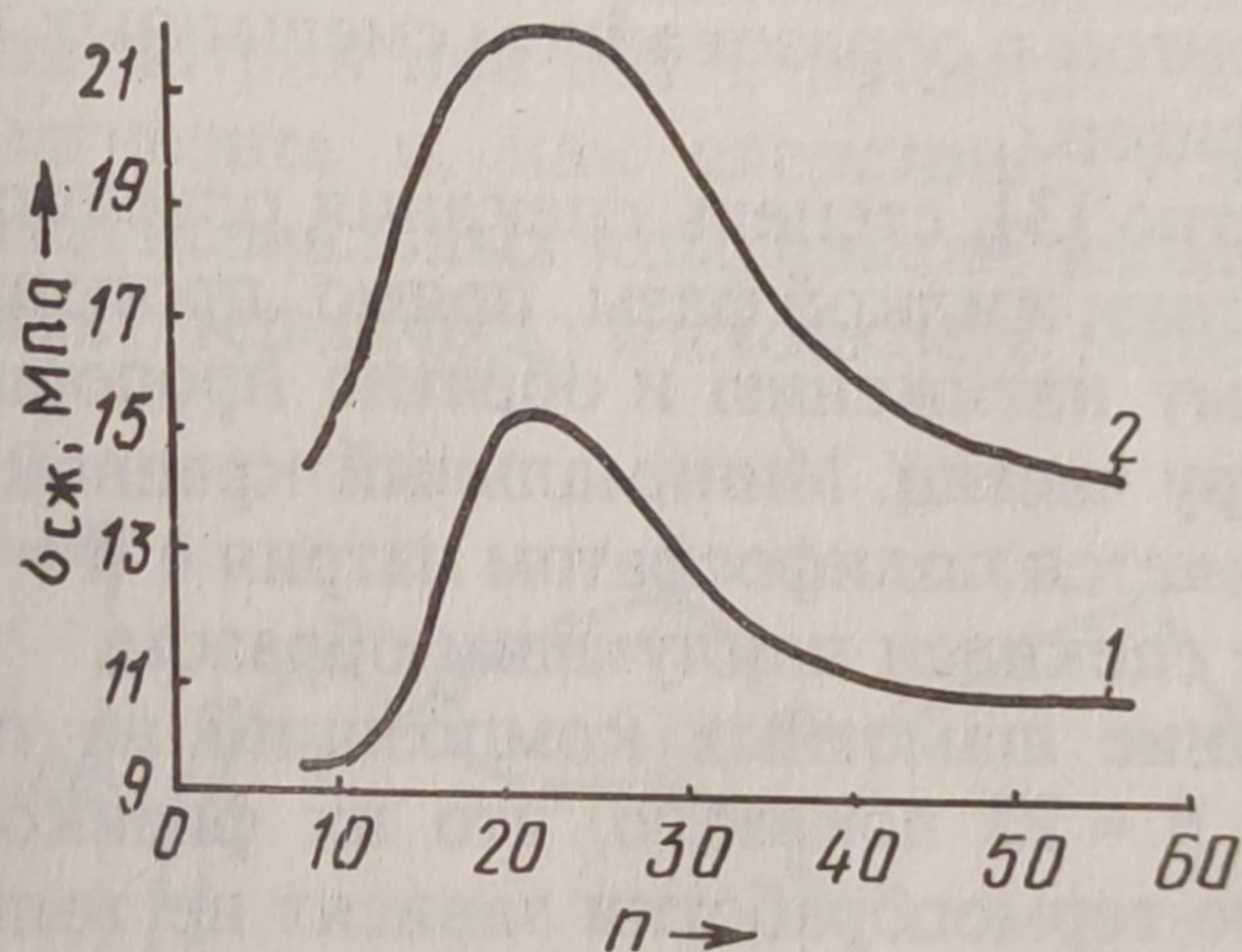


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии образцов с магнезиальным заполнителем от степени полимеризации и способа введения полифосфата натрия:

1 — полифосфат введен в виде порошка; 2 — полифосфат введен в виде 30%-ного раствора

Для определения влияния степени полимеризации полифосфата натрия на прочность образцов после термообработки при 800 °С использовали магнезиальные композиции, содержащие 5% ПФН со средней степенью полимеризации 9, 13, 22, 32, 39 и 57. Полифосфат натрия вводили в смеси в виде порошков и 30%-ных водных растворов. Как свидетельствуют результаты исследования, максимальный предел прочности имеют образцы, которые были изготовлены из смесей, включающих ПФН с $\bar{P} = 22$.

Чтобы установить причины, обуславливающие эти более высокие прочностные свойства, изучали смачиваемость спеченного магнезита расплавом полифосфата натрия со степенью полимеризации 9, 22 и 57. Для этого определяли краевые углы смачивания $\cos \theta$ расплавов полифосфата натрия в зависимости от температуры. Исследования проводили по методу „сидячей капли” на приборе МНО-2. Профили расплавов капель полифосфата натрия фотографировали, а затем на фотоснимках определяли $\cos \theta$.

С ростом температуры происходит уменьшение значений краевых углов смачивания; во всех случаях наименьшее значение $\cos \theta$ наблюдается у расплавов ПФН с $\bar{n} = 22$. Более эффективное смачивание магнезиальных зерен расплавом ПФН с данной степенью полимеризации связано, по-видимому, с более широким его молекулярно-массовым распределением. Это означает, что в составе указанного полифосфата натрия имеются наиболее оптимальные с точки зрения размера и конфигурации наборы молекул, обеспечивающие активное взаимодействие с магнезитом с образованием смешанных натрий-магние-вых полифосфатов.

Как известно [3], степень спекания огнеупорных материалов в присутствии жидкой фазы прямо пропорциональна его поверхностному натяжению и обратно пропорциональна вязкости и размеру частиц. Минимальный краевой угол смачивания обеспечивается полифосфатом натрия с $\bar{n} = 22$, вследствие чего магнезит спекался наилучшим образом.

Исследование шамотных композиций на полифосфатном связующем с $\bar{n} = 22$ показало, что их физико-механические свойства после термообработки зависят не только от способа введения связующего, но и степени уплотнения смеси при изготовлении образцов (см. таблицу). На стойкость к истирающему воздействию абразивных материалов в первую очередь оказывает влияние плотность композиции. Прочность образцов оказывает меньшее влияние на их истираемость.

Таблица

Влияние уплотнения шамотных смесей с 9 % полифосфата натрия на физико-механические свойства образцов после обжига при 1000 °С

Давление прессования, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	Плотность, г/см ³	Истираемость, г/см ²	
			по цементному клинкеру	по кварцевому песку
2,5	26,8	2,65	0,258	0,285
5,0	27,0	2,70	0,110	0,265
8,0	38,2	2,77	0,096	0,009
11,0	38,0	2,84	0,068	0,002

Определение термостойкости композиций полифосфатного связующего путем нагревания их до 1000 °С и последующего охлаждения в проточной воде с температурой (25 ± 5) °С показало, что они выдерживают в зависимости от состава и вида применяемого заполнителя 1–8 теплосмен. Наименьшую термостойкость имели хромомagneзиальные композиции (1–2 теплосмены). Измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) полифосфатных композиций на шамоте и хромомagneзите с помощью микрометрического делатометра (рис. 2) позволили установить, что в шамотных композициях до 300 °С происходит увеличение объема, что связано с удалением сорбционной воды. Затем наблюдается усадка образцов в связи со стабилизацией макро- и микроструктуры при обжиге: частичное заполнение пор и образование смешанных фосфатов. Более сложно проходят процессы стабилизации структуры в композициях на хромомagneзите. Зависимость ТКЛР от температуры постоянно меняется. После удаления воды образец при прогревании до 500 °С расширяется, появление расплава полифосфата натрия при 650 °С приводит к притягиванию зерен хромомagneзита и, как следствие, усадке образцов. ТКЛР у хромомagneзиальных композиций выше, чем у шамотных, что снижает термическую стойкость материала [4]. Для

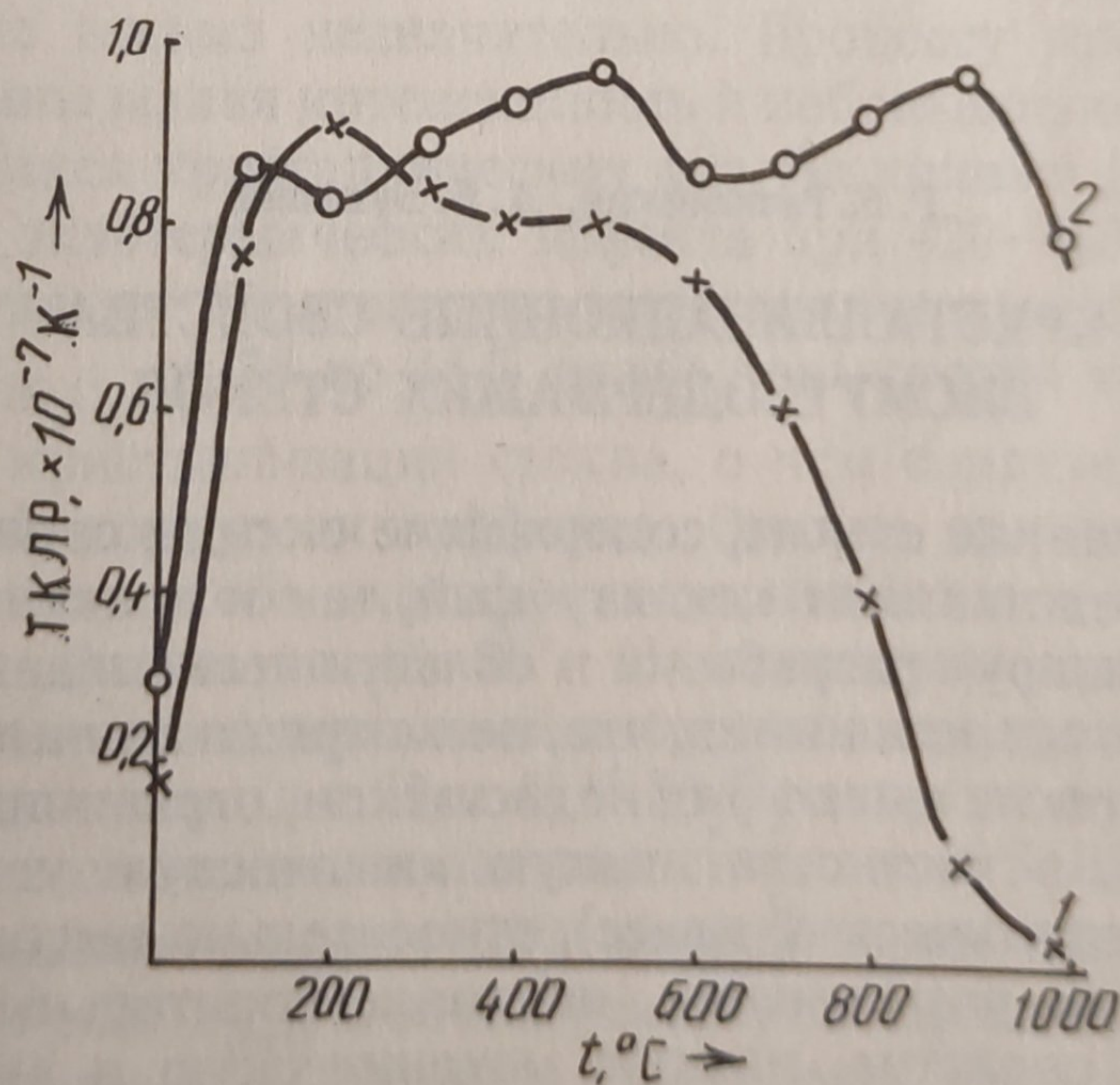


Рис. 2. Влияние вида заполнителя на температурный коэффициент линейного расширения образцов на полифосфате натрия:

- 1 — 30%-ный раствор полифосфата натрия + шамот;
- 2 — 30%-ный раствор полифосфата натрия + хромомagneзит

повышения термической стойкости полифосфатных композиций предложено вводить в их состав тонкодисперсные составляющие, ускоряющие стабилизацию структуры и снижающие ТКЛР. Положительные результаты были получены при введении в композицию 5–9 % шлака, состоящего преимущественно из модификации $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Шамотные бетоны, содержащие 7–9 % полифосфата натрия, 5–9 % шлака, имели предел прочности при сжатии 78–79 МПа, огнеупорность 1750 °С, термостойкость 40–50 циклов.

Полученные экспериментальные результаты послужили основой для разработки новых составов безобжиговых футеровочных материалов с использованием полифосфата натрия в качестве связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Держанин С. М. и др. Микротвердость стеклообразных метафосфатов // Физика и химия стекла. — М., 1978. — Т. 4. — С. 492–493.
2. Будников П. П., Хорошавин Л. Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. — М., 1971. — 191 с.
3. Кингери У. Д. Введение в керамику. — М., 1964. — 533 с.
4. Пирогов Ю. А. и др. Влияние средней степени полимеризации стекловидного полифосфата натрия на прочность магниезиальных масс // Огнеупоры. — 1973. — № 5. — С. 15–18.