

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет
машиностроения и транспорта
(наименование)

Кафедра
Сварочное, литейное производство
и материаловедение
(наименование)

Направление подготовки

22.03.01 «Материаловедение и
технологии материалов»
(код и наименование)

Профиль

«Материаловедение и технология
новых материалов»
(наименование)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему

«Огнеупорные композиционные материалы на основе
муллитокремнеземистого волокна и магнезиального вяжущего»

Студент

 22.06.2020
(подпись, дата)

Курманбеков Б.Ж.
(ф.и.о. полностью)

Научный руководитель
к.т.н., доцент

 22.06.2020
(подпись, дата)

Кривенков А.О.
(фамилия, инициалы)

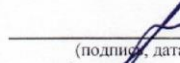
Нормоконтролёр
к.т.н., доцент

 22.06.2020
(подпись, дата)

Хорин А.В.
(фамилия, инициалы)

Работа допущена к защите (протокол заседания кафедры от 15.06.2020 № 12)

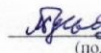
Заведующий кафедрой

 22.06.2020
(подпись, дата)

Розен А.Е.
(фамилия, инициалы)

Работа защищена с отметкой удовл. (протокол заседания ГЭК от 25.06.2020 № 3)

Секретарь ГЭК
к.т.н., доцент

 26.06.2020
(подпись, дата)

Гуськов М.С.
(фамилия, инициалы)

Пенза 2020

ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой СЛПИМ
д.т.н., профессор А.Е. Розен

подпись
« 10 » января 2020 г.

ЗАДАНИЕ
на выпускную квалификационную работу

Студенту гр. 16МТ1 Факультета машиностроения и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Курманбекову Бексултану Элдияровичу.

Научный руководитель работы: к.т.н., доцент Кривенков А.О.

Время выполнения ВКР: с 10.12.2020 г. по 8.07.2020 г.

Место преддипломной практики: кафедра «Сварочное литейное производство и материаловедение» ПГУ.

Тема работы: «Огнеупорные композиционные материалы на основе муллитокремнеземистого волокна и магнезильного вяжущего».

Тема утверждена приказом ректора ПГУ № 1477/О от 30.12.2019.

Техническое задание на работу (назначение устройства, условия применения, внешние воздействия, специальные требования и т.п.): выполнить исследование по разработке составов огнеупорного композиционного материала на основе муллитокремнеземистого волокна и магнезильного вяжущего.

Объём и содержание основной части работы

Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, расчетов, обоснований, описаний):

- введение с обоснованием актуальности темы исследования, постановкой цели и задач исследования;
- теоретический анализ проблемы создания композиционного материала на основе огнеупорной ваты и магнезильного вяжущего;
- экспериментальный раздел – описание результатов исследования и выявленных зависимостей;
- заключение – выводы и обоснования по теме работы и полученным результатам

Презентация бакалаврской работы (перечень и содержание плакатов)

- | | |
|--|--------|
| - тема ВКР | 1л А4; |
| - цель и задачи выпускной работы, актуальность | 2л А4; |
| - огнеупорные теплоизоляционные изделия | 1л А4; |

- получение огнеупорного композиционного материала	1л А4;
- рентгенофазовый анализ ПМК-75	
- особенности твердения магнезиальных вяжущих	1л А4;
- влияние плотности вяжущего на плотность и прочность изделий	1л А4;
- Технологический процесс получения огнеупорных композиционных материалов	1л А4;
- печь для исследования	1л А4;
- состав и свойства композиционного материала	1л А4;
- рентгенофазовое исследование	1лА4;
- заключение	1лА4

Рекомендуемая литература:

1. Шелягин В.В. Магнезиальный цемент. - М.: Гос- химиздат, 1993.- 140 с.
2. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стекло-кристаллические материалы: Структура и свойства: Справочное пособие. -М.: Стройиздат, 1994. 576 с.
3. Третьякова Н.С., Кузнецова Т.В. Влияние концентрации затворителя на свойства композиционных магнезиальных вяжущих // строительные материалы и изделия: Межвуз. Сб. науч. Тр. Магнитогорск: МГТУ, 2002. - с. 52 -54

Дата выдачи задания: 10.02.2020 г.

Руководитель ВКР:

к.т.н, доцент

Задание к исполнению принял студент

гр. 16МТ1

10 февраля 2020 г.

 А.О. Кривенков

 Б.Э. Курманбеков

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета машиностроения и транспорта

Политехнического института ПГУ

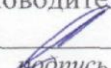
 С.Ю. Киреев

ОПОП освоена в полном объеме.
К государственной итоговой
аттестации допустить

ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
Кафедра «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

«Утверждаю»

Руководитель ВКР

к.т.н., доцент  А.О. Кривенков

подпись

« 10 » февраль 2020 г.

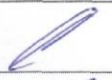
КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

на выпускную квалификационную работу

Студента гр. 16MT1 Факультета машиностроения и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов»

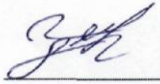
Курманбекова Бексултана Элдияровича.

Тема работы: Огнеупорные композиционные материалы на основе муллитокремнеземистого волокна и магнезиального вяжущего.

Наименование этапа работы	Срок исполнения		Отметка о выполнении
	начало	окончание	
1 Получение задания, его уяснение, беседа с руководителем. Подготовка к выполнению ВКР.	10.02.20	13.02.20	
2 Подбор и изучение рекомендованной литературы.	14.02.20	29.02.20	
3 Изучение объекта исследования, постановка цели и задачи работы. Написание введения.	01.03.20	07.03.20	
4 Литературный и патентный поиск по теме исследования. Огнеупорные композиционные материалы на основе муллитокремнеземистого волокна и магнезиального вяжущего. Написание первого раздела работы.	07.02.20	16.03.20	
5 Обоснование применяемых методов исследования, оборудование и методика планируемых экспериментов. Разработка программы эксперимента и его осуществление. Написание второго раздела работы.	17.03.20	31.03.20	

6 Экспериментальный раздел – описание результатов исследования и выявленных зависимостей. Написание третьего раздела.	01.04.20	21.04.20	
7 Завершение оформления пояснительной записки, схем и рисунков.	22.04.20	27.05.20	
8 Представление завершенной ВКР нормоконтролеру	28.05.20	05.06.20	
9 Представление ВКР руководителю на просмотр и проверку на плагиат.	05.06.20	14.06.20	
10 Предварительная защита ВКР	08.06.20	12.06.20	
11 Полное завершение всех работ и представление зав. кафедрой на подпись пояснительной записки (совместно с графической частью, протоколом проверки на плагиат и отзывом руководителя)	15.06.20	21.06.20	
12 Защита выпускной квалификационной работы	22.06.20	08.07.20	

Прохождение каждого этапа подготовки ВКР подтверждается подписью руководителя.

Студент учебной группы 16MT1  Б.Э. Курманбеков
"10" февраля 2020 г.

Аннотация

Выпускная квалификационная работа содержит 42 с., 9 рис., 7 табл., 32 использованных источников.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ВЯЖУЩЕЕ, ПЛОТНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ НА ИЗГИБ, ЭПСОМИТ, ВЕРМИКУЛИТ, МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТОЕ ВОЛОКНО, ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

Объектом исследования является жаростойкий композиционный материал на основе магнезимального вяжущего и огнеупорного муллитокремнеземистого волокна.

Предметом исследования является влияние концентрации магнезимального раствора и состава композиционного материала на плотность, прочность и температуру применения жаростойкого композиционного материала.

Целью выпускной квалификационной работы является разработка жаростойкого теплоизоляционного материал на основе муллитокремнеземистого волокна, пористого заполнителя вермикулита и магнезимального вяжущего.

Методы исследования – рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия.

Полученные результаты – разработаны оптимальные концентрации раствора магнезимального вяжущего, составы теплоизоляционного композиционного материала на его основе с применением муллитокремнеземистого волокна, пористого заполнителя вермикулита.

Степень внедрения – опытно-экспериментальная.

Область применения – тепловые агрегаты машиностроения, цветной металлургии, керамической промышленности.

Эффективность полученных результатов выражается в разработке экологически безопасного теплоизоляционного композиционного материала с хорошими теплотехническими показателями.

Изм	Лист	№ докум.	Подпис	Дат			
Разроб.	Кврманбеков				Огнеупорные композиционные материалы на основе мулито-кремнеземистого	Лит.	Лист
Пров	Кривенков						Листов
Т.Контр.	Кривенков					2	42
Н. Контр.	Хорин А.В.					Каф.СЛПуМ, гр.16МТ1	
Утв.	Розен А.Е.						

Содержание

Введение	4
1 Литературно-патентный обзор	6
1.1 Магнезиальные вяжущие, жаростойкие и теплоизоляционные материа – лы на их основе.....	6
1.2 Композиционные теплоизоляционные изделия на основе муллитокрем – неземистого волокна.....	13
1.3 Композиционные теплоизоляционные материалы на основе пористого – заполнителя вермикулита.....	20
2 Характеристика исходных материалов и методика проведения работ	25
2.1 Характеристика исходных материалов	25
2.2 Методы проведения испытаний. Приборы и оборудование.	28
3 Разработка составов композиционных жаростойких теплоизоляционных мате – риалов на основе муллитокремнеземистого волокна, вермикулита и магнезиаль – ного вяжущего.....	30
3.1 Разработка водного раствора вяжущего компонента эпсомита и компо – зиционного материала на его основе.....	30
3.2 Результаты физико – химических исследований.....	36
Заключение.....	38
Список использованной литературы.....	39

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		3

Ведение

В конце XX столетия вновь появился интерес к композиционным материалам на основе магнезиального вяжущего. Немало этому способствовали такие уникальные свойства этого материала как ценные экологические характеристики, а именно - способность защиты от электромагнитных излучений радиочастотного диапазона, антиэлектростатические свойства, искробезопасность и негорючесть.

Магнезиальное вяжущее и композиционные материалы на его основе обладают высокими прочностными характеристиками, приближающимися по своим значениям к природным материалам. Но что еще важнее, в отличие от природных материалов, магнезиальный цемент имеет аномально высокие показатели по прочности на растяжение и изгиб (до 20 МПа и выше), что связано с особенностями затвердевшего магнезита, в котором присутствуют кристаллизующиеся в виде волокон оксихлориды магния. Волокнистые кристаллы не только повышают прочность цемента, но и действуют как армирующий материал.

К достоинствам магнезиальных композиционных материалов следует также отнести быстрый темп нарастания прочности. Обычно в возрасте одних суток прочность композиционных материалов достигает от 30 до 50 %, а при возрасте 7 суток от 60 до 90 % от максимального значения[1].

Важнейшим соединением магния в магнезиальном композиционном материале является оксид магния MgO . В природе он встречается в виде минерала периклаза бесцветных кристаллов с кубической решеткой типа $NaCl$. Периклаз является исключительно стабильным (высокоэнергоплотным) минералом.

Широкое распространение находит магнезиальное вяжущее для производства строительных композиционных материалов. В качестве армирующих заполнителей используют древесные отходы различной фракции.

Эффективным композиционным материалом является стекломagneиные листы (СМЛ). Основными составляющими данного материала являются: оксид магния (MgO) от 40 до 50 %, хлорид магния ($MgCl_2$ входит в состав бишофита)

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		4

от 30 до 35 %, перлит (SiO_2 , вулканическое стекло) от 3 до 8 %, стружки (опилки) до 15 %, вода, стекловолокно, полипропиленовая ткань. Важной характеристикой магнезиальных композиционных материалов является способность выдерживать повышенные температуры нагрева.

Впервые высокотемпературные магнезиальные композиционные материалы исследованы в работах А.А. Байкова. Разработанные материалы стали применять в качестве футеровочных материалов мартеновских сталеплавильных печей. Полученные магнезиальные материалы на связке из сернокислого магния с прочностью на сжатие до $36,0 \text{ Н/мм}^2$ имели температуру применения до 1700°C [2].

Эти работы способствовали развитию производства огнеупорных магнезиальных композиционных материалов на полифосфатных, сульфато – хлоридных, органических и других связующих.

Анализ применения магнезиального связующего показал возможность его применения при изготовлении различных высокотемпературных теплоизоляционных композиционных материалов.

Однако в этих композиционных изделиях вследствие термического разложения магнийсодержащих соединений наблюдался сброс прочности после термообработки. В композиционных материалах с плотной структурой (цементы, бетоны) этот эффект может привести к полному разрушению изделия. При использовании легкого упругого заполнителя в изделиях (вспученного вермикулита, перлита, огнеупорного волокна) можно снизить влияние этого эффекта. Волокна компенсируют деформации, возникающие при термовоздействии и сохраняют исходную структуру материала и его эксплуатационные свойства.

Цель данных исследований состояла в разработке и исследовании жаростойкого композиционного материала на основе магнезиального вяжущего, огнеупорного волокна, пористого заполнителя вермикулита.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		5

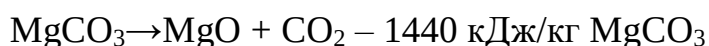
1 Литературно – патентный обзор

1.1 Магнезиальные вяжущие, жаростойкие и теплоизоляционные материалы на их основе

Высокие требования, предъявляемые к огнеупорным материалам, определяют основные направления улучшения их структуры и качества путем создания новых ресурсосберегающих технологий, характеризующиеся экологической безопасностью и экономической целесообразностью.

В процессе производства магнезиальных огнеупоров образуется дисперсный порошок фракции менее 0,1 мм каустический магнезит MgO .

Его получают при умеренном обжиге (от 650 до 900 °С) магнезита в шахтных или вращающихся печах. Высокотемпературный процесс протекает по следующей схеме [1]:



При нагревании MgCO_3 теряет 52,2 % своей массы за счет выделения CO_2 . Обожжённый продукт размалывают, на сите с сеткой № 02 до остатка не более 5 %, а на сите с сеткой № 008 – не более 25 %.

Особенностью магнезиального вяжущего состоит в том, что затворяется не водой, а растворами хлористых или сернокислых солей магния, так как при затворении водой скорость гидратации оксида магния невелика, а прочность такого цемента низкая.

Особенностью затворения каустического магнезита сульфохлоридным раствором состоит в том, что вследствие образования полимерной структуры из атомов магния, связанных друг с другом посредством гидроксильных групп, молекул воды и ионов хлора, либо сульфоионов, смесь через несколько часов отвердевает, образуя плотный, прочный цементный камень.

Технология изготовления изделий на основе магнезиального вяжущего требует соблюдения достаточно жесткого соотношения в его составе между каустическим магнезитом и затворителем. При затворении водным раствором хлорида магния, состав содержит от 62 до 67 % MgO и от 33 до 38 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		6

а при затворении раствором сульфата магния состав содержит от 80 до 84 % MgO и от 16 до 20 % MgSO_4 [2]. При отклонении от этих соотношений механические свойства изделий снижается.

По характеру твердения магнезиальные вяжущие относятся к вяжущим материалам воздушного твердения с низким коэффициентом водостойкости за счет образования водорастворимых продуктов гидратации и последующего твердения – тригидроксидов $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или тригидроксисульфатов $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ магния. При воздействии воды или влажной атмосферы прочность затвердевшего материала резко снижается: оксиды и оксисульфаты магния в воде подвергаются гидролизу и частичному растворению с переходом хлористых и сернокислых солей магния в раствор, что приводит к разрушению ранее образовавшейся структуры цементного камня и значительному уменьшению его прочности.

Необходимо отметить, что основные научные работы последнего десятилетия направлены на повышение водостойкости магнезиального камня путем введения различных модифицирующих добавок или выбор новых химических составов жидкости затворения [3, 8].

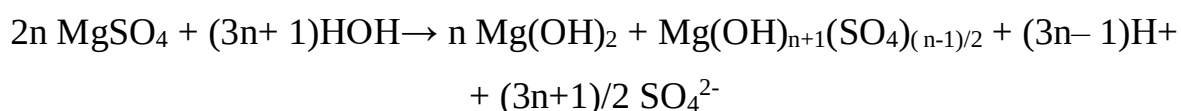
История развития производства магнезиальных композиционных материалов начинается с работ А.А. Байкова, впервые изучившего вяжущие свойства каустического периклазового порошка в 1913 г. Магнезиальные бетоны стали применять в футеровках тепловых агрегатов в 30–х годах сначала на гидратационных вяжущих, затем на жидком стекле. В дальнейшем в работах И.С. Кайнарского, Б.Я. Пинесса, С.Я. Козлова, В.В. Шелягина, В.А. Брона. А. Петсоляда был обобщен опыт исследований применения магнезиальных бетонов в футеровках мартеновских сталеплавильных печей и т.д.

В 1954 – 1958 годах. А.А. Пироговым разработаны и широко испытаны магнезиальные бетоны на связующем из сернокислого магния плотностью от 2,6 до 2,7 г/см³, прочностью при сжатии до 36,0 Н/мм² с температурой применения до 1700 °С [9]. Эти работы способствовали развитию производства

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		7

магнезиальных бетонов на полифосфатных, сульфато – хлоридных, органических и других связующих.

Сульфато – хлоридные связующие представляют собой дисперсные системы, состоящие из магнезиальных цементов и химической связки, в качестве которой используются преимущественно гидратные соли серной и соляной кислот: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и т.д. Периклазовый бетон с добавками водорастворимых магнийсодержащих солей после сушки имеет высокую прочность. Твердение периклазового цемента характеризуется прежде всего гидратацией оксида магния. Добавка сернокислого магния гидролизует в жидкости затворителя с образованием основного сульфата магния, гидроксида магния и свободной кислоты:



Свободная серная кислота реагирует с гидроксидом магния, осаждающимся на частицах оксида магния, обнажая поверхность частиц MgO . При этом происходит взаимодействие серной кислоты как с гидроксидом, так и оксидом магния:



Таким образом, идет непрерывное связывание воды затворения оксигруппой гидроксида и оксигруппой оксисоли, создавая в системе все более стесненные условия относительно жидкости затворителя с образованием конечных соединений: гидроксида магния, оксисульфата магния $\text{Mg}(\text{OH} \cdot \text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кристаллогидрата вводимой соли. Следовательно, создаются благоприятные условия для связывания заполнителей. Они в среде магнезиальных вяжущих не загнивают и не разлагаются. Также эффективно применение в смеси с магнезиальными вяжущими и волокнистых материалов.

Разработано магнезиальное вяжущее [9], которое может быть использовано при изготовлении уплотняющих и строительных материалов в области судостроения, атомной и нефтеперерабатывающей промышленности. Вяжущее включает порошкообразные компоненты – каустический магнезит как основу,

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		8

смесь сульфата кальция, аморфной кремниевой кислоты и древесной муки. Дополнительно содержит тиксотропную добавку – аэросил гидрофобизированный и отвердитель – водный раствор магнезия хлорид или бишофита с плотностью от 1,2 до 1,22 г/см³. Технический результат – возможность управления реологических характеристик вяжущего в широком диапазоне от вязкотекучего до тиксотропного состояния, улучшение его герметизирующих свойств.

Известно сульфомагнезиальное вяжущее [10], которое может быть использовано при изготовлении стеновых изделий, легких ячеистых и тяжелых бетонов. Сульфомагнезиальное вяжущее содержит порошок каустический магнезитовый, продукт нейтрализации серной кислоты серпентинитом магнезитом, содержащий семиводный сульфат магнезия, кремнеземисто-силикатный гель. Прочность полученного камня достигает 35,5 МПа.

По данным работы получен магнезиальный цемент путем изготовления синтетического сульфата магнезия $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ химическим взаимодействием водной суспензии тонкоизмельченного магнезита $MgCO_3$ или каустического магнезита MgO с серной кислотой, плотностью 1,6 г/см³. Область применения – производство строительных материалов [11].

Для расширения сырьевой базы магнезиальных вяжущих веществ, авторами разработан способ получения магнезиального вяжущего из доломита [12]. Способ получения магнезиального вяжущего включает измельчение доломитового щебня, термообработку при температуре от 850 до 900 °С и дальнейшую обработку раствором соляной кислоты. Данный способ получения затворителя магнезиального вяжущего может быть использовано в области производства строительных материалов.

С целью повышения водостойкости при сохранении прочности и возможность использования лежалого каустического магнезита и перевод магнезиальных цементов в группу гидравлических вяжущих в работе получено магнезиальное вяжущее в результате соединения каустического магнезита MgO от 60 до 75 % и водного раствора бикарбоната магнезия $Mg(HCO_3)_2$ от 25 до 40 % [13]. В производстве магнезиального вяжущего используют высокомагнезиальные

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		9

горные породы [14]. В составе преобладают гидросиликаты магния. Породу дробят до фракции менее 60 мм, обжигают при температуре от 1050 до 1100 °С затем размалывают в порошок – проход через сито № 008 от 78 до 84 %.

Вязущее [15], включающее оксид магния, сульфат магния и воду с целью повышения прочности при нормальных условиях твердения, оно дополнительно содержит оксиды кальция и железа, кислоту лимонную, кизельгур и порошок пыли уноса катализаторов производства дивинила.

Известно огнеупорное связующее для изготовления воздушно-твердеющих масс и безобжиговых изделий на основе окиси алюминия и водорастворимого соединения магния [16]. Дополнительно содержит плавленный магнезит и борную кислоту. Разработанное связующее может быть использовано в области получения теплоизоляционных материалов для футеровки тепловых агрегатов черной и цветной металлургии, стекольной и керамической промышленности.

В технологии производства талька при флотации талькомагнезитовых пород образуются шламовые отходы талькомагнезита. После грубой очистки, дробления и сортировки до фракции от 0 до 20 мм, подвергают сушке и обжигу при 900 °С с дальнейшим помолом в порошок до фракции 0,08 мм для получения магнезиальных связующих для получения огнеупорных изделий [17]. Минеральный состав шламовых отходов представлен магнезитом – 73 %, тальком – 20 % и примесями.

Разработан состав цемента для изготовления огнеупорных бетонов и изделий, применяемых при температуре свыше 2000 °С [18]. Магнезиальный огнеупорный цемент содержит оксид магния, оксид бария, оксид алюминия. Вязущее получают совместным помолом и взятых в соотношении, определяющего получение заданного минералогического состава. В качестве сырьевых компонентов может быть использован магнийсодержащий компонент в виде оксида магния MgO , гидроксида магния $Mg(OH)_2$, солей оксида магния, доломита, барийсодержащий компонент, кальций содержащий компонент, алюминийсодержащий компонент. Высокий предел прочности при сжатии вяжущего объясняется химической активацией $MgAl_2O_4$ в процессе гидратации.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		10

Поверхность шпинели адсорбирует катионы Ba^{2+} в большем количестве, чем катионы Ca^{2+} , что приводит к возникновению дополнительных контактов, способствующих синтезу прочности цементного камня.

Разработана сырьевая смесь для получения магнезиального огнеупорного вяжущего, обладающая повышенными характеристиками по прочности и управляемым сроком схватывания [19]. Сырьевая смесь содержит доломит, технический глинозем и дополнительно включает активизирующую добавку: $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, MgO . Общее количество активизирующей добавки составляет от 5 до 10 % в материальном балансе сырьевой смеси. Сырьевую смесь брикетируют и обжигают при температуре 1600 °С. Полученный клинкер размалывают до удельной поверхности 4000 cm^2/g .

Широкое распространение нашло применение магнезиального вяжущего для изготовления ксилолита и магнезиального фибролита.

Для этого используется магнезит, растворы сернокислого или хлористого магния, опилки, стружки и другие древесные наполнители.

Фибролит имел плотность от 750 до 1200 kg/cm^3 , прочность при сжатии от 2,6 до 5,6 МПа.

Многопрофильное строительное подразделение компании «АЛЬФАПОЛ» осуществляет комплекс работ по устройству напольных и настенных покрытий на основе магнезиального вяжущего, модифицированного полимерными добавками.

Известно применение магнезиального вяжущего для изготовления жаростойких огнеупорных изделий, включающих вспученный вермикулит, огнеупорную глину, магнезиальный порошок, раствор сернокислого магния. Плотность изделий составляет от 60 до 750 kg/cm^3 , прочность от 2,0 до 4,0 МПа, огнеупорность от 1580 до 1700 °С [19].

В композиции для изготовления огнеупорного теплоизоляционного материала используется минеральное волокно, раствор щелочи, водорастворимая соль магния. Плотность изделий составляет от 340 до 410 kg/cm^3 , прочность на разрыв от 1,2 до 5,1 kg/cm^2 , огнеупорность от 1700 до 1760 °С [20]. В ВНИПИТеплопроекте разработан высокотемпературный материал эпсоперлит,

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		11

состоящий из вспученного перлита и раствора сернокислого магния. Эпсоперлит имеет плотность от 200 до 300 кг/м³, прочность при сжатии от 0,45 до 0,73 МПа, температуру применения 780 °С.

В работе [20] приведены результаты исследований жаростойкого бетона на основе магнезально – силикатного цемента, полученного из сырого оливинита и фостеритового брикета. В качестве вяжущего использовали тонкомолотый мелкозернистый магнезит, обожженный при низкой температуре. Твердение ускоряли, применяя химические связки – гидратные соли серной и соляной кислот – 18 % раствор MgCl₂ · 6H₂O и 12 % раствор MgSO₄ · 7H₂O.

По данным с целью повышения огнеупорности, механической прочности легковесных огнеупорных изделий, огнеупорная масса дополнительно содержит магнезитовый порошок и сернокислый магний [21]. Основные компоненты взяты в следующем соотношении: вспученный вермикулит, масс. %, от 25 до 40; огнеупорная глина от 25 до 30; магнезитовый порошок от 25 до 40; сернокислый магний от 10 до 20. Полученный легковесный материал имеет следующие показатели: плотность от 60 до 750 кг/м³; прочность на сжатие от 29 до 48 кг/см²; огнеупорность от 1580 до 1700 °С. Масса для легковесных огнеупорных изделий может быть использована для тепловой изоляции высокотемпературных агрегатов металлургической и химической промышленности.

Анализ применения магнезального вяжущего показал возможность его использования при изготовлении различных высокотемпературных и теплоизоляционных изделий.

Однако в этих изделиях вследствие термического разложения магнийсодержащих соединений наблюдался сброс прочности после термообработки. В материалах с плотной структурой (цементы, бетоны) этот эффект может привести к полному разрушению изделия. При использовании легкого упругого заполнителя в изделиях (вспученного вермикулита, муллитокремнеземистого волокна) можно снизить влияние этого эффекта. В волокнистых материалах эффект сброса прочности может быть сведен к минимуму.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		12

Волокна компенсируют деформации, возникающие при термовоздействии и сохраняют исходную структуру изделия и его эксплуатационные свойства.

1.2 Композиционные теплоизоляционные изделия на основе муллитокремнеземистого волокна

Впервые в СССР промышленный выпуск огнеупорного волокна был организован в 1973 году на опытно – промышленной установке Багдановичевского огнеупорного завода. Продукция выпускалась в виде ваты и рулонного материала. За длительный период развития производства огнеупорных волокон накоплен значительный практический и научный опыт изготовления формованных изделий на основе огнеупорных волокон и различных связующих композиций [22, 23].

В нашей стране освоено промышленное производство полужестких теплоизоляционных плит из огнеупорного волокна на органическом связующем. Особенностью технологии является возможность использования для приготовления гидромассы рулонного волокнистого материала.

Изделия получают путем штучного формования. Формовочную массу приготавливают в вертикальной роторной мешалке или гидроразбивателе. При соотношении «волокно и водный раствор связующего», равном 1/9, гидромасса приобретает требуемую однородность и объемную массу от 1,1 до 1,2 т/м³ от 2 до 5 минут перемешивания.

Гидромасса поступает в форму вакуум – пресса, где ее разравнивают и вакуумируют с дополнительной подпрессовкой. Разряжение при вакуумировании составляет от 0,05 до 0,07 МПа, давление подпрессовки от 0,3 до 0,4 МПа. Продолжительность формования от 2 до 3 минуты. Влажность отформованных плит от 36,0 до 45,5 %. Изделия сушат на поддонах полочных вагонеток в туннельных сушилах в течение от 12 до 14 часов. Влажность плит после сушки составляет от 0,25 до 0,5 %.

На Северском доломитовом комбинате по технологии УНИИО освоено производство теплоизоляционных полуцилиндров из высокоглиноземистой ваты [24]. Технология предусматривает приготовление гидромассы в роторной мешалке,

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		13

вакуум – прессование плоской плиты с последующим ее изгибом на вакуум-присоске, имеющей конфигурацию полукольца, и сушку отформованных изделий. Теплоизоляционные полуцилиндры обладают следующими свойствами: объемная масса от 280 до 350 кг/м³; теплопроводность при средней температуре 1373 К – не более 0,465 Вт/(м/К).

Из высокоглиноземистого волокна с применением различных связующих по технологии УНИИО на серийном оборудовании асбестоцементного производства выпущены опытные партии труб [25]. Технологический процесс заключается в следующем: подготовленную в гидروطителе гидромассу пропускали через голлендер, подавали в трубоформовочную машину АТМ – 3, а затем сушили изделий в конвейерной сушилке при температуре от 333 до 343 К в течение от 10 до 12 часов.

Длина трубы 3000 мм, внутренний диаметр от 110 до 145 мм, толщина стенки от 10 до 25 мм, объемная масса 450 кг/м³.

МИСИ им. В.В. Куйбышева предложена технология производства волокнистых изделий из огнеупорного волокна на связующем из огнеупорной глины, предусматривающая подготовку волокна, приготовление глиняного шликера и гидромассы, формование изделий и их тепловую обработку [26].

Для повышения однородности гидромассы, сокращения времени перемешивания и улучшения физико – механических показателей готовых изделий в состав гидромассы рекомендовано вводить поверхностно – активные вещества – пластификаторы (СДБ, ВРП–1) и пенообразователи (клееканифольный, сульфанол, тинол и др.).

Приготовление гидромасс осуществляют в смесителях лопастного типа при соотношении компонентов «волокон/связующее», равном от 80/20 до 40/60 (масс. %), водозатворении от 250 до 400 % и содержании ПАВ от 0.1 до 0,5 % (сверх 100 %).

Изделия формуют литьевым, прессованным или вибропрессованным способами в зависимости от начального водозатворения и требований, предъявляемых к готовым изделиям. После сушки изделия объемной массой

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		14

от 300 до 490 кг/м³ имеют прочность при 10 % сжатии от 0,17 до 0,4 МПа, при изгибе от 0,09 до 0,25 МПа. При содержании более 20 % связующего высушенные изделия необходимо обжигать с целью снятия усадочных явлений в процессе их эксплуатации.

На Апрелевском опытном заводе теплоизоляционных изделий института «Теплопроект» смонтирована технологическая линия по производству плит, формирование которых осуществляется прессованием с вакуумированием [27]. Для более плотного осаждения глины на волокна в состав формовочной массы вводят коагулянт. Изделия сушат в туннельной сушилке и обжигают при температурах от 1173 до 1473 К в туннельной печи. Прочность на сжатие от 0,5 до 0,8 МПа при объемной массе от 300 до 400 кг/м³, температура применения 1473 К.

МИСИ им. В.В. Куйбышева получена возможность замены части глиняного связующего молотой золошлаковой смесью [28], что представляет интерес в случае использования в качестве волокна температуростойкой золоваты. Была выявлена также возможность использования отходов плит МКРВ – 350, ранее употреблявшихся в качестве футеровок и тепловой изоляции съемного перекрытия (срок службы плит МКРВ – 350 в данных условиях – около года), в количестве, не превышающем 50 % от общего содержания огнеупорного волокна в гидромассе. Кафедрой технологии теплоизоляционных материалов МИСИ им. В.В. Куйбышева предложен ряд материалов из огнеупорного волокна: керамвол, теплоизоляционно – компенсационные изделия (безобжиговые), теплоизоляционные плиты на глиноземистом цементе. Физико – механические свойства их приведены в таблице 1. Керамвол состоит из огнеупорного волокна и бентонитового связующего в отношении 7/3 (в масс. %). Основным преимуществом материала является то, что он не вступает в химическое взаимодействие с расплавами алюминия, не смачивается ими и при температурах литья от 1023 до 1273 К обладает высокими физико – механическими свойствами и очень низкой теплопроводностью. Поэтому изделия из керамвола применяют для футеровок и тепловой изоляции литейного инструмента при производстве алюминия и его сплавов.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		15

Таблица 1 – Физико-механические свойства изделий из огнеупорного волокна

Изделия	Объёмная масса	Прочность. МПа		Теплопроводность при температуре 873 К, Вт/(м К)	Термостойкость воздушной теплосмены при 1273 К	Предельная температура применения, К
		при сжатии	при изгибе			
Керамвол	от 600,0 до 800,0	от 6,0 до 10	от 4,0 до 6,0	от 0,137 до 0,174	Более 50,0	1223
Теплоизоляционные – компенсационные изделия (безобжиговые) [28]	от 250,0 до 350,0	от 0,6 до 0,8	от 0,3 до 0,5	от 0,105 до 0,116	Более 100,0	1523
Теплоизоляционные плиты на глиноземистом цементе [29]	300,0	1,0	0,6	0,105	Более 100,0	1473

Изделия из керамвола изготавливают следующим способом. Сухую молотую бентонитовую глину затворяют водой в соотношении 1/1,5 по массе и выдерживают до набухания, затем разбавляют водой в соотношении 1/3, нагревают от 358 до 363 К при непрерывном перемешивании и выдерживают при этих температурах от 20 до 30 минут. Это позволяет получать высокодисперсную суспензию с высокой связующей способностью. Для стабилизации суспензии добавляют раствор кальцинированной соды. Подготовленное таким образом связующее перемешивают с огнеупорным волокном. Формуют изделия методом вибропрессования с вакуумированием в фасонных или прямоугольных формах в зависимости от требуемой конфигурации изделий. Применение вакуумирования способствует уменьшению влажности свежесформованных

изделий. Отформованные изделия высушивают на поддонах и обжигают в туннельных печах.

Теплоизоляционно – компенсационные плиты предназначены для заполнения компенсационных зазоров в периодически действующих тепловых агрегатов и поэтому должны характеризоваться высокой степенью сжимаемости и низкой теплопроводностью. Для их изготовления используют огнеупорные волокна и глиняное связующее. На 1 м³ изделий объемной массой 300 кг/м³ расходуют от 230 до 235 кг ваты и от 60 до 65 кг огнеупорной глины. Для увеличения монтажной прочности плит в формовочную смесь рекомендуется вводить от 2 до 2,5 % технического крахмала.

Сжимаемость плит в конструкциях обеспечивается благодаря их волокнистому строению, небольшому количеству связующего (от 10 до 15 %), а также наличию в структуре комочков ваты, смоченных связующим лишь с поверхности. Если плиты после сушки подвергнуть обжигу при температурах от 1423 до 1473 К, можно получить жесткие теплоизоляционные плиты, пригодные для устройства тепловой изоляции ограждающих конструкций тепловых агрегатов с рабочей температурой до 1523 К.

Плиты теплоизоляционные на глиноземистом цементе предназначены для устройства тепловой изоляции различных тепловых агрегатов с рабочей температурой до 1473 К. Плиты изготавливают из формовочной массы, содержащей от 80 до 93 % каолиновой ваты и от 7 до 20 % глиноземистого цемента, который вводят в смесь в виде цементного молока. Смешивают компоненты при абсолютной влажности смеси от 200 до 250 %. Изделия формуют прессовым или вибропрессовым способом. При этом влажность сырца снижается от 65 до 90 %. Изделия отправляют потребителю после их выдержки в нормальных условиях в течение суток и высушивания до равномерной влажности.

ВНИПИТеплопроектом исследована возможность применения в качестве связующего для огнеупорного волокна ортофосфорной кислоты [29]. В результате взаимодействия последней с огнеупорным волокном в процессе сушки и первого нагрева изделий образуются фосфаты кремния и алюминия, обладающие более

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		17

высокой температуростойкостью, чем само волокно. Это позволяет получать теплоизоляционный материал объемной массой от 200 до 300 кг/м³ и температурой применения до 1773 К. При оптимальных параметрах приготовления гидромассы, формования и сушки образцов материал характеризуется следующими параметрами: объемная масса 215 кг/м³, предел прочности при сжатии после сушки 0,2 МПа; Проблемной лабораторией фосфатных материалов ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко предложена технология изготовления теплоизоляционных изделий из огнеупорного волокна на алюмохромфосфатном связующем (АХФС) [30].

В основу технологии положен способ вакуумного литья из водно-волокнистых суспензий, предусматривающий приготовление водно-волокнистой суспензии с одновременной пропиткой волокна связующим, вакуумное формование сырца, его сушку и термообработку.

В работе описан волокнистый материал с использованием в качестве связующего жидкого стекла и отработанного шлака электроплавильного производства со следующими характеристиками: объемная масса от 350 до 400 кг/м³, предел прочности при сжатии от 0,5 до 1,5 МПа, при изгибе от 0,25 до 0,5 МПа [31].

За рубежом выпускаются огнеупорные волокна «керлан 45» которые используют в виде модульных блоков, состоящих из склеенных между собой полос матов, в которых волокна расположены перпендикулярно утепляемой поверхности. Полосы склеены нанесенным в виде решетки органическим клеем, что обеспечивает достижение необходимой транспортной и монтажной прочности. При эксплуатации клей выгорает. Объемная масса блоков «керлан 45» составляет 128 кг/м³; размеры блока 300·300·25 – 100 мм; содержание Al₂O₃ и SiO₂ соответственно 47 и 52 %; теплопроводность при температурах 873, 1073 и 1273 К соответственно 0,116, 0,157 и 0,214 Вт/(м·К); предельная рабочая температура 1493 К [32].

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		18

Маты из длинноволокнистого «файберфакса» отличаются повышенной упругостью и стойкостью к вибрациям. Они применяются для фильтрации газов при повышенных температурах и в качестве теплоизоляции.

Бумагу из волокна «файберфакс» выпускают в рулонах и листах. Она содержит до 5 % органического вяжущего. Из этого же волокна выпускается жесткий картон, которому присущи низкая теплопроводность, высокая стойкость к тепловому удару, хорошие диэлектрические свойства и способность легко обрабатываться.

Более четверти века фирма «Джонс – Менвилл» разрабатывает и производит высококачественные изделия из огнеупорного волокна. В настоящее время она изготавливает высокочистое алюмосиликатное волокно «керафайбер», предназначенное для эксплуатации при температурах до 1533 К. Оно выпускается в виде рыхлой комовой ваты, панелей и блоков «керафом», гибких листов с водонепроницаемым покрытием «керапарк» и огнеупорного картона. Бумагу из огнеупорного волокна пропитывают растворами фосфата алюминия, жидкого стекла и др., что приводит к повышению сцепления между волокнами.

Фирма «Моргант Керамик Файорез» выпускает комковую вату, войлок, маты кажущейся плотностью 4,5; 6,0; 9,0; 12,0 и 15,0 кг/пог. м при ширине мата 61 и 122 см и даже 1,3 м и толщине в пределах от 6,3 до 25,4 мм; бумагу толщиной 2,5 мм, шириной 250 и 500 мм и различной длины. Кроме того, фирма способом вакуумирования изготавливает доски длиной 0,5 и 1 м и толщиной 5, 10 и 25 мм.

Английская фирма «Баблок и Вилькокс» на основе волокна «каовул» производит: изделия на органическом связующем, который затем высушивают и в отдельных случаях обжигают; войлок на неорганическом связующем; смесь для торкретирования на гидравлическом вяжущем (температура применения 1173 К); смеси для укладки трамбованием, состоящие из волокна и связующего, отверждаемого при нагревании. Основные свойства таких смесей: объемная масса 400 и 600 г/см³; прочность после сушки от 0,25 до 0,49 МПа, после обжига при температуре 1533 К от 0,3 до 0,7 МПа. В США для выработки материалов на основе огнеупорных волокон широкое применение нашло неорганическое связующее

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		19

«Людокс», представляющее собой коллоидный раствор двуокиси кремния. На этом связующем выпускают волокнистые изделия объемной массой от 0,320 до 0,449 г/см³, получаемые трамбованием с последующим прессованием. Изделия подвергают тепловой обработки при температурах от 413 до 533 К. Линейная усадка их в течение 24 часов при температуре 1273 К составляет от 1,5 до 2,0 %, при 1533 К от 3,5 до 4,0 %.

С применением процесса «Фордринер», разработанного целлюлозно-бумажной промышленностью, были изготовлена каолиновые плиты из алюмосиликатного волокна и каолина, взятых в соотношении 1/1. Изделия характеризуются следующими свойствами: объемная масса после обжига от 0,465 до 0,800 г/см³; прочность на сжатие от 5,3 до 16,5 МПа, на разрыв от 2,75 до 10,5 МПа.

Фирма «Швейцер» (Германия) для сооружения промышленных печей выпускает индустриальные изделия в виде кассетных сборных элементов различных размеров. Кассеты состоят из слоя минеральной ваты и огнеупорного волокна. Оптимальный температурный диапазон их применения составляет от 1373 до 1623 К. Металлические детали крепления элементов выполнены из жаропрочной и кислотоупорной стали, что позволяет одну и ту же кассету использовать несколько раз для заполнения волокном и ватой. Кассетные элементы характеризуются также хорошим звукопоглощением, что особенно важно при устройстве футеровок в печах с использованием импульсных горелок.

Приведенные данные показывают, что за рубежом выпускают 'широкую номенклатуру изделий на основе алюмосиликатных волокон и различных связующих.

1.3 Композиционные теплоизоляционные материалы на основе пористого заполнителя вермикулита

Важную роль в формировании структуры и эксплуатационных характеристик жаростойкого бетона играет выбор заполнителя бетона. При проектировании составов жаростойкого бетона с наименьшей объёмной массой, широкое

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		20

применение находят керамзит, вермикулит, перлит, техногенные отходы промышленности. В качестве вяжущего компонента для получения жаростойкого бетона используются: гидравлические вяжущие (портландцемент, шлакопортландцемент, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы, воздушные (периклазовый цемент, жидкое стекло) и химические (фосфатные). При изготовлении жаростойкого бетона особое внимание уделяется выбору мелкого и крупного заполнителей. Заполнители, применяемые в жаростойких композиционных материалах, отличаются своими свойствами: пористостью, способностью реагировать с вяжущим компонентом, средней плотностью, огнеупорностью и т.д. Свойства заполнителя оказывают влияние не только на начальную прочность жаростойкого бетона, но также и на изменение прочности при сжатии в процессе нагревания и после воздействия высоких температур.

В основе названия вермикулита лежат два латинских слова: *vermiculus* – червячок, и *lithos* – камень. Почему камень понятно, ведь вермикулит – природный минерал, который образуется в земной коре. По сути это гидрослюда. А вот дополнение «червячок» материал получил из-за внешнего вида, который действительно напоминает небольших червячков или гусениц. Крупная фракция вспученного вермикулита показана на рисунке 1.



Рисунок 1 – Крупная фракция вспученного вермикулита

Существует ГОСТ 12865–67, который выделяет три фракции вспученного вермикулита:

- крупную — с зёрнами от 5 до 10 миллиметров;
- среднюю — с зёрнами от 0,6 до 5 миллиметров;
- мелкую — с зёрнами до 0,6 миллиметра;

Остальные характеристики вермикулита следующие:

- по минералогической шкале обладает твёрдостью от 1 до 1,5;
- плотность вспученного материала составляет от 0,065 до 0,13 г/см³;
- плавиться начинает при температуре 1350 °С. Это свойство обеспечивает огнеупорность вермикулита, которая в четыре раза превышает данный показатель обычных цементно-песчаных растворов.

- не стирается, а по смазочным свойствам похож на графит;
- не гниёт, не разлагается, биологически стоек, в нём не заводятся грызуны и насекомые, нейтрален к действию кислот и щелочей;

- обладает хорошими звуко и теплоизоляционными показателями.

Коэффициент звукопоглощения вермикулита – 0,7 – 0,8, теплопроводность от 0,04 до 0,062 Вт/м·К.

В области высокотемпературных теплоизоляционных материалов достойное место занимает изделия на основе вспученного вермикулита с различными видами связующих: цементных, керамических, жидкостекольных, силикат – зольных. Максимальная температура применения жаростойкого теплоизоляционного бетона на основе вермикулита составляет 1200 °С. Жаростойкий материалы на основе вермикулита относятся к эффективным теплоизоляционным материалам за счет особых свойств вспученного вермикулита, обладающей упругими свойствами. В тоже время вермикулитовые материалы обладают высоким показателем по термостойкости, т.е. способностью выдерживать без разрушения многократные циклы нагрева –охлаждения, что является основным критерием эффективной работы высокотемпературных тепловых агрегатов периодического действия [22].

С целью снижения теплопроводности, средней плотности и повышения термостойкости в НИИЖБе керамзит или его часть в бетоне на жидком стекле,

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		22

портландцементе и глиноземистом цементе были заменены вермикулитом [26]. Так, на основе вермикулита с жидким стеклом получены бетоны средней плотностью от 500 до 900 кг/м³, прочностью при сжатии от 1,5 до 8,5 МПа, остаточной прочностью после нагревания до 800 °С от 60 до 65 %, с температурой применения до 1000 °С.

Широкие исследования по получению легких жаростойких бетонов на основе вспученного вермикулита выполнены во ВНИИПИТеплопроекте. На основе глиноземистого цемента и вермикулита разработаны составы легких жаростойких торкретмасс, наносимых способом полусухого торкретирования для тепловой защиты ограждающих конструкций реакторов нефтехимической промышленности, на портландцементе и жидком стекле разработан ряд составов теплоизоляционных жаростойких бетонов. Бетон на портландцементе имеет среднюю плотность от 325 до 860 кг/м³, предел прочности при сжатии от 0,29 до 2,6 МПа. Нагрев до 900 °С снижает прочность бетона на от 47 до 70 %. Добавки в вермикулитобетон асбеста и тонкодисперсных материалов (огнеупорных глин, шамота, трепела) повышают термическую стойкость. Средняя плотность бетонов 450 кг/м³, предел прочности при сжатии после нагревания до 850 °С – 0,6 МПа.

В УралНИИстром проекте на основе вяжущих из самораспадающихся отработанных синтетических шлаков электросталеплавильного производства и заполнителя из вспученного вермикулита Потанинского месторождения получены легкие жаростойкие бетоны с температурой Применения от 1000 до 1100 °С.

На основании проведенного обзора можно сформулировать следующую цель работы:

Разработать жаростойкий теплоизоляционный материал на основе муллитокремнеземистого волокна, пористого заполнителя вермикулита на магнезиальном вяжущем.

Достижение поставленной цели требует решение следующих задач:

а) Изучить возможности использования в качестве магнезиального вяжущего раствора сернокислого магнезия для изготовления жаростойких теплоизоляционных материалов на основе огнеупорного волокна.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		23

б) Разработать оптимальную рецептуру раствора вяжущего компонента эпсомита.

в) Разработать составы композиционного теплоизоляционного материала на основе магнезимального вяжущего, вермикулита и огнеупорного волокнистого материала.

						Лис
Изм.	Лис	№ докum.	Подпис	Дат		24

2 Характеристика исходных материалов и методика проведения работ

2.1 Характеристика исходных материалов

При проведении исследований в качестве исходного компонента связующего использовался сернокислый магний (эпсомит) ТУ 6 – 18 – 153 – 82.

Сернокислый магний $MgSO_4$ – бесцветные кристаллы; $T_{пл.} = 1127\text{ }^{\circ}C$ с разложением, растворимость в воде 107 г./100 г при $t = 20\text{ }^{\circ}C$.

Сернокислый магний получают из растворов морского типа и твердых солевых отложений [29]. Технически чистый эпсомит можно получить охлаждением до $-5\text{ }^{\circ}C$ рассола с плотностью от 1,29 до 1,31 г/см³, полученного выпариванием морской воды с последующим добавлением к нему 6 объёмных процентов морской воды. Максимальный выход эпсомита (от 65 до 68 % от $MgSO_4$ в морской воде) получается из раствора, содержащего 9,1 % $MgSO_4$; 14,7 % $MgCl_2$, 9,8 NaCl.

По заключению СЭС сернокислый магний технический не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен, возможно его применение в технологии производства жаростойкого бетона.

В качестве волокнистого компонента при изготовлении жаростойкого бетона использовалась муллитокремнеземистая вата (рулонная) МКРР – 130 (ГОСТ 23619–79) Сухоложского огнеупорного завода. Физико – механические показатели приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико – механические показатели МКРР – 130

Наименование показателей	Значения
– Массовая доля Al_2O_3 на прокаленное вещество, %, не менее	50,0
– Массовая доля $Al_2O_3+SiO_2$ на прокаленное вещество, %, не менее	97,0
– Потери при прокаливании, %, не более	0,3
– Плотность, кг/м ³ , не более	130,0
– Средний диаметр волокна, мкм, не более	4,0
– Температура службы, $^{\circ}C$	1150

В качестве легкого наполнителя применялся вспученный вермикулит Ковдорского месторождения фракции от 2,5 до 5,0 мм. Химический состав вермикулита приведены на таблице 3.

Таблица 3 – химический состав вермикулита

Наименование показателей	Значения
SiO ₂	38,60
Al ₂ O ₃	12,10
Fe ₂ O ₃	6,30
FeO	0,60
MgO	27,80
CaO	1,80
R ₂ O	0,40
TiO ₂	0,80
п.п.п.	1,20

Физико – механические показатели вермикулита приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико – механические показатели вспученного вермикулита.

Наименование показателей	Значения
– Средняя плотность, кг/м ³	
обогащенного продукта	95,0
продукта вспучивания	от 100,0 до 125,0
– Хрупкость, %, фракции, мм: от 0,5 до 5,0	0,85
– Деформативность, %	12,0
– Теплопроводность, Вт/м·К, фракции от 0,5 до 5,0 мм при: Т=25 °С Т=325 °С	0,07 0,157
– Температура применения, °С	До 1100

Основным магниальным вяжущим сухим компонентом было использовано каустический магнезит марки ПМК – 75 Саткинского огнеупорного завода (Челябинская обл.), являющийся отходом производства периклазовых огнеупорных изделий.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		26

Магнезит каустический (оксид магния, окись магния) широко применяется в строительной, химической и металлургической отраслях, в том числе для производства премиксов и как магнезиальное вяжущее при производстве стройматериалов, для производства огнеупорных строительных материалов и магнезиального цемента для устройства промышленных магнезиальных полов. Кроме того, магнезит каустический применяется в сельском хозяйстве как минеральное удобрение и в качестве пищевой добавки в животноводстве. Основные показатели каустического магнезита приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные показатели каустического магнезита ПМК – 75

№	Наименование показателя	Значение показателя
1	Внешний вид	Мелкодисперсный порошок, цвет от молочно-белого до буро-коричневого
2	Запах	Без запаха
3	MgO, не менее, %	75,0
4	CaO, не более, %	4,0
5	Fe ₂ O ₃ +SiO ₂ +Al ₂ O ₃ , не более, %	15,0
6	П.П.П., не более, %	3,0
7	Зерновой состав: проход через сетку №009, не менее, %	80,0
8	Сроки схватывания: начало схватывания	Не ранее 20 минут
9	Сроки схватывания: окончание схватывания	Не позднее 300 минут

В качестве одного из компонентов, регулирующих физико – механические свойства композиционных материалов использовалась огнеупорная глина по Ту 14 – 8 – 336 – 80, показатели которой приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Основные показатели огнеупорной глины

№	Наименование показателей	Величина
1	Массовая доля, % Al_2O_3 , не менее Fe_2O_3 , не более	32,0 3.5
2	Потери при прокаливании, % не более	14,0
3	Огнеупорность, °С, не менее	1690

2.2 Методы проведения испытаний. Приборы и оборудование

Современные жаростойкие теплоизоляционные материалы эксплуатируются в сложных условиях, характеризующихся широким диапазоном режимов работы, температуры, непрерывным ростом нагрузок, скоростей и длительности эксплуатации. При создании перспективных жаростойких материалов необходимо четко представлять основные факторы, воздействующие на них в процессе работы.

Исследования проводились по стандартным методикам (ГОСТ 17177 – 94 Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний.), а также по методикам, изложенным в ГОСТах.

Среднюю плотность определяли по ГОСТ 2409 – 2014; предел прочности при изгибе по ГОСТ Р50526 – 93; определение дополнительной линейной усадки и роста по ГОСТ 5402 – 81. Исследование теплопроводности композиционных материалов на магнизиальном связующем проводили при стационарном тепловом режиме по методике, приведенной в ГОСТ 7076 – 99, на образцах размерами 50·50·50 мм, прочность при сжатии по ГОСТ 4071.2 – 94, прочность при изгибе при повышенных температурах ГОСТ 25085 – 81, деформацию усадки и ползучесть ГОСТ 24544 – 81, удельную поверхность порошковых материалов ГОСТ 410 – 76, зерновой состав заполнителей ГОСТ 23037 – 99, а также по методикам нижеперечисленных ГОСТов:

– ГОСТ 17177 – 94, «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний»;

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		28

- ГОСТ 5402 – 81, «Изделия огнеупорные. Метод определения дополнительной линейной усадки или роста»;
- ГОСТ 5402.2 – 2000, «Изделия огнеупорные. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве»;
- ГОСТ 7875.0 – 94, «Изделия огнеупорные. Общие требования и методы определения».

Изучение химического и фазового состава связующего и опытных образцов на его основе проводили методом химического, фазового, рентгеновского и комплексного термического анализа.

Рентгеновский фазовый анализ.

Анализ – полуколичественный. Метод корундовых чисел. При большом количестве компонентов завышает концентрации фаз с малым содержанием.

Рентгенограммы, соответствуют указанным карточкам, *pdf* – файлы с наборами дифракционных максимумов рентгенограмм образцов (фоном отмечены $K\alpha_2$ – линии дублета) и *rtf* – файлы с соответствующими карточками.

Съемки проводились на дифрактометре *Empyrean PANalytical* в фильтрованном излучении медного анода. Обработка рентгенограмм производилась с использованием программы *HigScore Plus* и базы данных *PDF*

Сканирующая электронная микроскопия. Микроскоп *Phenom*. Ускоряющие напряжения и масштабы приведены на картинках.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		29

3 Разработка составов композиционных жаростойких теплоизоляционных материалов на основе муллитокремнеземистого волокна, вермикулита и магнезиального вяжущего

3.1 Разработка водного раствора вяжущего компонента эпсомита и композиционного материала на его основе

При изучении возможности применения магнезиального вяжущего для изготовления жаростойких теплоизоляционных изделий, на основе муллитокремнеземистого волокна, вермикулита в качестве вяжущего компонента использовали водный раствор сернокислого магнезия плотностью от 1,05 до 1,25 г/м³. Необходимую плотность раствора вяжущего достигали растворением заданного количества сухого сернокислого магнезия в воде (Т/Ж – 0,15 – 1,0).

Процесс изготовления опытных образцов заключается в следующем.

В смесителе пропеллерного типа готовится вяжущее, для чего в воду вводится заданное количество сухого сернокислого магнезия. Туда же подается муллитокремнеземистое волокно, которое измельчается и перемешивается с вяжущим компонентом. Отношение твердой и жидкой фаз колеблется от 1/4 до 1/16 в зависимости от состава. Из смесителя готовая масса подается в перфорированную форму, где с помощью пневмопресса формуются опытные образцы плит размером 50·50·50 мм. Отформованные изделия сушатся при температуре от 105 до 110 °С.

В процессе разработки составов контролировались следующие характеристики изготовления образцов: плотность, прочность при изгибе, линейную усадку при нагревании до температуры применения. Установлено, что с увеличением плотности раствора вяжущего с 1,04 г/см³ до 1,24 г/см³, плотность изделий увеличивается от 240 кг/м³ до 450 кг/м³.

На рисунке 2 показано изменение прочности опытных образцов при изгибе от изменения плотности раствора вяжущего. Из графика видно, что с увеличением плотности раствора вяжущего с 1,04 г/см³ до 1,24 г/см³, прочность при изгибе изделий увеличивается в 4 раз (с 1,2 до 5,0 кг/см²).

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		30

Опытные образцы изделий подвергали обжигу при температуре 1100 °С. На рисунке 3 показано изменение величины усадки опытных образцов в зависимости от изменения плотности раствора вяжущего. Из графика видно, что с увеличением плотности раствора вяжущего от 1,04 г/см³ до 1,24 г/см³ линейная усадка возрастает до 4 %. Максимальная плотность раствора вяжущего, при которой линейная усадка готовых изделий не превышает 2 %, составляет от 1,13 до 1,15 г/см³.

Таким образом, при использовании в качестве магнезимального вяжущего раствора сернокислого магния плотностью от 1,04 г/см³ до 1,15 г/см³ можно получать волокнистые изделия плотностью от 250 до 350 кг/м³ с прочностью при изгибе до 2,0 кг/см² и линейной усадкой после обжига при температуре 1100 °С не более 2 %.

После высокотемпературного обжига изделий наблюдали снижение прочности при изгибе от 0,5 до 1,0 кг/см².

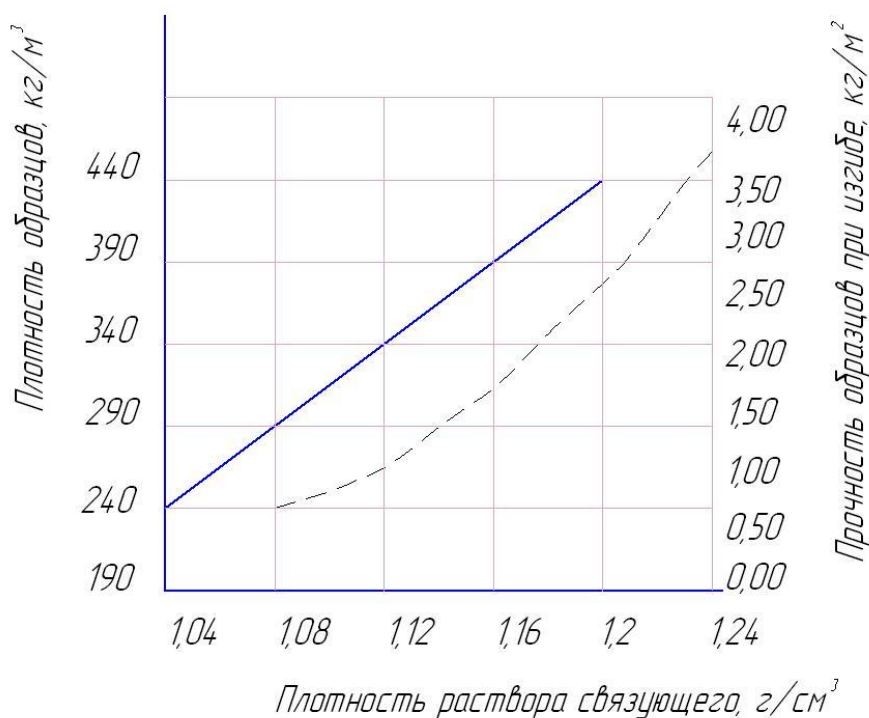


Рисунок 2 – Зависимость прочности и плотности образцов от плотности раствора вяжущего.

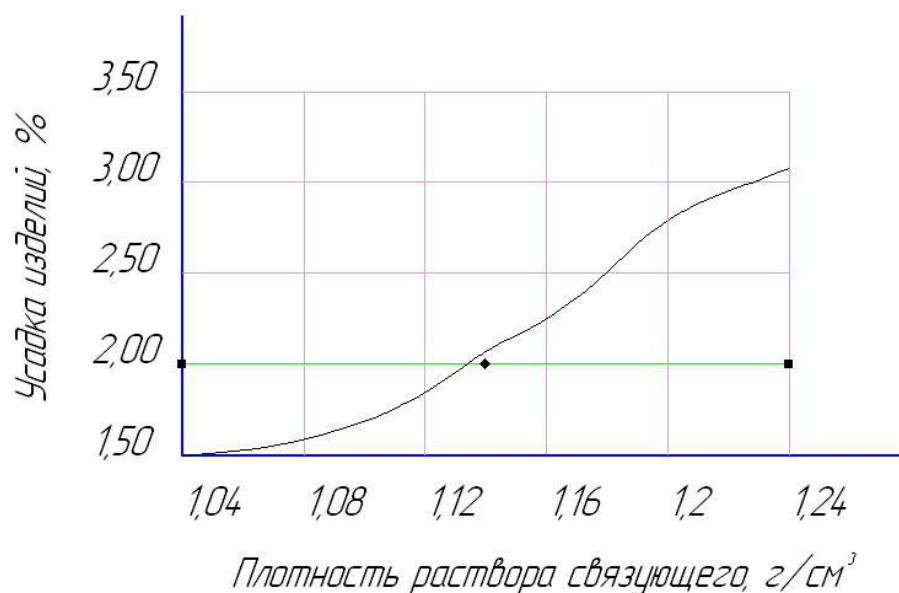


Рисунок 3 – Зависимость величины усадки от плотности раствора вяжущего

Для получения более однородной структуры изделий, уменьшения линейной усадки после термообработки, а также для повышения прочностных свойств, в состав шихты вводили огнеупорную глину.

Изделия формовали с использованием раствора сернокислого магния плотностью от 1,04 до 1,14 г/см³. Пределы плотности раствора были определены выше. Введение огнеупорной глины позволило получить опытные образцы (в зависимости от плотности раствора вяжущего) плотностью до 500 кг/м³. На рисунке 4 показана зависимость плотности опытных образцов с добавлением огнеупорной глины от плотности раствора связующего. При этом прочность при изгибе возросла с 5 до 6 кг/см², линейная усадка не превышала 2 %. После высокотемпературного обжига опытных образцов прочность при изгибе снижается с 0,8 до 1,2 кг/см². При испытании образцов, термообработанных при температуре 1100 °С, выявлена тенденция снижения прочностных свойств с 2 до 6 кг/см² с 0,8 до 1,2 кг/см².

Таким образом, на основе огнеупорного волокна с использованием в качестве связующего водного раствора сернокислого магния плотностью от 1,04 до 1,14 г/см³ и с добавлением огнеупорной глины можно получить теплоизоляционные изделия плотностью до 600 кг/м³.

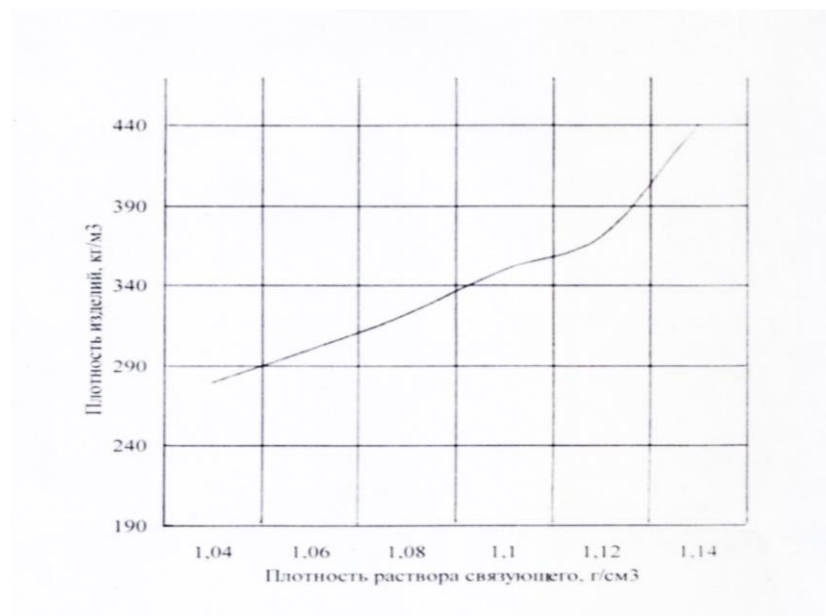


Рисунок 4 – Зависимость плотности опытных образцов с добавлением огнеупорной глины от плотности раствора связующего

Для предотвращения сброса прочности после обжига в состав шихты образцов вводили высокотемпературные заполнители. Из класса пористых заполнителей - вспученный вермикулит фракции от 2,5 до 5,0 мм, из класса тонкодисперсных заполнителей – молотый магнезит.

Вспученный вермикулит за счет своей пористости уменьшает плотность образцов после сушки. После обжига образцов увеличение прочностных характеристик не наблюдалось.

Молотый магнезит увеличивает плотность образцов после сушки, при этом не наблюдается роста линейной усадки после обжига образцов и увеличения их прочностных характеристик.

Разработаны составы жаростойкого композиционного теплоизоляционного материала с комбинированном вяжущим, состоящий из каустического магнезита марки ПМК – 75 и жидкого затворителя раствора эпсомита. Основные характеристики представлены в таблице 7.

Добавка вспученного вермикулита в состав волокнистых изделий на магнезиальном вяжущем более 30 %, уменьшает плотность изделий после сушки и приводит к снижению прочностных и усадочных свойств. Расход каолинового волокна установили постоянным во всех составах 5 масс. %

Таблица 7 – Основные характеристики жаростойкого композиционного теплоизоляционного материала

№	Расход компонентов на 1 м ³				Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, кг/м ²
	Магнезиальное вяжущее, кг	Волокно, кг	Вермикулит, кг	Затворитель, л		
1	200,0	10,0	150,0	650,0	520,0	1,5,0
2	240,0	10,0	132,0	584,0	572,0	1,8,0
3	300,0	10,0	115,0	540,0	608,0	2,5,0
4	400,0	15,0	130,0	610,0	751,0	4,2,0
5	650,0	15,0	115,0	650,0	931,0	5,5,0

Добавка вспученного вермикулита в состав волокнистых изделий на магнезиальном вяжущем более 30 %, уменьшает плотность изделий после сушки и приводит к снижению прочностных и усадочных свойств. Расход каолинового волокна усталили постоянным во всех составах 5 масс. %

Добавка молотого магнезита в состав волокнистых изделий на магнезиальном связующем увеличивает плотность изделий, но не приводит к изменению усадочных и прочностных свойств после высокотемпературного обжига.

Компоненты перемешивали в сухом состоянии, затем вводили затворитель (раствор сульфата магния). Как видно из приведенных в таблице 8, средняя плотность композиционного материала напрямую зависит от расхода магнезиального вяжущего. Расход вермикулита на 1 м³ меняется незначительно, а количество затворителя влияет на жесткость смеси, но мало влияет на среднюю плотность приведена на рисунке 5. Средняя плотность растет прямо пропорционально содержанию наиболее тяжелого компонента – магнезиального вяжущего. 1 – смеси с жесткостью от 15 до 20 сек; 2 – смеси с жесткостью 60 сек.

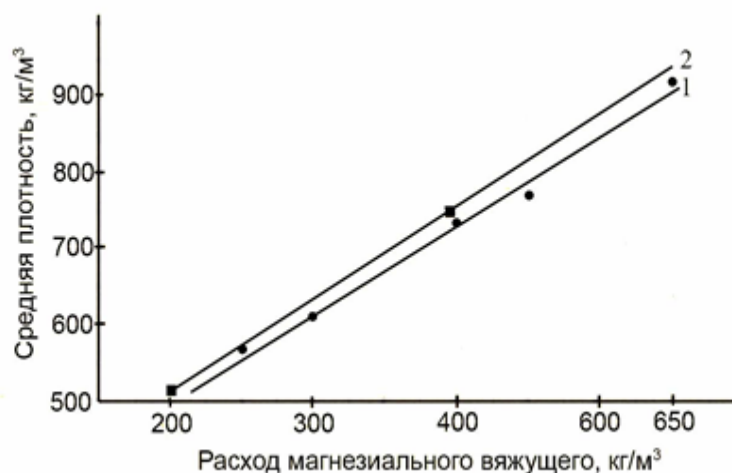


Рисунок 5 – Влияние расхода магнезимального вяжущего на плотность материала

Значительная часть затворителя вводится чтобы обеспечить удобоукладываемость смеси. При этом в материале остается избыточное количество сульфата магния, при низких плотностях изделия (от 300 до 600 кг/м³) это будет увеличивать его плотность. С целью снизить расход затворителя, улучшить свойства материала, было изучено влияние предварительного насыщения заполнителя на среднюю плотность изделия. На рисунке 6 показана зависимость для смесей с жесткостью 60 сек. Характер зависимости сохранился – плотность композиционного материала прямо пропорциональна расходу магнезимального вяжущего. Однако, предварительное насыщение вермикулита затворителем улучшило удобоукладываемость смеси, снизило расход затворителя. В результате при расходе магнезита 200 кг/м³ получен бетон со средней плотностью 350 кг/м³. Влияние расхода магнезимального вяжущего на плотность материала, вермикулит с предварительным насыщением затворителем представлен на рисунке 6.

Таким образом, предварительное насыщение вермикулита затворителем обеспечивает снижение средней плотности композиционного материала на от 100 до 200 кг/м³.

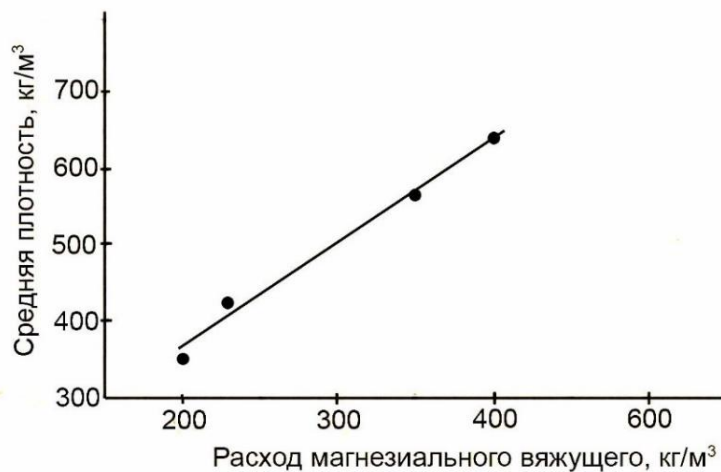


Рисунок 6 - Влияние расхода магнезимального вяжущего на плотность материала, вермикулит с предварительным насыщением затворителем

3.2 Результаты физико - химических исследований

В ходе исследования были проведены РФА исходного порошка ПМК–75, а также разработанного теплоизоляционного композиционного материала. Анализ полученной рентгенограммы указывает, что в данном порошке преобладает оксид магния в форме периклаза, являющийся огнеупорным компонентом. На рисунке 7 показана рентгенограмм. Также присутствует CaCO_3 и CaO соответственно 9 и 3 масс. %.

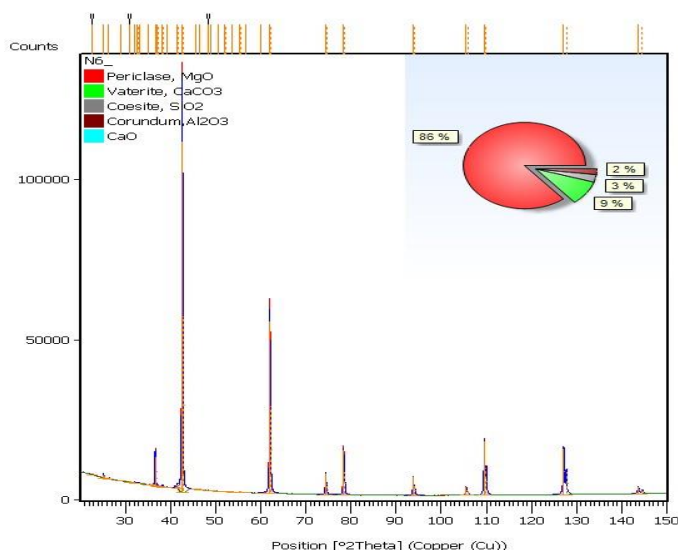


Рисунок 7 – Рентгенограмма исходного порошка ПМК–75

Рентгенофазовый анализ разработанного композиционного материала указывает на наличие следующих фаз приведена на рисунке 8.

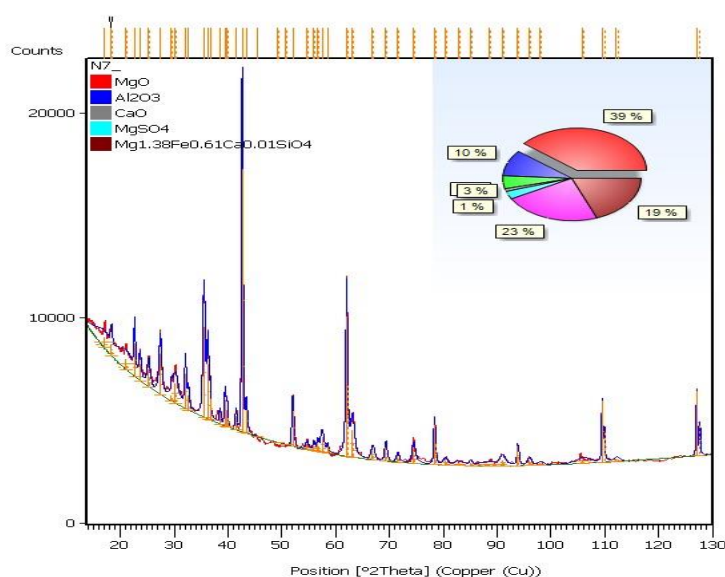


Рисунок 8 – Рентгенограмма разработанного композиционного материала

MgO в форме периклаза в количестве 39 масс. %; Al_2O_3 в форме корунда в количестве 10 масс. %; твердый раствор в форме сложной шпинели $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_4$. Первые две фазы являются огнеупорными составляющими, что положительно влияет на температуру эксплуатации разработанного композиционного материала. Микроструктура композиционного материала приведена на рисунке 9.

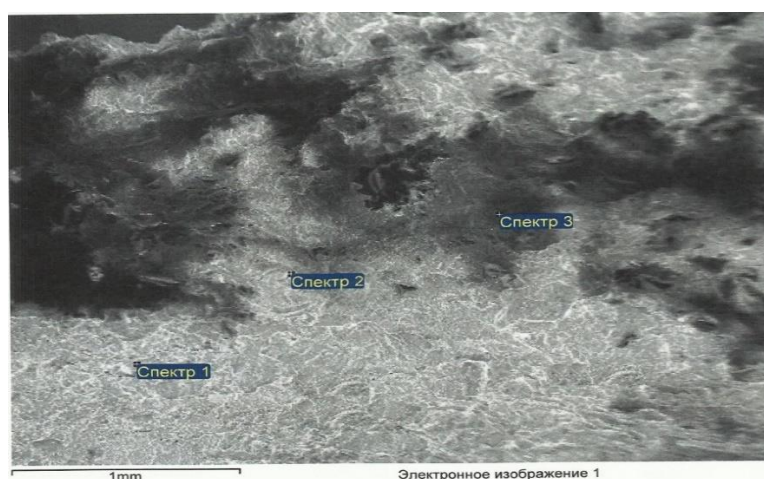


Рисунок 9 – Микроструктура композиционного материала

Спектр 1 – MgO; Спектр 2 – Al_2O_3 ;

Спектр 3 – $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_4$

Заключение

В экспериментальной части было исследовано влияние жидкого магнезиального вяжущего компонента на плотность и прочность теплоизоляционного материала в зависимости от концентрации раствора.

Установлено изменение прочности опытных образцов при изгибе от изменения плотности раствора вяжущего. Из полученного графика видно, что с увеличением плотности раствора вяжущего с $1,04 \text{ г/см}^3$ до $1,24 \text{ г/см}^3$, прочность при изгибе изделий увеличивается в 4 раз (с 1,2 до $5,0 \text{ кг/см}^2$).

Для предотвращения сброса прочности после обжига в состав шихты композиционного материала вводили высокотемпературные заполнители. Из класса пористых заполнителей - вспученный вермикулит фракции от 2,5 до 5,0 мм, из класса тонкодисперсных заполнителей – молотый магнезит.

Вспученный вермикулит за счет своей пористости уменьшает плотность образцов после сушки. После обжига образцов увеличение прочностных характеристик не наблюдалось.

Проведено физико- механическое исследование разработанного композиционного материала плотностью от 520 до 910 кг/м^3

Рентгенофазовый анализ показал наличие огнеупорных составляющих как в исходных компонентах, так и разработанном композиционном материале, что повышает температуру применения.

В ходе анализа литературно-патентных материалов было установлено, что магнезиальное вяжущее находит широкое применение в строительной области из-за положительных экологических факторов, доступности сырья, высоких физико-механических показателей. В работе обосновано применение магнезиального вяжущего для создания теплоизоляционного композиционного материала для теплоизоляции тепловых агрегатов с температурой применения до 1100°C .

Разработано жидкое магнезиальное вяжущее различной концентрации для создания теплоизоляционного композиционного материала плотностью от 520 до 910 кг/м^3 . Проведены физико-технические и рентгенофазовые исследования полученных композиционных материалов.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		38

Список использованной литературы

1. **Химическая технология вяжущих материалов** [Текст]: Бутт Ю.М., Сычев М.М. Тимашев В.В. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. **Магнезиальные вяжущие вещества** [Текст]: Вайвад А.Я. – Рига: Изд-во «ЗИНАТНЕ», 1971. – 331 с.
3. **Особенности гидратации магнезиального цемента** [Текст]: Митина Н.А. Лотов В.А., Кабанова В.А. Сухушина А.В. Фундаментальные исследования. 2013.–№ 8. – С. 676 – 680
4. **Магнезиальное вяжущее** [Текст]: пат. 2404144 Рос. Федерация: МПК *H 04 B 1/38, H 04 J 13/00*/ Лотов В.А., Лотова Л.Г.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский политехнический университет», – № 2009129560/03; заявл. 31.07.09; опубл. 20.10.10, Бюл. № 32. – 6 с: ил.
5. **Получение водостойкого магнезиального вяжущего. Техника и технология силикатов** [Текст]: Лотов В.А., Митина Н.А. – 2010 – Т. 17, – № 3. – С. 19 – 22.
6. **Пути повышения качества магнезиальных** [Текст]: Сизиков А.М., Шаповалова Е.В. бетонов: Монография. – Омск: Издательство СибАДИ, 2009. – 94 с.
7. **Магнезиальные вяжущие и изделия на их основе из магнезитов Савинского месторождения** [Текст]: Легостаева Н.В. автореф. дис. канд. наук: 05.17.11. – Томск, 2006. – 20 с.
8. **Водостойкие композиционные магнезиальные вяжущие вещества на основе природного и техногенного сырья** [Текст]: Зырянова, В. Н. автореф. дис. докт. техн. наук: 05.17.11 – Томск, 2010. – 27 с.
9. **Магнезиальное вяжущее** [Текст]: пат. 2389700 Рос. Федерация: МПК *C 04 B 9/04*, Айзенштадт Н.И. Вилесов А.Д., Чукова Л.П. Никитенко А.Д. заявитель и патентообладатель Никитенко Анатолий Александрович, Вилесов Александр Дмитриевич. № 2009120704/03 заявл. 01.06 09; опубл. 20.05.10, Бюл. № 14. – 7 с: ил.

						Лис
						39
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		

10. **Сульфомагнезиальное вяжущее** [Текст]: пат. 2385847 Рос. Федерация. МПК С 04 В 9/04, Крамар Л.Я., Зимич В.В., Трофимов Б.Я., Скубаков О.Н.; заявитель и патентообладатель: Крамар [и др.] № – 2008146804/03, заявл. 26.11.08; опубл 10.04.10, Бюл. №10. – 8 с: ил.

11. **Магнезиальный цемент и способ его получения** [Текст]: пат. 2 344102 Рос. Федерация: МПК С 04 В 9/04, С 01 F 5/40 Калинин А.В. Калинина О.В.; заявитель и патентообладатель Научно – исследовательский институт строительных материалов и композиций (ООО «НИИ СТРОМКОМПОЗИТ»). – №2006138329/03; заявл. 30.10.06; опубл. 20. 01.09, Бюл. № 2. 266 с: ил.

12. **Способ получения магнезиального вяжущего, способ получения затворителя магнезиального вяжущего** [Текст]: пат. 2456250 Рос. Федерация: МПК С 04 В 9/20 Надеяев Ю.В.; заявитель и патентообладатель Надеяев Ю. В. – № 2010118951/03; заявл. 11.05.10; опубл. 20.07.12, Бюл. №33. – 10 с: ил.

13. **Магнезиальное вяжущее** [Текст]: пат. 2404144 Рос. Федерация: МПК С 04 В 9/00 Лотов В.А., Лотова Л.Г.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский политехнический университет» – № 2009129560/03; заявл. 31.07.09; опубл. 20.11.10, Бюл. № 32. – 6 с: ил.

14. **Способ получения магнезиального вяжущего** [Текст]: пат. 2286965 Рос. Федерация МПК С 04 В 9/20 Крамар Л.Я. Трофимов Б.Я., Черных Т.Н., Захезин А.Е., Горбаненко В.М. заявитель и патентообладатель Крамар Л.Я [и др.] № 2005115605/03; заявл. 23.05.05; опубл. 10.11.06, Бюл. №31. – 6 с: ил.

15. **Связующее** [Текст]: Багинский В.И., Галич П.Н., Клепиков В.И., Лазарев Г.П. Авт. свид. № 1025683. 1983. Бюл. № 24. – 3 с.

16. **Огнеупорное связующее** [Текст]: пат. 566801 Рос. Федерация МПК С 04 В 35/63 С 04 В 35/10 С 04 В 35/66 Кабанов В.С. Суворов С.А., Власов В.В.; заявитель и патентообладатель Ленинградский ордена Трудового красного знамени технологический институт им. Ленсовета. – № 2349273; заявл. 21.04.76; опубл. 30.07.77, Бюл. №28 – 3 с: ил.

						Лис
						40
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		

17. **Способ утилизации шламовых отходов талькомагнезита** [Текст]: пат. 2245862 Рос. Федерация: МПК С 04 В 35/03 С 04 В 9/06 Ермохина О.А. Купцов В.Н., Патрушев В.Г.; заявитель и патентообладатель Ермохина О.А. [и др.] № 2003117281/03; заявл. 09.06.03; опубл. 27.01.15. Бюл. № 4 – 1 с: ил.

18. **Вязущее** [Текст]: Илюха Н.Г., Мельник М.Т., Хессе Фолькер. Авт. свид. № 102. – 3с.

19. **Сырьевая смесь для получения огнеупорного вяжущего** [Текст]: Илюха Н.Г., Гапонов Я.Г., Симонов К.В., Тимофеева В.П., Скорынин Б.Г. и Коптелов Е.Н. Авт. свид. № 1131846. 1984. Бюл. № 48.

20. **Жаростойкие магнезиальные бетоны из сырья Кольского полуострова** [Текст]: **Огнеупоры и техническая керамика** [Текст]: Крашенинников О.Н., Гришин О.Н., Бастрыгина С.В., Белогурова О.А. – 2004. – 35. – с. 2–9

21. **Масса для легковесных огнеупорных изделий** [Текст]: Спирина В.С., Флерова М.С., Ахтямов Я.А. и др. Авт. свид. № 353927. 1972. Бюл. № 30.

22. **Применение эффективных теплоизоляционных материалов и жаростойких бетонов в футеровках печей обжига керамического кирпича** **Строительные материалы** [Текст]: Ахтямов Р.Я. – 2004. – № 2. – 26–28 с.

23. **Опыт применения волокнистых теплоизоляционных материалов для футеровки садовой электропечи сопротивления. Применение волокнистых огнеупорных материалов для футеровки промышленных печей. Тезисы докладов и сообщений второго Всесоюзного совещания. ВНИПИТеплопроект** [Текст]: Бурцев В.Н., Исупов В.Н., Сеничев А.П., Воронкин И.В., Белорыбкина Н.П. – 1979. – 59 с.

24. **Композиции для изготовления огнеупорного теплоизоляционного материала. Авторское свидетельство СССР № 724484, МКИ С04 В 43/02.** [Текст]: Сорин М.Н., Гаоду А.Н., Питак Н.В. и др. Открытия. Изобретения. – 1980. – № 12. – С. 82.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		41

25. Труды Всесоюзного института научно-исследовательских и проектных работ огнеупорной промышленности [Текст]: Бегляров Н.П. и др. – 1977. – вып. 17,92.

26. Технология теплоизоляционных материалов и изделий [Текст]: Горайнов К.Э., Горайнова С.К. – М.: Стройиздат. – 1982. – С. 16

27. Применение огнеупорных волокнистых материалов для футеровки промышленных печей. Тезисы докладов и сообщений Всесоюзного совещания. – 15 – 17 ноября 1977. – Москва. – 1977. – 49 с.

28. Влияние режимов обжига на структуру композиционного волокнисто-керамического материала. Строительные материалы [Текст]: Горлов Ю.П., Устенко А.А., Харитонов Л.А. и др. – 1978. – №9. – С. 31 – 32.

29. Воздушно-твердеющие высокоогнеупорные магнезиальные бетоны Сб. статей Огнеупоры для черной металлургии [Текст]: Пирогов А.А – М.: Цветметаллургиздат. – 1958. – С. 86 – 98.

30. Термостойкие магнезитовые огнеупоры на шпинельной связке Сборник материалов по вопросам огнеупорной промышленности [Текст]: Бережной А.С, Цынкина В.М – Москва – Харьков: Металлургиздат. – 1940. – №2. – С. 38.

31. Жесткоформованные фосфатокаолиновые плиты для тепловой изоляции промышленных печей. Сборник научных трудов [Текст]: Под ред. В.А. Копейкина. ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко. Гамза Л.Б., Журавлева М.Б., Гуськова З.Д – М. – 1986. – С. 140–145.

32. Применение волокнистых огнеупорных материалов для футеровки промышленных печей. Тезисы докладов и сообщений второго Всесоюзного совещания [Текст]: – 20 – 22 ноября 1979. – Москва. – 1979. – 58 с.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		42

Министерство образования и науки РФ
ФГБОУ ВПО «Пензенский Государственный Университет»
Кафедра «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
на тему:

ОГНЕУПОРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО ВОЛОКНА И
МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

Выполнил:
студент
гр.16МТ1
Курманбеков Б.Э

Руководитель:
к.т.н, доцент
Кривенков А.О.

Пенза 2020

ЦЕЛЬ, ЗАДАЧИ И АКТУАЛЬНОСТЬ
ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью данной работы является разработка огнеупорного композиционного материала на основе муллитокремнеземистого волокна и магнезимального вяжущего.

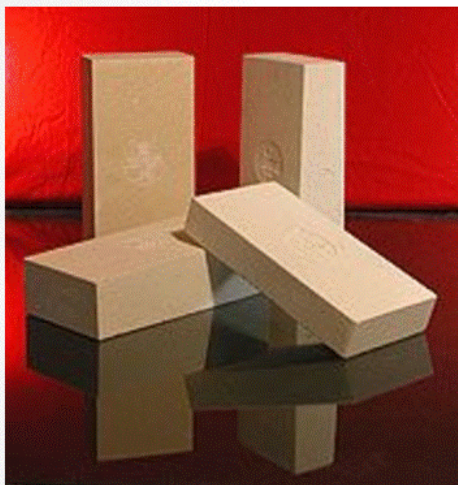
Основные задачи:

- Разработать оптимальную концентрацию жидкого компонента магнезимального вяжущего;
- Разработать составы композиционного материала на основе муллитокремнеземистого волокна, вермикулита и магнезимального вяжущего;
- исследовать физико – химические и механические свойства.

Актуальность работы заключается в том, что разработка новых или усовершенствование существующих технологий изготовления огнеупорных изделий с применением недорогих недефицитных связующих является актуальной задачей, решение которой приводит не только к экономии топливно-энергетических и сырьевых ресурсов, но и к повышению эксплуатационных свойств получаемых изделий.

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		43

ОГНЕУПОРНЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ИЗДЕЛИЯ



Огнеупорные теплоизоляционные изделия на основе жидкого стекла, огнеупорной глины, фосфатного связующего и магнезимального вяжущего

Рисунок 1 – Теплоизоляционные плиты

● 3

ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕУПОРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО ВОЛОКНА И МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

Композиционные материалы на основе магнезимального вяжущего обладают уникальными свойствами такими как ценные экологические характеристики, а именно - способность защиты от электромагнитных излучений радиочастотного диапазона, антиэлектростатические свойства, искробезопасность и негорючесть.

Магнезимальное вяжущее и композиционные материалы на его основе обладают высокими прочностными характеристиками, приближающимися по своим значениям к природным материалам. Но что еще важнее, в отличие от природных материалов, магнезимальный цемент имеет аномально высокие показатели по прочности на растяжение и изгиб (до 20 МПа и выше), что связано с особенностями затвердевшего магнезита

● 4

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		44

РЕНГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПМК-753, ПМК-75 + ВОЛОКНО+MgSO4 +H2O

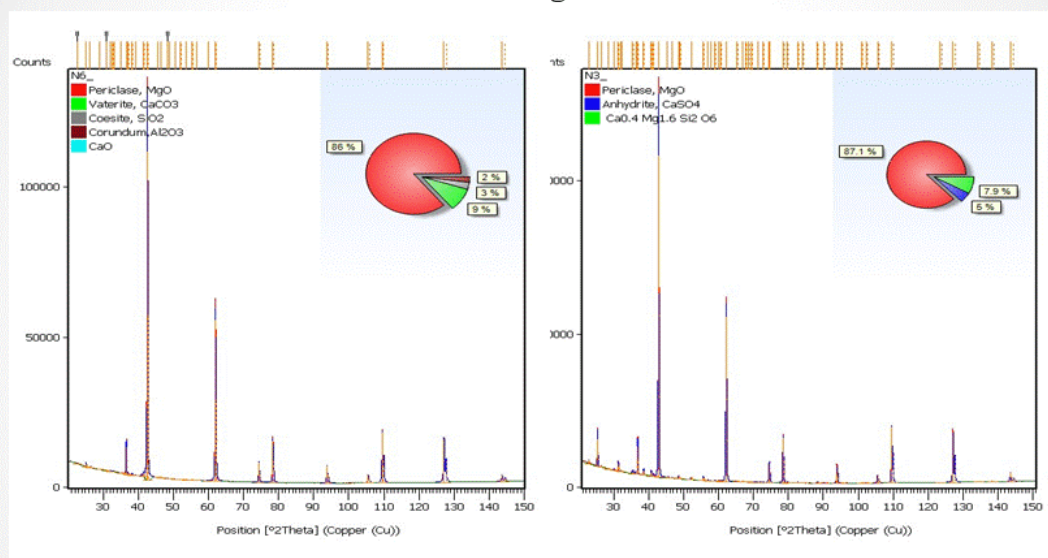


Рисунок 2 – Рентгенофазовый анализ порошка
ПМК-75

Рисунок 3 – Рентгенофазовый анализ
ПМК-75+ волокно+MgSO4+H2O

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Объектом исследования является жаростойкий композиционный материал на основе магнезимального вяжущего и огнеупорного волокна. Предметом исследования является влияние химического состава и параметров технологического процесса на физико-механические свойства жаростойкого композиционного материала.

Особенностью твердения магнезимальных композиционных материалов является то, что затворяется композиция не водой, а солями хлорида магния (цемент Сореля), сульфатом магния.

Преимуществами данных материалов являются высокие прочностные характеристики, быстрые темпы нарастания прочности, способность выдерживать повышенные температуры нагрева.

При подборе составов композиционных материалов применяли муллитокремнеземистое волокно низкой плотности ($\rho=130$ кг/м³), температура применения 1300 °С, высокой термостойкостью. Использовали порошок огнеупорной глины, повышающий конечную прочность при эксплуатации и пористый вермикулит, характеризующий низкой плотностью и высокой температурой применения.

Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат

Лис

45

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРА ВЯЖУЩЕГО НА ПЛОТНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ ИЗДЕЛИЙ

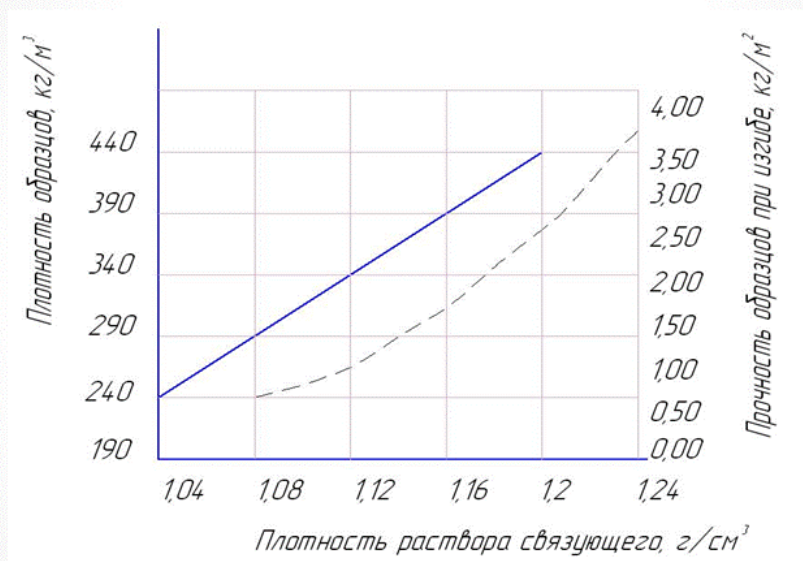
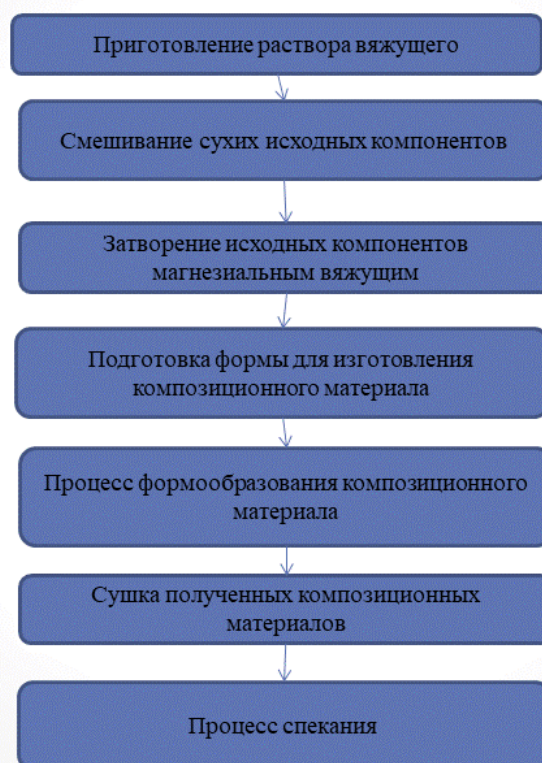


Рисунок 4— Зависимость плотности и прочности изделий от плотности магнезального вяжущего

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



Жаростойкие композиционные материалы



Рисунок 5 – Изделия композиционных материалов различной плотности и толщины

ПЕЧЬ МАРКИ ПВК – 1,6 – 5



Рисунок 6 – Печь марки ПВК – 1,6 – 5

Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат

Лис

47

СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Таблица 1 – Состав и свойства композиционного материала

№	Расход компонентов на 1 м ³				Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, кг/м ²
	Магнезиальное вяжущее, кг	Волокно, кг	Вермикулит, кг	Затворитель, л		
1	200	10	150	650	520	1,5
2	240	10	132	584	572	1,8
3	300	10	115	540	608	2,5
4	400	15	130	610	751	4,2
5	650	15	115	650	931	5,5

● 11

РЕНГЕНОФАЗОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

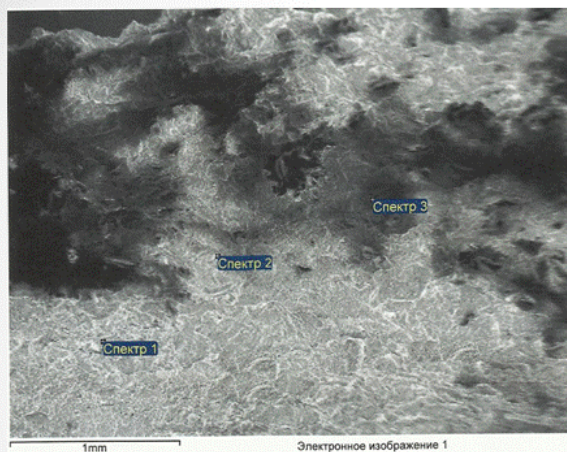


Рисунок – Рентгенофазовый анализ
Композиционного материала

Спектр 1 - MgO
Спектр 2 - $\cdot$ Al₂O₃
Спектр 3 - MgO·CaO·FeO·SiO₄

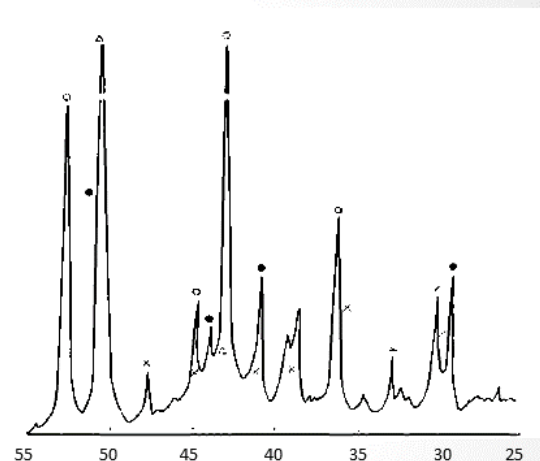


Рисунок 12 – Рентгенофазовый состав:
Δ – MgO; ● – MgO·CaO·FeO·SiO₄
× – Al₂O₃

● 12

Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат

Лис

48

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе литературно-патентного анализа было установлено:

1. В области технологии огнеупорных изделий широко применяются магнезиальные вяжущие системы
2. Эффективно применение огнеупорного волокна и пористых заполнителей вермикулита

Разработан раствор магнезиального вяжущего на основе эпсомита $MgSO_4$. Также установлено влияние концентрации магнезиального вяжущего на среднюю плотность и прочность при изгибе.

Разработаны составы огнеупорного композиционного материала средней плотностью от 500 до 650 кг/м³, прочностью при изгибе от 1,5 до 5, 5 кг/м², с температурой применения до 1100°C.

● 13

Спасибо за внимание

● 14

						Лис
Изм.	Лис	№ докум.	Подпис	Дат		49

						Лис
Изм.	Лис	№ докum.	Подпис	Дат		50