

Бетоны с пониженным содержанием цемента для плавления-литейных агрегатов алюминиевого производства

УДК 669.71:666.767

© Д. Е. Денисов, М. В. Максимов (Литер-Акси)

Огнеупорная промышленность традиционно ориентируется на удовлетворение потребностей черной металлургии. Цветная металлургия потребляет только 3–4 % от общего объема производимых огнеупоров [1]. В то же время рост производства алюминия, возросшие требования к его качеству, расширение сортамента сплавов приводят к ужесточению требований к огнеупорной футеровке плавления-литейных агрегатов. Поэтому проблема создания и совершенствования огнеупорных материалов для этих агрегатов является весьма важной.

Несмотря на относительно невысокие рабочие температуры, огнеупорная футеровка этих агрегатов эксплуатируется в тяжелых условиях. Можно выделить следующие основные виды агрессивных воздействий на футеровку: инфильтрация алюминия в трещины, швы и поры; химическое взаимодействие материала футеровки с алюминием и другими компонентами сплавов и шлаков; механические нагрузки со стороны загружаемого лома и движущегося жидкого металла; термоудары.

Последние десятилетия характеризуются бурным развитием технологии огнеупорных бетонов и методов их укладки. Возникновение и совершенствование технологии огнеупорных низкоцементных бетонов и использование различных приемов, снижающих смачивание бетонной футеровки алюминием, позволили решить проблему эксплуатации огнеупоров в самых тяжелых условиях.

Обычные плотные огнеупорные бетоны представляют собой смесь алюминаткальцевого цемента (высокоглиноземистого или глиноземистого) с огнеупорным наполнителем (корундом, бокситом, высокоглиноземистым или рядовым шамотом). Содержание цемента в обычных плотных огнеупорных бетонах составляет, как правило, 15–25 %. Такие классические бетоны имеют ряд недостатков. Высокое содержание цемента обеспечивает высокую прочность бетона в исходном состоянии, однако в интервале 300–900 °С вследствие дегидратации цемента наблюдается потеря прочности, растет пористость бетона вплоть до температур образования керамических связей. Алюминаткальцевые цементы содержат 20–40 % CaO, поэтому в алюмосиликатных огнеупорах вследствие образования легкоплавких эвтектик в системе Al_2O_3 —CaO— SiO_2 снижаются огнеупорность и высокотемпературная прочность.

В 1970–1980-х гг. на мировом огнеупорном рынке появляются бетоны с низким содержанием цемента, лишенные этих недостатков. Они представляют собой сложные многокомпонентные композиции, содержание цемента в которых без ущерба

для механических свойств может быть снижено до долей процента. Это компенсируется наличием в их составе тонкодисперсных и ультрадисперсных порошков, диспергирующих добавок, компонентов регулирующих схватывание и твердение.

Фирма «Алитер-Акси» производит как обычные бетоны (серия Алкор) так и бетоны с пониженным содержанием цемента (серии Алит и Алкорит). Для футеровки плавления-литейных агрегатов алюминиевого производства рекомендуются главным образом бетоны серии Алит, содержащие 7–12 % цемента. Техническая характеристика некоторых из них приведена в табл. 1.

Для правильного выбора бетона, обладающего оптимальным сочетанием свойств для тех или иных условий эксплуатации, необходимо учитывать следующие отличительные характеристики бетонов этой серии.

1. Высокая плотность, низкая пористость, малый размер пор. Наличие в составе бетонов ультрадисперсных порошков размером 0,5–10 мкм увеличивает плотность упаковки частиц, это, а также наличие дисперсантов снижает количество воды, необходимое для приготовления бетона (до 4–7 против 8–12 % для обычных бетонов). Это приводит к возрастанию плотности бетона, снижению пористости и увеличению доли мелких пор. Последнее особенно важно. По некоторым данным простой корреляции между плотностью материала, его открытой пористостью и газопроницаемостью не наблюдается, более важен размер пор: алюминий проникает в поры диаметром менее 1–2 мкм [2–4]. Доля пор с диаметром менее 1 мкм в низкоцементных бетонах выше, чем в обычных [1]. Так, средний размер пор в саморастекающемся низкоцементном бетоне после обжига при 1000 °С составляет 0,2 мкм.

Поэтому для эксплуатации в среде жидкого алюминия и его сплавов рекомендуется применять смеси Алит с индексом «Р» (это означает повышенную плотность, пониженную пористость).

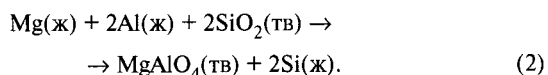
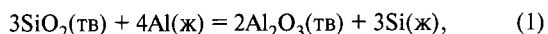
2. Химическая стойкость к воздействию алюминия и сплавов. Механизм коррозии огнеупорной футеровки под воздействием алюминия и его сплавов детально изучен [1, 5, 6], но окончательно не понят.

Многие из обычно используемых в огнеупорной технологии оксидов являются термодинамически неустойчивыми в контакте с жидким алюминием и его сплавами. Является, например, общепризнанным, что огнеупоры, содержащие SiO_2 в свободном или связанном виде, разрушаются при длительном воздействии алюминиевого расплава вследствие реакций:

Таблица 1

Сравнительные характеристики бетонов серии Алит

Наименование смеси	Основной наполнитель	Массовая доля, %			Плотность после обжига при 800 °С, г/см ³ (расход, т/м ³)	Прочность при сжатии после обжига при 800 °С, МПа	Коэффициент теплопроводности при 500 °С, Вт/(м·К)
		Al ₂ O ₃	CaO	BaO			
Алит-42	Высокоплотный шамот	48	5	—	2,1	50–70	1,1
Алит-42РАл	То же	49	5	6	2,3	70–90	1,3
Алит-72	Боксит	83	3,7	—	2,7	80–100	1,9
Алит-72Р	То же	84	3,7	—	2,8	100–150	2,0
Алит-72РАл	— " —	75	3,8	6	2,8	100–120	1,9
Алит-72АРС-Ал	— " —	80	3,5	6	2,8	80–100	1,9



Этому процессу способствует наличие в сплавах натрия и магния, он ускоряется с ростом температуры. Увеличение содержания в сплаве кремния, образующегося в результате этих реакций, снижает вязкость расплава, что облегчает его проникновение в футеровку и дальнейшее образование корунда. Визуально это проявляется в возникновении темно-серого слоя на поверхности футеровки. Одновременно происходят объемные изменения [35 % для реакции (1) и 25 % для реакции (2)], возникают сильные напряжения и трещины.

Часто наблюдаемое образование на поверхности футеровки наростов корунда является результатом не только взаимодействия расплава с футеровкой, но и прямого окисления жидкого алюминия. Обычно на поверхности алюминиевого расплава образуется плотный слой оксида, препятствующий дальнейшему окислению. В сплавах, содержащих например магний, образуется пористый слой шпинели и происходит непрерывное окисление металла [5]. Заращение печи корундом приводит к необходимости ее частой чистки.

Считается, что стойкость к алюминию возрастает с увеличением содержания Al₂O₃ в огнеупоре и снижается с увеличением содержания SiO₂.

Однако на практике бетоны с пониженным содержанием цемента успешно эксплуатируются в среде алюминия, несмотря на то, что они изготовлены на основе кремнийсодержащего боксита или шамота, и даже содержат в своем составе свободный кремнезем, причем в виде ультрадисперсных химически активных частиц (например, Алит-72РАл и аналогичные импортные бетоны). По-видимому, причина этой устойчивости заключается в очень плотной и мелкопористой структуре бетона, и реакции (1), (2) тормозятся кинетически.

На Новокузнецком алюминиевом заводе (НКАЗ) были проведены сопоставительные испытания стой-

кости к воздействию алюминиевого сплава АК12ММГН следующих материалов: муллитокремнеземистого кирпича МЛС-62, обычных бетонов на основе шамота и боксита, бетонов с пониженным содержанием цемента на основе боксита Алит-72РАл (содержит микрокремнезем в связующей матрице) и Алит-72АРС-Ал (отсутствуют тонкодисперсные частицы, содержащие SiO₂ в свободном или связанном виде). Лучшие результаты были получены на образцах из бетонов Алит. Они показали отсутствие какого-либо взаимодействия с расплавом (рис. 1). Глубина металлизированного слоя в кирпиче МЛС-62 составила ~3 мм.

Тем не менее рекомендуется [1, 5, 7] использовать для работы в среде химически агрессивных сплавов высокочистые смеси, не содержащие SiO₂ в связующей матрице, такие как Алит-72АРС-Ал. Этот бетон был выбран, например, для футеровки раздаточного миксера НКАЗ (рис. 2).

3. Высокая механическая прочность. Упрочнение при нагревании. Высокая термостойкость.

Бетоны с низким содержанием цемента не разупрочняются при нагревании. Напротив, в процессе эксплуатации их прочность возрастает, предел прочности при сжатии после нагревания до 800–1000 °С (обычные бетоны при таких температурах имеют минимальную прочность) может превышать 2000 МПа. Термостойкость низкоцементных бетонов также значительно выше, чем обычных. Очень высокая механическая прочность и абразивостойкость особенно характерны для бетонов, содержащих реактивный глинозем и микрокремнезем (например, Алит-72Р, Алит-72АР). Поэтому эти бетоны рекомендуются для изготовления участков футеровки, подвергающихся особенно сильным механическим воздействиям, например, при загрузке крупногабаритного лома. Однако есть и негативные стороны. В таких особопрочных бетонах при эксплуатации в условиях частых температурных перепадов возникают и развиваются трещины. Термостойкость их понижена [7]. В большинстве случаев достаточным является предел прочности при сжатии 60–100 МПа. Бетоны с высокой, но не чрезмерной прочностью (например, Алит-72) обла-



Алит 72АРС-Ал



Огнеупорный кирпич МЛС-62

Рис. 1. Образцы бетона Алит72АРС-Ал и кирпича МЛС-62 после испытания на смачиваемость сплавом АК12ММГН

дают более высокой термостойкостью. Для уменьшения опасности термических сколов в состав бетона для футеровки некоторых участков (например, дверей, сводов и т. п.) вводят фибру из нержавеющей стали.

Другим недостатком бетонов с очень высокой плотностью и прочностью является необходимость медленной и аккуратной сушки и первого обжига. Существует опасность сколов и даже взрывов. Для облегчения удаления воды в бетоны вводят органическую фибру и алюминиевую пудру.

4. Низкая смачиваемость алюминием и его сплавами. Положительный эффект от введения в состав бетонов, эксплуатирующихся в среде жидкого алюминия, противосмачивающих добавок ($BaSO_4$, CaF_2 , AlF_3) подтвержден многочисленными экспериментами и производственной практикой [5, 8]. Механизм действия добавок окончательно не ясен. Например, существует мнение, что эффект от добавления бария обусловлен связыванием SiO_2 в тонкодисперсную матрицу бетона, что увеличивает его коррозионную стойкость [8]. Однако этот эффект наблюдается также в бетонах, не содержащих тонкодисперсного SiO_2 [5], и, наоборот, изготовленных на основе кварцевого стекла [9].

Мы рекомендуем использовать бетоны, содержащие противосмачивающие добавки (индекс «Ал» в наименовании), для футеровки участков, подвергающихся воздействию жидкого алюминия и его сплавов. Следует помнить, что температура разложения $BaSO_4$ составляет ~ 1100 °С, CaF_2 ~ 1250 °С [5, 8]. Относительно эффективности использования этих добавок при более высоких температурах существуют различные мнения. В любом случае следует быть осторожным при использовании бетонов, содержащих противосмачивающие добавки, в тех участках плавильных печей, где температура может превысить указанные значения.

5. Повышенная текучесть вплоть до саморастекаемости. Одним из недостатков низкоцементных огнеупорных смесей является то, что для получения из них качественного бетона необходимы интенсивные смесители, как правило, полноценная вибрация. Они более, чем обычные бетоны, чувствительны к передозировке воды. Это является одной из причин того, что для футеровки плавильно-литейных агрегатов алюминиевой промышленности мы не ре-

комендуем применять бетоны с содержанием цемента менее 5 % (серия Алкорит). Бетоны Алит, содержащие 7–12 % цемента, гораздо менее «капризны». Они уступают «полноценным» низкоцементным бетонам по температуре применения, но для алюминиевого производства их огнеупорности вполне достаточно.

Для некоторых применений большой интерес представляют «саморастекающиеся» бетоны. Они уже при добавлении небольшого количества воды (5–7 %) обладают очень высокой текучестью, при незначительной вибрации или даже простом постукивании заполняют пустоты в футеровке. Такие бетоны могут быть рекомендованы для ремонтных работ, изготовления фасонных изделий сложной конфигурации, например, фильтр-блоков установок фильтрации (рис. 3).

Таким образом, применение огнеупорных бетонов с пониженным содержанием цемента позволяет решить многие вопросы, связанные с футеровкой плавильно-литейных агрегатов алюминиевой промышленности.

Для правильного выбора бетона необходимо учитывать¹: тип и размер печи; сортамент выплавляемого металла; максимальные температуры (в ванне и в верхней части); распределение температуры внутри печи (наличие «горячих зон» вблизи горелок); способ загрузки печи;

состав и форму, загружаемого материала; способ и частоту чистки печи; режим работы печи (непрерывный или циклический).



Рис. 2. Плавильно-раздаточный миксер

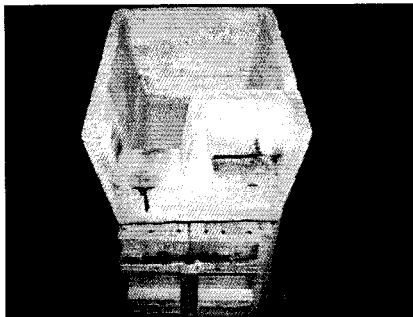


Рис. 3. Фильтр-блок установки ФАИС изготовленный из бетона Алит72АРС-Ал

Таблица 2

Рекомендации по применению бетонов АЛИТ для футеровки плавильно-литейных агрегатов литейного производства

Особенности эксплуатации	Алит-42, Алит-72	Алит-72Р	Алит-42РАл, Алит-72РАл	Алит-72АРС-Ал
Агрессивные сплавы	—	+	++	+++
Механические нагрузки	—	+++	+++	++
Термоудары	+++	++	++	+
Сложная геометрия	+	++	++	+++

Каждый случай требует индивидуального подхода. Табл. 2 иллюстрирует основные особенности различных модификаций бетонов Алит и может быть полезна для их правильного выбора.

¹ По данным доклада фирмы Didier на симпозиуме «Огнеупоры в алюминиевой промышленности». — М., 26–28 ноября 1996.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

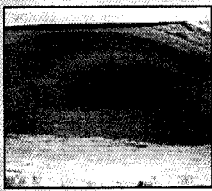
1. Tassot P., Flessner G., Berg M. // 45th Intern. Colloquium on Refractories. — Aachen (Germany), 2002. P. 105–112.
2. Siljan O. J., Rian G., Pettersen D. T. // UNITECR'01. — Cancun (Mexico), 2001. V. 1. Part II. P. 551–571.
3. Richter T.; Zezza T.; Allaire C.; Afshar S. I. // 41-st Intern. Colloquium on Refractories. — Aachen (Germany), 1998. P. 86–90.
4. Gabis V.; Exner I. // UNITECR'99. — Berlin (Germany), 1999. P. 380–383.
5. Lecointe S., Sehnabel M., Menner P. // UNITECR'01. — Cancun (Mexico), 2001. V. 3. P. 1621–1627.
6. Siljan O.-J., Rian G., Pettersen D. T. // Ibid. V. 1. P. 501–550.
7. Buhr A., Baier B. J., Aroni J. M. // 45-th Intern. Colloquium on Refractories. — Aachen (Germany), 2002. P. 151–157.
8. Afshar S., Allaire C. // JOM. 2001. August. P. 24–27.
9. Jain D., Tucker D. // UNITECR'97. — New Orleans, 1997. P. 63–69.

CONCRETES WITH LOWERED CEMENT CONTENT FOR MELTING AND CASTING UNITS IN ALUMINIUM PRODUCTION

D. E. Denisov, M. V. Maksimov

The experience of development and improvement of the technology of refractory low-cement concretes is described. Usage of different approaches for lowering of moistening of concrete lining by aluminium is observed.

Фирма «Алитер-Акси» предлагает
ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ ДЛЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

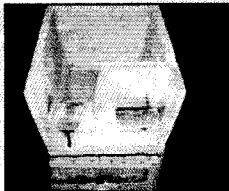


Раздаточный миксер



Ковш рафинирования

- ✓ Низкая смачиваемость расплавом металла
- ✓ Высокая плотность, низкая пористость
- ✓ Высокая механическая прочность. Упрочнение при нагревании
- ✓ Стойкость к термоударам
- ✓ Химическая чистота
- ✓ Повышенная растекаемость.

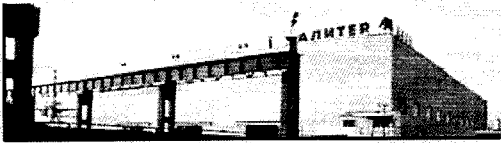


Фильтр-блок установки ФАИС



Литевая ванна

Посетите наш сайт
www.aliter.spb.ru



193230, г. Санкт-Петербург, ул. Дыбенко, д. 7;
Тел.: (812) 580-71-01; 117-36-69; Факс: (812) 588-08-17;
e-mail: office@aliter.spb.ru