

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Х. О. Геворкян

Получение новой связки для огнеупорных масс

(Представлено С. П. Гамбаряном 18 IV 1946)

Применение органических связок в огнеупорных составах имеет по сравнению с минеральными связками то большое преимущество, что органические связки не оказывают флюсующего действия на огнеупорную массу.

В данной работе по подбору новой связки для тощих керамических масс были поставлены опыты с органическими связками.

Сравнивая органические вяжущие вещества разного происхождения, каменноугольную смолу и нефтяной битум, мы остановили наш выбор на втором, т. к. ближайшим источником получения органической связки в местных условиях, является бакинский нефтяной битум. Кроме того преимуществом битума, как вяжущего вещества, по сравнению со смолой является более высокая температура размягчения, а также повышенные технические показатели и по другим физико-механическим свойствам.

Применяя битум в качестве связки, мы учитывали, что битумная связка при нагревании будет размягчаться, и следовательно в огнеупорной массе будет ослабляться связь между отдельными зернами, что будет понижать механическую прочность огнеупорного изделия. С целью устранения возможности такого размягчения битума в огнеупорных изделиях, в данной работе отформованные огнеупорные образцы на битумной связке подвергали термической обработке по температурному режиму, который был нами подобран экспериментально.

Кроме того в экспериментальной части нами были определены:

- а) способ разжижения битума;
- б) оптимальное содержание битума в огнеупорной массе;
- в) оптимальное давление прессования.

Способ разжижения битума. В многочисленных областях применения битума в качестве вяжущего вещества для разжижения битума применяют следующие способы:

- I. Способ нагревания;
- II. Способ растворения в нефтяных растворителях;
- III. Способ превращения в эмульсию.

Наиболее распространенным способом разжижения пока что является способ нагревания, однако способу этому свойственен ряд недостатков.

Поэтому в современной дорожно-строительной технике, где битум в больших количествах применяется для производства асфальта, в данное время разработаны более совершенные способы разжижения битума: способ превращения в эмульсию и способ растворения в нефтяных растворителях.

Т. к. способ растворения требует применения сравнительно дорогостоящих растворителей, то конечно все преимущества на стороне битумной эмульсии.

Однако, не имея готовой эмульсии, а также аппаратуры для производства эмульсии, в данной работе мы принуждены были применить способ растворения в нефтяных растворителях. В случае же практического осуществления битумной связки в огнеупорных массах, битум должен вводиться в виде эмульсии.

В данной работе применен нефтяной битум марки № 3. В качестве растворителя применяли бензин (уд. в. 0,75). Огнеупорная масса приготавливалась из флинт-клея Дсехского месторождения. Для установления химико-минералогической индивидуальности сырья, полученные образцы Дсехского флинт-клея подвергались химическому анализу и микроскопическому описанию. В таблице 1 приведены результаты химического анализа.

Таблица 1

Наименован. окислов.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	п. п. п.
% содержание	46,72	0,45	36,1	0,91	0,10	1,70	2,45	10,59

Кроме химического состава были определены приведенные в таблице 2 физико-механические характеристики.

Таблица 2

Удельный вес	Объемный вес в г/см ³	Водопогло- щение в %	Кажущаяся пористость в %	Временное сопро- тивление на сжатие в кг/см ²
2,658	2,38	4,82	10,17	549

Дсехский флинт, измельчался и просеивался через соответствующие сита до получения гранулометрического состава, указанного в таблице 3.

Таблица 3

Размер фракции в мм	5-3	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,2	<0,2
Количество в %	33	17	5	5	14	26

Для предварительных опытов применяли битумный раствор, содержащий 50% битума и 50% бензина. В состав огнеупорной массы вводили 15% битумного раствора и после перемешивания вручную производили прессование цилиндров (диаметром 50 мм и высотой 50 мм), в стальной форме на гидравлическом прессе, под давлением 150 кг/см². Отформованные цилиндрики оставались на воздухе на одну неделю, после чего обжигались при разных температурах: 450°, 650°, 815°, 1000°, 1200°. Однако, при этом было установлено, что обжиг приготовленных таким образом образцов вызывает появление трещин.

Появление трещин можно было объяснить выделением газообразных продуктов разложения битума при высоких температурах. При этом чем больше скорость нагрева и чем выше температура обжига, тем больше упругость выделяющихся газообразных углеводородов и тем больше вероятность образования трещин на образцах.

Исходя из таких соображений, мы пришли к выводу, что следует применить термическую обработку образцов по специальному режиму.

Сущность термической обработки заключается в замедленном и длительном нагреве при сравнительно низких температурах, при которых происходит разложение битума. Внешним признаком окончания процесса разложения является прекращение газовой выделения.

Т. к. разложение битума происходит в температурной области 160—300°, то и нами, после некоторых опытов, был подобран режим термической обработки, предусматривающий замедленный подъем температуры от 160 до 300° и выдержка при 300° в течении 6—10 часов.

Было установлено, что уже при длительном нагреве при 300°, битумная связка теряет способность размягчаться. Такое изменение, пластичного битума можно объяснить следующим образом: внутри образца имеется тонкий слой битума, который пленкой обволакивает отдельные зерна огнеупорного камня. Плотной запрессованной в образце, эта тонкая битумная пленка без доступа воздуха подвергается разложению, из нее выделяется значительное количество углеводородов и образуется богатый углеродом механически прочный остаток,— по существу битумный кокс, который, в виде механически прочного скелета, плотно цементирует зерна огнеупорного камня.

Дальнейшая судьба этого коксового скелета,— в области высоких температур, будет рассмотрена позже; пока что мы ограничимся установлением, что описанная термическая обработка не только устраняет способность битума размягчаться при нагревании, но также устраняет возможность появления трещин при дальнейшем обжиге. В результате постепенного и замедленного выделения углеводородов при сравнительно низких температурах газовой выделение протекает сравнительно безболезненно, образцы получаются совершенно без трещин.

В дальнейшем все испытываемые составы на битумной связке подвергались вышеописанной термической обработке.

Для определения оптимального содержания битумной связки

в огнеупорной массе были изготовлены массы с различными растворами следующих составов:

50 % битума + 50 % бензина
 60 % " + 40 % "
 66 % " + 34 % "

С применением трех растворов были изготовлены и испытаны указанные в таблице 4 огнеупорные массы.

Образцы с содержанием битума более 9%, при нагревании разрушались и поэтому не были испытаны. Из каждой массы были изготовлены по 3 цилиндрика (диаметром 50 мм, высотой 50 мм) прессованием в стальной форме под давлением 200 кг/см². Отформованные образцы подвергались вышеописанной термической обработке, затем испытывались на сжатие.

Таблица 4

Содержание битума в огнеупорной массе (в %)	5,0	5,0	5,0	6,0	6,0	6,83	7,0	7,0	7,5	9,0	9,0
Содержание бензина в огнеупорной массе (в %)	5,0	3,3	2,5	4,0	3,0	3,42	4,7	3,5	7,5	6,0	4,5
Времен. сопротивлен. на сжатие (в кг/см ²)	158	231	226	209	282	222	291	256	98	226	156

На основании данных таблицы 4 мы в качестве оптимального, выбрали состав, содержащий 9% битумного раствора (6% битума + 3% бензина).

Учитывая, что огнеупорный кирпич, полученный на такой битумной связке, в условиях службы будет подвергаться высоко-температурному нагреву, нам необходимо было выяснить изменение свойств такого огнеупора при нагревании до высоких температур.

С этой целью по выбранному оптимальному составу были изготовлены образцы, которые, после соответствующей термической обработки, обжигались при разных температурах и затем испытывались.

При каждой температуре обжигались по три образца.

Условия обжига: скорость нагрева 4° в минуту; выдержка при максимальной температуре обжига в течении 4 часов; измерение температуры производилось Pt—Pt/Rh термопарой, с точностью ±10 %.

Приведенные в таблице 5 результаты испытаний показывают снижение прочности при обжиге, что соответствует выгоранию связки. Однако, даже при очень высоком нагреве образцы сохраняют значительную прочность, что может быть объяснено следующим образом:

Таблица 5

Температура обжига	Необожжен. образец	700°	900°	1100°	1250°
Времен. сопротивление на сжатие (в кг/см ²)	282	109,0	100,0	94,0	67,0

Связка, плотно запрессованная внутри огнеупорного изделия, находится в условиях неблагоприятных для полного выгорания; кроме того следует учитывать, что цементирующая роль битумной связки необходима только в области низких температур, в области же высоких температур, где происходит постепенное выгорание органической связки, начинается процесс спекания.

Таким образом, при обжиге происходят два различных процесса: с одной стороны понижение механической прочности в результате выгорания битумной связки и с другой — нарастание прочности в результате физико-химических изменений огнеупорного камня.

Вероятно, что в некоторой температурной области эти два противоположных процесса могут протекать одновременно.

Нарастание механической прочности при нагревании сперва происходит в результате реакций в твердом состоянии, а затем, в области более высоких температур, — в результате спекания.

Возможность нарастания механической прочности в результате реакций в твердом состоянии установлена нами в опытах по получению безобжигового огнеупорного кирпича.

В частности было замечено, что при нагревании образцов Дсехского флинт-клея (без связки), выше 700° происходит нарастание механической прочности, что может быть только результатом реакций без участия жидкой фазы. При нагревании же выше 1250° нарастание механической прочности будет происходить в результате спекания.

В заключение следует отметить, что предлагаемая битумная связка, кроме огнеупорных масс, может найти применение и в производстве других керамических стройматериалов; так, например, в нашем распоряжении имеются опытные данные, подтверждающие возможность получения кровельных плиток, с применением битумной связки, по описанному способу.

Институт Строительных
Материалов и Сооружений
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1946, февраль.

Հրակայուն մասսաների համար նոր կապակցող նյութի ստացումը

Կիսաչոր, քիչ պլաստիկ խառնուրդների գործադրությունը ժամանակակից կերամիկայում պահանջում է ստանալ բարձրորակ կապակցող նյութեր:

Այդ նպատակով տվյալ աշխատությունում փորձեր են կատարված, հրակայուն մասսաների մեջ, բխումը որպես կապակցող նյութ գործադրելու համար: Ստացված են հետիվյալ օրդյունքները.

1. Գտնված է բխումի թերմիկական մշակության եղանակ, որի շնորհիվ նա ձեռք է բերում բարձր մեխանիկական ամրություն և կորցնում է փափկելու ընդունակությունը տաքացումից:

2. Որոշված է հրակայուն մասսայի մեջ բխումի հավելույթի բարենպաստ քանակությունը:

3. Որոշված են այն փոփոխությունները, որոնց ենթարկվում է բխումը հրակայուն մասսայի մեջ տաքացնելու ժամանակ:

Ch. O. Gevorkian

The Obtaining of a New Binding Material for Refractory Masses

A method of using bitumen as a binding material for ceramic masses is described. Laboratory experiments have led to the following results:

1. A method of heat-treating has been worked out to give to the bituminous binding material mechanical strength and to prevent the softening of bitumen at heating.

2. The optimum quantity of binding material and the method of introducing the binder into refractory mass body have been determined.

3. The changes occurring at high temperature heating of refractory samples produced with bituminous binding material according to the method described have been determined.