

THE EFFECT OF LIQUID GLASS ON THE DEFORMATION OF REFRACTORY BINDER

V. Antonovič & S. Goberis

To cite this article: V. Antonovič & S. Goberis (2001) THE EFFECT OF LIQUID GLASS ON THE DEFORMATION OF REFRACTORY BINDER, *Statyba*, 7:1, 29-33, DOI: [10.1080/13921525.2001.10531695](https://doi.org/10.1080/13921525.2001.10531695)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/13921525.2001.10531695>



Published online: 30 Jul 2012.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 51

SKYSTOJO STIKLO ĮTAKA KAITRAI ATSPARAUS RIŠIKLIO DEFORMACIJOMS

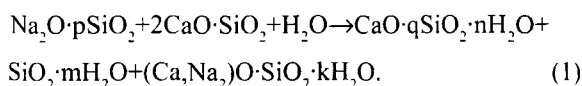
V. Antonovič, S. Goberis

Termodiziacijos institutas

1. Įvadas

Lietuvoje kaitrai atspariam betonui gaminti plačiai naudojamas rišiklis, susidedantis iš skystojo stiklo (natrio silikato), kietiklio (dažniausiai medžiagų, kurių sudėtyje yra dikalcio silikato) bei įvairių dispersinių priedų (šamoto, mulito ir kt.) [1].

Naudojant dikalcio silikatą, skystojo stiklo kietinimo schema yra tokia [2]:



Šios reakcijos galutiniai produktai yra silicio oksido gelis, kalcio ir natrio-kalcio hidrosilikatai.

P. A. Borsuko ir A. M. Liaso darbe [3] pabrėžiama, kad rišiklyje, kuris susideda iš skystojo stiklo ir kietiklio su dikalcio silikatu, dalis skystojo stiklo nesureaguoja ir tai turi tam tikros įtakos jo struktūros formavimuisi kietėjimo metu, taip pat ir rišiklio charakteristikoms aukštose temperatūrose.

Analizuojant įvairios sudėties kaitrai atsparių rišiklių su skystuoju stiklu deformacijas nepriklausomai nuo kietiklio arba dispersinio priedo rūšies, 350–700 °C temperatūrose pirmojo kaitinimo metu nustatytas panašus ir staigus šių rišiklių struktūros išsiplėtimas. Nors konstatuojama, kad tam turi įtakos skystojo stiklo ir kietiklio kiekis, įvairūs autoriai skirtingai aiškina šią rišiklio deformaciją. Pavyzdžiui, darbe [4] buvo tiriama rišikliai, susidedantys iš skystojo stiklo, kietiklio (natrio heksafluorido (Na_2SiF_6)) ir įvairių dispersinių priedų (kvarco, šamoto, chromito bei aliuminio oksido). Tiriant minėtus rišiklius, 450–700 °C temperatūrose fiksuotas staigus struktūros išsiplėtimas (apie 1%). Autorius mano, kad šis procesas vyksta dėl to, kad susidaro naujas junginys – natrio bisilikatas.

Darbe [5] buvo ištirtas rišiklis, susidedantis iš skystojo stiklo, jo kietiklio – mangano šlako ir dispersinio

priedo, pagaminto iš silicio-mangano oksidų stiklo šlako. Šiuo atveju bandiniai plečiasi (apie 0,5%) 350–600 °C temperatūrose. Plėtimasis didėja, rišiklyje didinant skystojo stiklo kiekį. Šį efektą autorius aiškina tuo, kad 600 °C temperatūroje MnO (tankis – 5360 kg/m³) virsta į Mn_2O_3 (tankis – 4500 kg/m³). Polimorfino virsmo metu, pasikeitus mineralo tankiui (iš didesnio į mažesnį), didėja ir jo tūris.

Šamotbetonio su skystuoju stiklu ir nefelino šlamu (kietiklis) tyrimai [6] parodė, kad šis betonai staigiai išsiplėčia 600–700 °C temperatūrose (nuo 0,5% iki 3%). Pastebėta, kad šis plėtimasis priklauso nuo kietiklio kiekio. Rišiklių iš skystojo stiklo ir įvairių kietiklių rentgeno struktūriniai tyrimai šiame darbe parodė, kad po iškaitinimo 665 °C temperatūroje ir greito aušinimo jų struktūroje vyrauja stiklo fazė. Po degimo 850 °C temperatūroje bandinių struktūroje jau atsiranda kristalų. Autorius daro išvadą, kad jų struktūra plečiasi dėl kristalų augimo stiklo fazėje.

Šio darbo tikslas – ištirti ir nustatyti skystojo stiklo įtaką kaitrai atsparaus rišiklio deformacijoms 350–700 °C temperatūrose pirmojo kaitinimo metu, kadangi šios deformacijos lemia betono eksploatacines savybes.

2. Žaliavos ir tyrimų metodikos

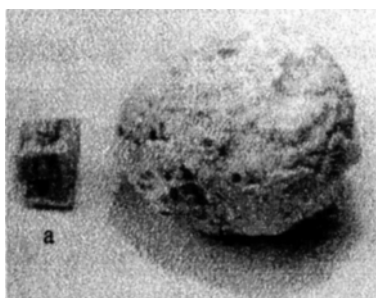
Tyrimams buvo naudotas 3,3 modulio skystasis stiklas, kurio tankis buvo keičiamas skiedžiant vandeniui. Dispersinis šamotas (DŠ) buvo gaminamas iš ŠA markės 1920 kg/m³ tankio šamoto gaminių laužo. Jo charakteristikos atitiko GOST 23037–78 reikalavimus. Dispersinis šamotas buvo ruoštas laboratoriniame rutuliniame malūne ir papildomai sijotas per sieta, kurio akutės dydis 0,14 mm. Dispersiniame šamote frakcija <0,08 mm sudarė 75%. Nustatyta, kad jo savitasis paviršius – 4000 cm²/g, piltinis tankis – 1000 kg/m³. Ferokromos šlakas (FChŠ) yra Čeliabinsko elektrometa-

lurgijos kombinato atlieka. Nustatyta, kad jo savitasis paviršius yra $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$, piltinis tankis – 990 kg/m^3 . Pagrindinis šio šlako komponentas – γ dikalcio silikatas ($\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), kurio yra $\sim 85\%$. Be jo, dar yra špinelių ($\sim 10\%$) – $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ir $\text{FeO}(\text{Al, Cr})_2\text{O}_3$ bei kitų ($\sim 5\%$) komponentų (β dikalcio silikato, aliumoferrato, periklazo). 14 A markės korundas gaminamas $0,63\text{--}1,25 \text{ mm}$ frakcijos pagal TU 2–036–704–79. Darbe naudotas žiauniniu trupintuvu susmulkintas iki $0\text{--}1,25 \text{ mm}$ polifraccinis korundas. Nustatyta, kad jo piltinis tankis – 1860 kg/m^3 .

Bandiniai buvo ruošiami, jų pagrindinės fizikinės ir mechaninės savybės nustatomos pagal LST 1413:1995, LST 1428.7:1996 nurodytas metodikas. Rišiklio džiovimas ir degimas buvo atliktas pagal SN 156–79 nurodytą metodiką. Dilatometriniai tyrimai buvo atlikti pagal metodiką [4]. Derivatografiniai tyrimai (DTA, DTG, TG kreivių registravimas) buvo atlikti derivatografu Q1500-D (Vengrija) iki $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatūros kėlimo greitis $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Rentgenofazinė analizė buvo atlikta rentgenodifraktometru ДРОН–2 (Rusija), kurio antikatodas – varinis, filtras – nikelinis, anodo įtampa – 30 kV , anodo srovė – 8 mA , goniometro plyšeliai – $0,5; 1,0; 0,5 \text{ mm}$, rentgenogramų užrašymo greitis – $600 \text{ mm}/\text{min}$. Mineralinės fazės identifikuotos pagal etaloninių duomenų ASTM kartoteką.

3. Eksperimentų rezultatai

Žinoma [7], kad kaitinant skystąjį stiklą, jis pučiasi. Šiam procesui įvertinti buvo atlikti skystojo stiklo tyrimai. Išdžiūvęs $20 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iki kietosios būsenos 1380 kg/m^3 tankio skystojo stiklo bandinys (1a pav.) buvo kaitinamas ir 3 h išlaikytas įvairiose temperatūrose.



1 pav. Bandinys prieš kaitinimą (a) ir kaitintas $150 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje (b)

Fig 1. Samples of hardened liquid glass before (a) and after heating at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (b)

Buvo tirti bandinio masės bei jo tūrio kitimai. Tai leidžia įvertinti išdžiūvusio skystojo stiklo dehidratacijos eigą.

Tyrimo rezultatai (1 lent.) rodo, kad bandinio masė mažėja kaitinant nuo $50 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $550 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose.

1 lentelė. Vandens nuostoliai skystajame stikle priklausomai nuo kaitinimo temperatūros

Table 1. Losses of water in liquid glass depending on firing temperature

Vandens nuostoliai, %	Temperatūra, $^\circ\text{C}$					
	50	150	250	350	450	550
	61,4	90,8	97,2	99,4	99,7	100

Tokį didelį dehidratacijos proceso temperatūrų intervalą galima paaiškinti tuo, kad išdžiūvusiam skystajame stikle susidaro įvairių sudėčių natrio hidrosilikatų: $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3], kurių skilimo temperatūra yra skirtinga.

Stebint bandinio tūrio kitimus, nustatyta, kad kaitinant nuo $50 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose bandinys susitraukia, o $150 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išsipučia, veikiamas susidariusių vandens garų spaudimo (1 b pav.). $200 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje bandinio tūris dar nežymiai padidėja ir vizualiai nesikeičia nuo $250 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $550 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose.

Skystojo stiklo ir inertinių ugniai atsparių medžiagų mišiniuose pastarieji pasidengia skystojo stiklo plėvele, kurios būseną priklauso nuo medžiagos poringumo. Pavyzdžiui, naudojant dispersinį šamotą, skystojo stiklo plėvelės, dengiančios jo daleles, yra labai plonos – $1,5\text{--}2 \text{ mkm}$ [8], nes dalis skystojo stiklo susigeria į šamoto kapiliarus. Naudojant mažai poringas medžiagas (kvarcą, korundą ir kitus), skystasis stiklas ne tik padengia jų daleles storomis plėvelėmis, bet ir užpildo tarp jų esančias tuštumas. Todėl, mišiniui džiūvant, susidaro skirtingo storio natrio hidrosilikatų plėvelės.

Buvo atlikti bandinių, pagamintų iš skystojo stiklo ir įvairių ugniai atsparių medžiagų mišinio (2 lent.), dilatometriniai tyrimai, siekiant nustatyti natrio hidrosilikato plėvelių įtaką deformacijoms pirmojo kaitinimo metu.

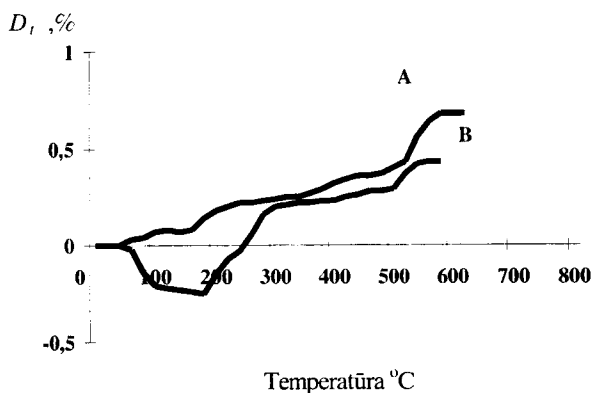
Kad išdžiūtų, bandiniai buvo laikomi 72 h $50 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

2 lentelė. Mišinių sudėtis

Table 2. Mixture compositions

Komponentas	Mišinio sudėtis, masės dalis	
	A	B
Dispersinis šamotas	1	-
Korundas	-	1
Skystasis stiklas 1380 kg/m ³ tankio	1	1

Tyrimų rezultatai rodo (2 pav.), kad nuo 60 °C iki 180 °C temperatūrose *A* bandinys (su šamotu) plečiasi, o *B* bandinys (su korundu) traukiasi.



2 pav. Džiovintų mišinių deformacijos (D_t) pirmojo kaitinimo metu: *A* – kompozicija su dispersiniu šamotu; *B* – su korundu

Fig 2. Deformation (D_t) of dry out mixtures during first heating: *A* – mixture with dispersed chamotte; *B* – with corundum

Kadangi bandinyje su šamotu natrio hidrosilikato plėvelės ant dalelių paviršiaus yra plonos, dalelės tarpusavyje liečiasi tiesiogiai, vyksta bandinio plėtimasis. Bandinys su korundu traukiasi, nes jo dalelės atskirtos natrio hidrosilikato plėvelėmis, kurios dehidratuoja. 180–280 °C temperatūrose šioms plėvelėms išsipūtus (kaip ir 1 pav.) *B* džiovinto mišinio bandinys staigiai išsiplečia; bandinys su šamotu (*A*) išsiplečia nedaug, tam daugiausia įtakos turi terminis medžiagos plėtimasis. Sutankėjus struktūrai (tai rodo tolygus temperatūrinis abiejų džiovintų mišinių plėtimasis kaitinant nuo 300 °C iki 500 °C temperatūrose), padidėja natrio hidrosilikato plėvelių stiprumas bei elastingumas [9] ir paskutinėje vandens šalinimo stadijoje kaitinant nuo 500 °C iki 580 °C temperatūrose natrio hidrosilikato plėvelės dar syki išsipučia.

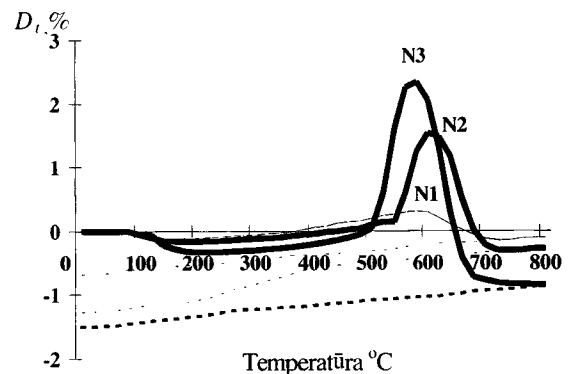
Kaitrai atspariame rišiklyje, kuriame yra skystojo stiklo kietiklis, nesureagavusio skystojo stiklo dalis priklauso nuo skystojo stiklo tankio [10]. Jo įtaką kaitrai atsparaus rišiklio su skystojo stiklo kietikliu – ferrochromo šlaku (3 lent.) – deformacijoms rodo dilatometrinių tyrimų rezultatai [10], pateikti 3 pav.

3 lentelė. Kaitrai atsparaus rišiklio sudėtis, masės %

Table 3. Refractory binder compositions, mass %

Rišiklio žyma	Sausi komponentai		Skystasis stiklas, daugiau kaip 100% sausų medžiagų	Skystojo stiklo tankis, kg/m ³
	DŠ	FChŠ		
N1	75	25	27,5	1250
N2	75	25	37,5	1330
N3	75	25	46	1380

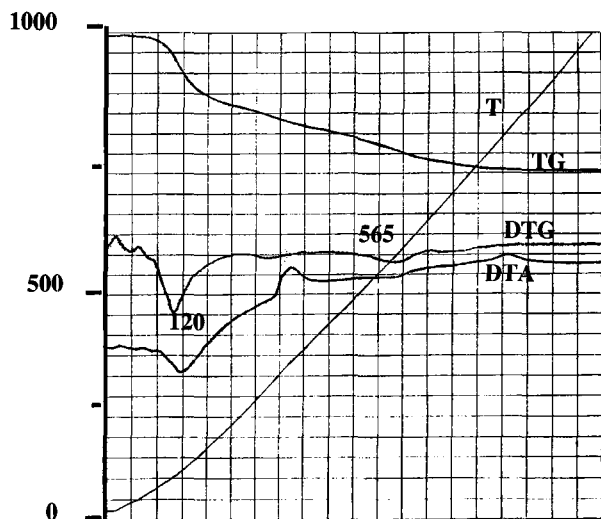
Skystojo stiklo kiekis priklausomai nuo jo tankio buvo parinktas toks, kad būtų pagaminta normalaus tirštumo rišiklio tešla.



3 pav. Kaitrai atsparaus rišiklio deformacijos (D_t) kaitinant pirmąjį kartą: --- – bandinių aušinimo kreivės

Fig 3. Deformation (D_t) of refractory binders during the first heating: --- – curves of sample cooling

Pirmą kartą kaitinant nuo 80 °C iki 200 °C temperatūrose visų rišiklių bandiniai nežymiai susitraukia ir tai lemia dehidracijos procesas. Nuo 200 °C iki 500 °C temperatūrose – šiek tiek išsiplečia. Nuo 500 °C iki 600 °C temperatūrose rišiklių su tankiu skystuoju stiklu (N2, N3) bandiniai staigiai plečiasi (iki 2,5%). Visų rišiklių bandiniai traukiasi kaitinant nuo 600 °C iki 700 °C temperatūroje. Mažiausios struktūros deformacijos vyksta rišiklyje su mažo tankio skystuoju stiklu (N1). Norint paaiškinti šias deformacijas buvo atlikti termografiniai ir rentgenofaziniai kaitrai atsparaus rišiklio tyrimai. 4 pav. pateikta rišiklio N3 (su tankiu skystuoju stiklu) termograma.



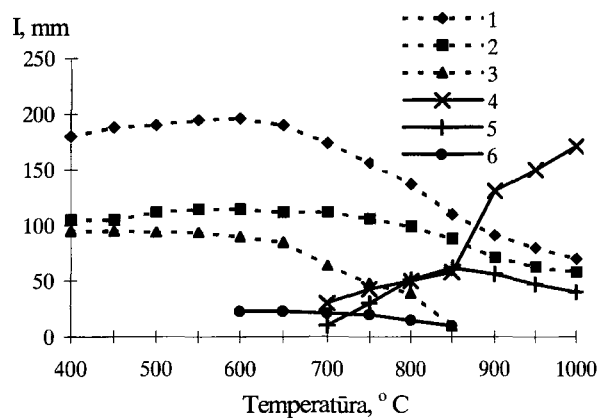
4 pav. Rišklio N3 termograma

Fig 4. Termogram of binder N3

Nustatyta, kad masės kitimai (TG kreivė) visuose riškliuose vyksta nuo 50 °C iki 800 °C temperatūrose. Ryškus endoterminis efektas (DTG kreivėje) pastebimas 120 °C temperatūroje. Jį galima susieti su natrio hidrosilikato (nesureagavusio skystojo stiklo) dehidracija ir vandens, silicio oksido gelyje sujungto kapiliarinėmis jėgomis, pašalinimu [11]. Tačiau, kaip matome iš 3 pav., vykstant šiam procesui natrio hidrosilikato plėvelės neišsipučia ir bandinys nesiplečia. 565 °C temperatūroje nustatytas dar vienas endoterminis efektas (ryškesnis rišklyje, pagamintame su tankiu skystuoju stiklu). Šis endoterminis efektas vyksta dėl kietėjant susidariusių natrio kalčio hidrosilikatų skilimo (dehidracijos). Būtent šioje temperatūroje bandinys staigiai plečiasi (3 pav.). Galima manyti, kad likusio natrio hidrosilikato plėvelės pakankamai elastingos ir, skylant natrio kalčio hidrosilikatams, išsipučia dėl vandens garų slėgio.

Rentgenofaziniai tyrimais bandyta įvertinti fazinių virsmų įtaką rišklio deformacijai. Nustatyta, kad iki 600 °C temperatūros rišklio struktūroje yra daug amorfinės fazės, o nustatytų mineralų kvarco (SiO_2), magnio oksido (MgO), γ dikalcio silikato ($\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), špinelio $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$, chromo oksido (Cr_2O_3) sudėtis ir kiekis nesikeičia. 600 °C temperatūroje (5 pav.) kristalizuojasi natrio-kalcio silikatai ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ –3,78Å).

Didesnėje kaip 650 °C temperatūroje dispersiniame šamote esantis kristobalitas (4,13 Å) tampa reaktyvus ir rentgenogramoje atsiranda volastonito ($\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ –



5 pav. Būdingų mineralų smailių intensyvumo (I) kitimai N3 rišklyje kaitinant: 1 – kristobalitas, 2 – mulitas, 3 – dikalcio silikatas, 4 – volastonitas, 5 – albitas, 6 – natrio-kalcio silikatai

Fig 5. Changes of mineral phases (intensity – I) during heating: 1 – cristobalite, 2 – mulite, 3 – dicalcium silicate, 4 – volastonite, 5 – albite, 6 – sodium-calcium silicates

3,0Å) smailė. 700° C temperatūroje pradeda mažėti mulito smailė (3,39Å), atsiranda albito (3,26Å). 850 °C temperatūroje dingsta natrio-kalcio silikatai ir sumažėja albito (3,39 Å) smailė. Kadangi minėti mineralai perina į amorfinę struktūrą, kartu staigiai didėja volastonito smailė.

Tyrimai parodė, kad kaitinant iki 600 °C temperatūros, rišklyje su dispersiniu šamotu mineralų kiekis ir sudėtis nesikeičia. Tai reiškia, kad struktūros išsiplėtimas nuo 500 °C iki 600 °C temperatūrose, ypač ryškus naudojant tankų skystąjį stiklą, nepriklauso nuo kristalizacijos procesų.

4. Išvados

1. Kaitinamas išdžiovintas skystasis stiklas (natrio hidrosilikatas) pučiasi nuo 150 °C iki 200 °C temperatūroje, kadangi skyla natrio silikato hidratai ir elastinga medžiagos struktūra pasiduoda susidariusių vandens garų spaudimui.

2. Skystojo stiklo ir inertinių kaitrai atsparių medžiagų mišinyje priklausomai nuo šios medžiagos poringumo susidaro įvairaus storio skystojo stiklo plėvelės, dėl to skiriasi sukietėjusio mišinio plėtimosi temperatūra ir išsipūtimo laipsnis.

3. Kaitrai atsparus riškliis, susidedantis iš skystojo stiklo, kietiklio – ferochromo šlako ir dispersinio šamoto, pirmojo kaitinimo metu 500–600 °C tempera-

tūrose staigiai išsiplečia, nes išsipučia natrio hidrosilikato (kietėjimo metu nesureagavusio skystojo stiklo) plėvelės. Ši rišiklio deformacija priklauso nuo skystojo stiklo tankio: kuo mažesnis skystojo stiklo tankis, tuo mažiau medžiaga išsiplečia.

4. Nustatyti kaitinimo procese iki 1000 °C temperatūroje vykstantys rišiklio su dispersiniu šamotu fazių kitimai. Kaitinant iki 600 °C temperatūros, struktūroje yra daug amorfinės fazės, o mineralų kiekis ir sudėtis nesikeičia. 600 °C temperatūroje, skylant hidratams, kristalizuojasi natrio ir kalcio silikatas. Didesnėje kaip 650 °C temperatūroje rišiklyje susidaro volastonitas ir albitas. 850 °C temperatūroje staigiai didėja volastonito kiekis. Šie tyrimai parodė, kad rišiklio plėtimasis 500–600 °C temperatūrose nepriklauso nuo kristalizacijos procesų.

Literatūra

1. S. Goberis. Kaitrai atsparių betonų perspektyvos Lietuvos pramonėje // Statybinės medžiagos, 3, Kaunas: Technologijos institutas, 1992, p. 47–49.
2. В. И. Корнеев, В. В. Данилов. Производство и применение растворимого стекла. Ленинград: Стройиздат, 1991. 176 с.
3. П. А. Борсук, А. М. Лясс. Жидкие самотвердеющие смеси. М.: Машиностроение, 1979. 255 с.
4. К. Д. Некрасов. Жароупорный бетон. М.: Промстройиздат, 1957. 284 с.
5. А. М. Тропинов. Жаростойкие вяжущие и бетоны на основе высокомарганцевых шлаков: Дис. ... канд. техн. н. Киев: КИСИ, 1986. 144 с.
6. А. П. Тарасова. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе. М.: Стройиздат, 1982. 130 с.
7. Н. И. Шадрин, С. С. Жуковский, С. Д. Дементьева. Механизм разупрочнения жидкостекольных смесей при нагреве // Литейное производство, № 2, 1989, с. 8–10.
8. В. Н. Соков. Анализ физико-химических процессов, протекающих при теплосиловой обработке шамотно-полистирольной системы, затворенной раствором жидкого стекла // Огнеупоры и техническая керамика, № 3, 1998, с. 2–4.
9. А. П. Тарасова. Жаростойкие бетоны на жидком стекле // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов / Под ред. И. А. Танаева. М.: Наука, 1986, с. 92–101.
10. S. Goberis, V. Antonovič. The study of some compositions used for making refractory concrete // Medžiagotyra, Nr. 2, Kaunas: Technologija, 1998, p. 59–63.
11. С. С. Жуковский. Проблемы прочности формовочных смесей // Литейное производство, № 5, 1985, с. 5–7.

[teikta 2000 05 03]

THE EFFECT OF LIQUID GLASS ON THE DEFORMATION OF REFRACTORY BINDER

V. Antonovič, S. Goberis

Summary

The structure formation of a refractory binder of liquid glass, ferrochrome slag and dispersed chamotte has been studied. It has been found that there is a close relationship between the density of liquid glass used and sharp expansion of binder at the temperature of 500–600 °C: the lower the density, the lower the expansion of the material. To find the reason for this deformation of a binder, the specimens of dried out liquid glass (sodium hydro silicates) heating tests (Fig 1) and the specimens of dried out mixtures of liquid glass and some inert refractory materials (Table 2) dilatometric tests (Fig 2) have also been made. This investigation showed that sodium hydro silicates films bloated during heating.

In order to determine structural changes under high temperature, X-rays investigation of refractory binder was made (Fig 5). This investigation showed that the reaction at the solid phase starts at the temperature over 600 °C and had no effect on the deformation of binder at 500–600 °C.

It has been shown that the deformations occurring at 500–600 °C are caused by bloating of sodium hydro silicates (non-reacted liquid glass during hardening) films of the binder.

.....
Valentin ANTONOVIČ. Doctor, Senior Researcher. Refractory Concrete Laboratory. Institute Termoizoliacija, Linkmenų g. 28, LT-2600 Vilnius, Lithuania. E-mail: futer@centras.lt

Doctor (technological sciences, 1999). Co-author of 19 publications. Research interests: refractory concretes and their technologies.

.....
Stasys GOBERIS. Doctor. Head of Refractory Concrete Laboratory. Institute Termoizoliacija, Linkmenų g. 28, LT-2600 Vilnius, Lithuania. E-mail: futer@centras.lt

Doctor (1966). Author of 222 papers, 23 inventions. Research interests: refractory materials, their application in furnaces.