МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

СУВОРОВ ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ НА СТРУКТУРНЫЕ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, Д. В. Кузнецов

Москва 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ 5
ВВЕДЕНИЕ 6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 11
1.1 Огнеупорные вяжущие 11
1.1.1 Фазовый состав алюминатно-кальциевых цементов 12
1.1.2 Гидратация алюминатно-кальциевых цементов 13
1.1.3 Прочность алюминатно-кальциевого цемента 18
1.2 Свойства огнеупорных бетонов в зависимости от структурных характеристик 20
1.3 Влияние наноразмерных добавок на структуру и свойства огнеупоров 25
1.3.1 Обоснование применения наноразмерных добавок 25
1.3.2 Наноразмерный диоксид кремния 28
1.3.3 Оксид графена 36
1.3.4 Способы введения наноразмерных добавок 41
1.4 Заключение по литературному обзору 43
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 45
2.1 Методы введения наноразмерных добавок 45
2.1.1 Вихревая электромагнитная гомогенизация 45
2.1.2 Ультразвуковая гомогенизация 46
2.1.3 Верхнеприводный смеситель 47
2.2 Методика получения образцов цементного камня и огнеупорного бетона 47
2.3 Методы исследования 49
2.3.1 Рентгенофазовый анализ 49
2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия 49
2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия 50
2.3.4 Атомно-силовая микроскопия 51
2.3.5 Рамановская спектроскопия 51
2.3.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 52
2.3.7 Метод термического анализа 52
2.3.8 Анализ удельной поверхности методом БЭТ 52
2.3.9 Метод лазерной дифракции 53
2.4 Методы испытаний цементного камня и огнеупорного бетона 55
2.4.1 Определение плотности и пористости 55
2.4.2 Метод испытания предела прочности при сжатии 57

2.4.3 Неразрушающий метод анализа физико-механических характеристик 57
2.4.4 Термическая стойкость 58
2.4.5 Шлакоустойчивость 59
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И ОГНЕУПОРНОГО БЕТОНА 60
3.1 Характеризация исходных материалов 60
3.1.1 Алюминатно-кальциевый цемент 60
3.1.2 Диоксид кремния 63
3.2 Исследование влияния режимов ВЭГ и способов введения на распределение SiO_2 в объёме АКЦ 65
3.3 Физико-механические свойства цементного камня в зависимости от концентрации SiO_2 69
3.4 Влияние наноразмерного диоксида кремния на процесс гидратации АКЦ 72
3.4.1 Кинетика набора прочности, эволюция фазового состава и микроструктуры в процессе гидратации 72
3.4.2 Термический анализ 78
3.4.3 Механизм гидратации АКЦ в присутствии наноразмерного SiO_2 82
3.5 Влияние наноразмерного диоксида кремния на свойства огнеупорного бетона 83
3.5.1 Физико-механические характеристики 83
3.5.2 Исследование термической стойкости и шлакоустойчивости 87
3.6 Выводы по третьей главе 91
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ 93
4.1 Характеризация оксида графена 93
4.2 Фазовый состав, микроструктура и физико-механические свойства цементного камня в зависимости от концентрации GO 97
4.3 Влияние оксида графена на процесс гидратации АКЦ 100
4.3.1 Кинетика набора прочности, эволюция фазового состава и микроструктуры в процессе гидратации 100
4.3.2 Термический анализ 106
4.3.3 Механизм гидратации АКЦ в присутствии оксида графена 111
4.4 Выводы по четвёртой главе 112
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ДОБАВКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ 114
5.1 Опорные блоки телег нагревательной печи ЛПЦ-3 115
5.2 Фурмы продувки УПК 119
6.3 Выводы по пятой главе 121
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ 122

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 125
ПРИЛОЖЕНИЕ А 141
ПРИЛОЖЕНИЕ Б 145
ПРИЛОЖЕНИЕ В 146
ПРИЛОЖЕНИЕ Г 147
ПРИЛОЖЕНИЕ Д 148

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

АКЦ – алюминатно-кальциевый цемент;

АКЦ ВЭГ – АКЦ, обработанный в вихревом электромагнитном гомогенизаторе;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

БО – базовый огнеупор;

БЭТ – метод Браунауэра, Эммета и Теллера;

В/Ц – соотношение воды и цемента;

ВЭГ – вихревая электромагнитная гомогенизация, вихревой электромагнитный гомогенизатор;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ЛПЦ – листопрокатный цех;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТГА – термогравиметрический анализ;

УПК – установка печь-ковш;

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия;

0,4S – 2S – образцы с массовой долей наноразмерного SiO_2 от 0,4 до 2 масс. %;

0,025G – 0,1G – образцы с массовой долей оксида графена от 0,025 до 0,1 масс. %;

CA – моноалюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$;

CA2 – диалюминат кальция $CaO \cdot 2Al_2O_3$;

CAH10 – метастабильная гидратированная фаза $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$;

C2AH8 – метастабильная гидратированная фаза $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$;

C3AH6 – стабильная гидратированная фаза $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$;

AH3 – стабильная гидратированная фаза $Al(OH)_3$;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

На сегодняшний день металлургическая отрасль является главным потребителем огнеупорных материалов, при этом достаточно востребованными являются огнеупоры, в состав которых входит алюминатно-кальциевое связующее, характеризующееся высокой скоростью твердения, высокой ранней прочностью и износостойкостью, огнеупорностью и стойкостью к воздействию различных агрессивных сред. Однако, в отличие от портландцемента, в процессе гидратации алюминатно-кальциевого цемента (АКЦ) происходит ряд фазовых превращений, приводящих к увеличению пористости изделия и, как следствие, снижению его эксплуатационных характеристик, таких как прочность, термическая стойкость и шлакоустойчивость. Из-за высокой чувствительности микроструктуры и химического состава данного гидравлического вяжущего к продолжительности гидратации и температуре окружающей среды увеличиваются удельный расход огнеупоров, используемых в металлургических тепловых агрегатах, и, следовательно, материальные затраты на тонну производимой продукции. В связи с этим, разработка подходов, позволяющих повысить качество выпускаемой продукции за счёт снижения пористости и повышения важнейших для огнеупоров эксплуатационных характеристик, является актуальной научно-технической задачей, решение которой будет способствовать увеличению срока службы огнеупорных изделий и повышению рентабельности производства.

Модифицирование алюминатно-кальциевого цемента посредством введения наноразмерных добавок, включая диоксид кремния, оксид графена, оксид алюминия и т.д., в малых количествах (1 масс. % и менее) является одним из наиболее перспективных направлений с точки зрения применения в промышленности. Данный подход уже зарекомендовал себя в различных отраслях: от текстильного до машиностроительного производства. Например, в случае портландцемента добавление диоксида кремния и оксида графена способствовало улучшению структурных и эксплуатационных характеристик конечных изделий. Однако механизмы влияния данных модифицирующих добавок на структуру и свойства цементного камня и огнеупорных бетонов на основе АКЦ по-прежнему остаются малоизученными.

Для достижения высоких физико-механических свойств необходимо обеспечить достаточно равномерное распределение наноразмерных модифицирующих добавок в объёме цементной пасты, что является непростой задачей из-за склонности наночастиц образовывать агломераты ввиду высокой удельной поверхности. В настоящее время для введения наноразмерных частиц в состав связующего зачастую применяют совместный помол в шаровых мельницах или суспензии совместно с ультразвуковым воздействием, однако данные подходы не

позволяют достичь должного результата ввиду различных причин, к которым можно отнести длительность обработки, агломерирование, сегментацию с последующим расслоением и др. В качестве альтернативы может быть рассмотрен метод вихревой электромагнитной гомогенизации, который за короткий промежуток времени обеспечивает высокоэффективное смешивание и способствует механическому активированию поверхности обрабатываемого материала благодаря быстрому и интенсивному вращению ферромагнитных стержней в бегущем магнитном поле.

Актуальность работы подтверждается её выполнением в рамках следующих проектов:

– договор № 9000086479 «Проведение опытно-промышленной апробации технологии наномодифицирования в производственных условиях сервисного огнеупорного производства ПАО «Северсталь»;

– договор № 309НВ/9000104403 «Разработка, создание и апробация опытной системы автоматического дозирования компонентов и выгрузки продукции экспериментальной технологической линии наномодифицирования неформованных огнеупорных масс».

Целью работы является получение модифицированных наноразмерными добавками (SiO_2 и GO) цементного камня и неформованных огнеупорных бетонов на основе алюминатно-кальциевого цемента с использованием метода вихревой электромагнитной гомогенизации, а также комплексное исследование их структурных, физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– изучить влияние продолжительности обработки в ВЭГ на структурные характеристики алюминатно-кальциевого цемента и смеси алюминатно-кальциевого цемента с наноразмерным диоксидом кремния;

– исследовать влияние способа введения наноразмерных добавок на структурные и физико-механические характеристики алюминатно-кальциевого цемента;

– изучить зависимость микроструктуры, фазового состава, а также физико-механических характеристик цементных камней от массового содержания модифицирующей добавки;

– исследовать кинетику набора прочности, эволюцию микроструктуры и фазового состава алюминатно-кальциевого цемента, модифицированного SiO_2 и GO, в процессе гидратации;

– изучить механизм гидратации алюминатно-кальциевого цемента в присутствии диоксида кремния и оксида графена;

– исследовать влияние наноразмерного SiO_2 на физико-механические свойства, а также термическую стойкость и шлакоустойчивость огнеупорных бетонов для опорных блоков нагревательных телег ЛПЦ и фурм продувки аргоном УПК;

– оценить возможность применения модифицирующей добавки диоксида кремния в промышленном производстве огнеупорных изделий.

Научная новизна:

1. Показано, что с увеличением массовой доли SiO_2 за счёт уплотнения структуры, обусловленного образованием в процессе гидратации плотного гелеобразного слоя гидратов, физико-механические и эксплуатационные характеристики цементного камня и огнеупорных бетонов возрастают, достигая максимальных значений при 1 масс. %. Последующее увеличение массовой доли SiO_2 до 1,2 и 2 масс. %, напротив, приводит к их снижению.

2. Предложен механизм гидратации алюминатно-кальциевого цемента в присутствии оптимального количества (1 масс. %) наноразмерного диоксида кремния, заключающийся в том, что наночастицы диоксида кремния, высвобождая захваченную воду, действуют как центры зародышеобразования и роста гидратов, это приводит к ускорению гидратации и повышению её степени. Наночастицы ограничивают рост кристаллогидратов и замедляют превращение метастабильных фаз в стабильные, в результате в процессе гидратации формируется плотный гелеобразный слой, приводящий к существенному уменьшению размера пор и их количества.

3. Предложен механизм гидратации алюминатно-кальциевого цемента, содержащего нанолисты оксида графена, который заключается в адсорбции положительно заряженных ионов Ca^{2+} на поверхности отрицательно заряженных нанолистов оксида графена и непрерывной реакции с ионами $Al(OH)^{4-}$ и водой, приводящей к нуклеации и росту гидратов непосредственно на поверхности GO. Ввиду большой удельной поверхности GO количество центров кристаллизации в цементном композите значительно возрастает, что приводит к существенному ускорению гидратации. За счёт взаимодействия Ca^{2+} с –COOH образуются прочные межфазные связи, способствующие «сшиванию» нанолистов между собой, частицами цемента и другими продуктами гидратации. Сформировавшиеся пластинчатые структуры, покрытые плотным слоем гидратов, заполняют пустоты и перекрывают поры. В результате структура цементного камня уплотняется.

Практическая значимость полученных результатов:

1. Определен оптимальный режим обработки алюминатно-кальциевого цемента с добавкой наноразмерного SiO_2, который способствует уменьшению среднего размера частиц в 2 раза и увеличению удельной поверхности в 3 раза в сравнении с исходным АКЦ, а также позволяет достичь равномерного распределения SiO_2 в объёме АКЦ.

2. Найдены оптимальные концентрации SiO_2 (1 масс. %) и GO (0,05 масс. %), способствующие уплотнению, а также повышению прочности цементного камня с ~ 55 МПа до 74 и 70 МПа соответственно.

3. Разработан способ уплотнения огнеупорных бетонов, позволяющий повысить прочность на 25 – 30 %, увеличить термическую стойкость на 24 %, а также уменьшить глубину проникновения расплава. В Депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрирован секрет производства (ноу-хау) № 18-217-2024 ОИС от 28.10.2024 г «Способ уплотнения огнеупорных изделий путем введения в состав наноразмерного диоксида кремния».

4. Разработан способ, позволяющий получить композиционный материал на основе алюминатно-кальциевого цемента, упрочненный нанолистами оксида графена, с пределом прочности при сжатии не менее 65 МПа, плотностью 2,75 – 2,83 г/см^3 и пористостью 25 – 26 %. В Депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрирован ноу-хау № 17-217-2024 ОИС от 28.10.2024 г «Способ получения композиционного материала на основе алюминатно-кальциевого цемента, упрочненного оксидом графена»

5. В условиях огнеупорного производства ПАО «Северсталь» при участии лаборатории центра «Промсервис» проведена опытно-промышленная апробации огнеупорных изделий (блоки телег нагревательной печи ЛПЦ-3: 125 шт, фурмы верхней продувки аргоном установки печь-ковш (фурмы УПК): 100 шт, полученных с использованием 3 тонн алюминатно-кальциевого цемента и 1 масс. % добавки наноразмерного диоксида кремния. Испытания показали повышение эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий на 22 % для блоков ЛПЦ и на 30 % для фурм УПК.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного аналитического и исследовательского оборудования и аттестованных методик, существенным количеством экспериментальных данных и их публикацией в научных журналах, а также протоколами испытаний от сертифицированных испытательных и аналитических лабораторий.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на следующих всероссийских и международных научных мероприятиях и конференциях:

Всероссийская конференция «Нанотехнологии в современных материалах технологического и биомедицинского назначения» (19 – 21 сентября 2021 г, г. Севастополь), XVI Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (16 – 17 мая 2019 г, г. Москва), IV Международная научно-техническая конференция «Научно-технический прогресс в черной металлургии 2019» (18 – 20 сентября 2019 г, г. Череповец), Международная научно-практическая онлайн-конференция «Современные тенденции в области применения наноматериалов и нанотехнологий при производстве огнеупорных материалов» (17 июня 2020 г), XVIII Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (20 – 21 мая 2021 г, г. Москва), 4th International Postgraduates Seminar on Refractories (12 – 13 мая 2021 г, г. Ухань,

Япония), XIX Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (19 – 20 мая 2022 г, г. Москва).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния способа введения и массового содержания наноразмерных добавок на структуру, физико-механические и эксплуатационные характеристики изделий на основе алюминатно-кальциевого цемента.

2. Результаты исследования кинетики набора прочности и процесса гидратации алюминатно-кальциевого цемента, включая эволюцию микроструктуры и фазового состава, в присутствии модифицирующих наноразмерных добавок.

3. Предложенные механизмы гидратации алюминатно-кальциевого цемента с оптимальным количеством модифицирующих добавок SiO_2 и GO.

4. Результаты исследования физико-механических свойств, термической стойкости и шлакоустойчивости модифицированных наноразмерным диоксидом кремния огнеупорных бетонов для опорных блоков нагревательных телег ЛПЦ и фурм продувки аргоном УПК.

Публикации

По материалам диссертации имеется 18 публикаций, в том числе 9 статей в журналах из перечня ВАК, входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 6 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, 2 Ноу-хау и 1 программа ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников и 5 приложений. Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 29 таблиц, 80 рисунков, 14 формул. Список использованной литературы содержит 215 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Огнеупорные вяжущие

Вяжущие материалы на основе алюминатов кальция были разработаны в конце 19-го начале 20-го столетия. С восьмидесятых годов начали расширяться области применения алюминат-кальциевых вяжущих, в том числе в производстве огнеупорных материалов. Алюминатно-кальциевые цементы (АКЦ) зачастую используют в производстве огнеупорных материалов, поскольку они являются термически более стабильными в сравнении, например, с портландцементом и способны выдерживать длительные периоды воздействия высоких температур. Бетоны, где вяжущим является портландцемент, не работают при высоких температурах эксплуатации, что обусловлено образованием свободной извести, которая претерпевает процессы разложения и теряет вяжущие свойства, что вполне закономерно сказывается на структурных и механических характеристиках материала.

Наиболее наглядно отличие в составах портландцемента и алюминатно-кальциевых цементов продемонстрировано на фазовой диаграмме системы CaO-Al_2O_3-SiO_2 (рисунок 1.1) [1]. Как видно, для АКЦ характерно довольно большое распределение по составам, которое гораздо шире чем у портландцементов. В глинозёмистых и высокоглиноземистых АКЦ содержание оксида алюминия находится в разных пределах, от 35 до 55 масс. % и более 70 масс. % соответственно. Поэтому высокоглиноземистые алюминатно-кальциевые цементы зачастую классифицируют как жаростойкие вяжущие с высокими огнеупорностью и температурой эксплуатации [2]. Насыпная плотность данных вяжущих зависит от упаковки, но обычно составляет около 1000 – 1500 кг/м^3, повышаясь до 1900 кг/м^3 при уплотнении. Стандартные марки алюминатно-кальциевого цемента, представленные на рынке, имеют удельную площадь поверхности (по Блейну) около 250 – 400 м^2/кг с типичным остатком на сите размером 100 мкм порядка 5 %. Огнеупорные цементы с высоким содержанием Al_2O_3, могут иметь величину удельной поверхности выше 750 м^2/кг.

Бетоны, в состав которых входит алюминатно-кальциевое вяжущее, имеют ряд ключевых свойств, позволяющих их использовать при производстве огнеупорных изделий:

– высокая скорость твердения;

– устойчивость к воздействию высоких температур, а также к резким перепадам температур при работе металлургических агрегатов;

– устойчивость к химическому воздействию (шлакоустойчивость);

– высокая ударная прочность и низкая истираемость.

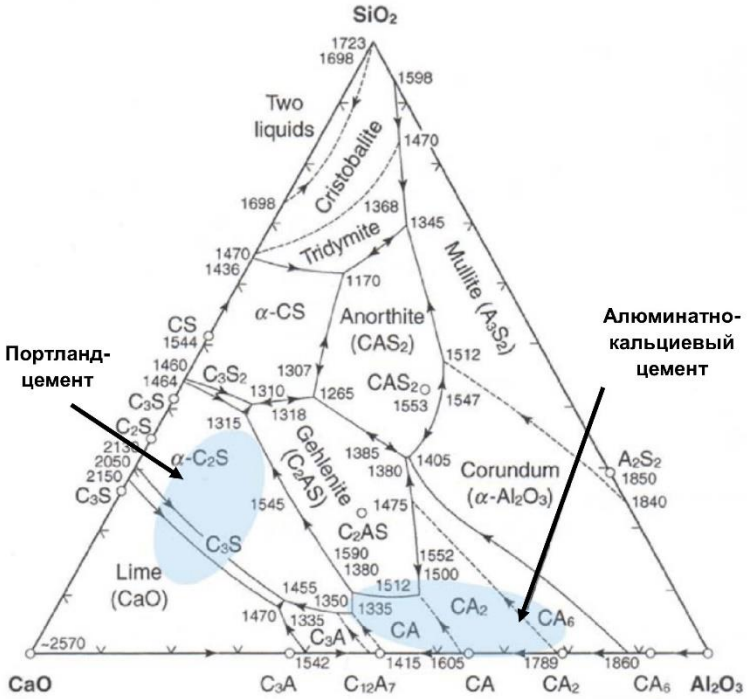


Рисунок 1.1 – Разница в составах алюминатного цемента и портландцемента в системе CaO-SiO_2-Al_2O_3 [1]

1.1.1 Фазовый состав алюминатно-кальциевых цементов

На рисунке 1.2 представлена фазовая диаграмма CaO-Al_2O_3, которая является основной для алюминатно-кальциевых цементов [3]. В АКЦ с высоким содержанием глинозема преобладающими фазами являются моноалюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA) и диалюминат кальция $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA2). С точки зрения скорости твердения наиболее активной фазой является моноалюминат кальция CA, который обеспечивает гидратированную связь в цементном камне. Увеличение доли оксида алюминия приводит к снижению реакционной способности, за счёт этого CA2 реагирует с гораздо меньшей скоростью в сравнении с CA, поэтому высокое содержание фазы CA является более предпочтительным. Также в составе АКЦ могут присутствовать свободные оксиды кальция и α-Al_2O_3 [4], некоторые нежелательные фазы, к примеру, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (C12A7), $3CaO \cdot Al_2O_3$, негидравлические гексаалюминат кальция $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (CA6) и различные примесные фазы ($CaO \cdot Fe_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $CaO \cdot TiO_2$ и др.). Присутствие фаз C12A7 и $3CaO \cdot Al_2O_3$, содержащих большое количество извести, способствует крайне быстрому отверждению цемента.

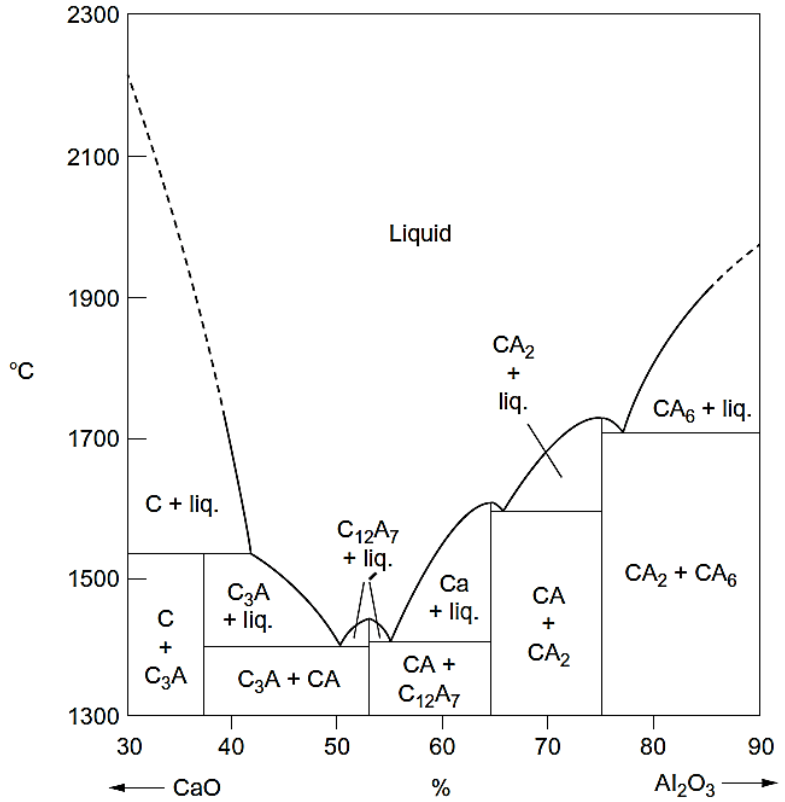


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма системы $CaO\text{-}Al_2O_3$ [3]

1.1.2 Гидратация алюминатно-кальциевых цементов

В целом процессы гидратации АКЦ и портландцемента схожи, поскольку в их основе лежит замещение безводного цемента и воды гидратными фазами, которые имеют больший объем и заполняют промежутки между зернами цемента. Однако продукты гидратации алюминатно-кальциевого цемента химически сильно отличаются от продуктов силикатно-кальциевых фаз, содержащихся в портландцементах. Процесс гидратации АКЦ можно разделить на три основные стадии: (1) растворение, (2) гидратация, (3) осаждение. При взаимодействии АКЦ с водой ионы кальция Ca^{2+} и алюмината $Al(OH)_4^-$ растворяются в воде до тех пор, пока не будет достигнут предел насыщения, образуя при этом несколько различных гидратов – $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}10H_2O$ (CAH10), $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O$ (C2AH8), $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O$ (C3AH6) и $Al(OH)_3$ (AH3), затем образовавшиеся гидраты осаждаются, что приводит к повышению механических свойств. Следует отметить, что на процесс гидратации существенное влияние оказывает температура, поскольку в зависимости от неё степень гидратации безводных фаз меняется. При этом существует различие в химических реакциях в процессе гидратации CA и CA2, которое наглядно продемонстрировано на рисунке 1.3, это обусловлено различным количеством взаимодействующих с водой ионов кальция Ca^{2+} и алюмината $Al(OH)_4^-$ [5].

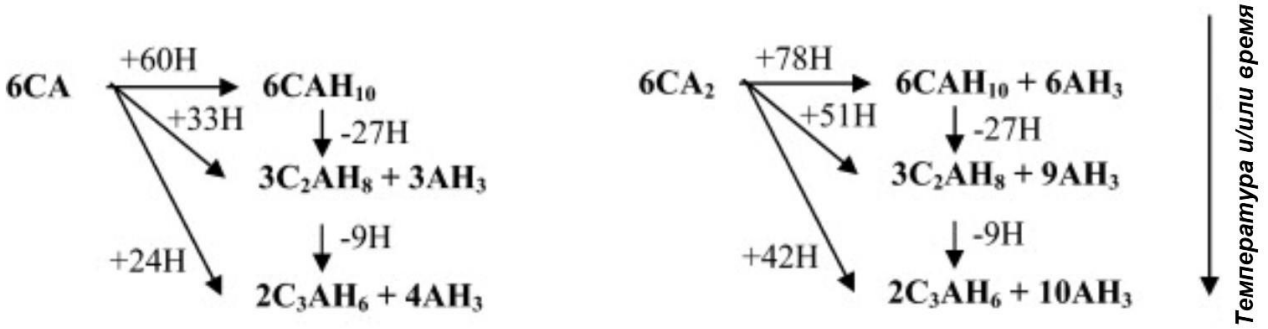


Рисунок 1.3 – Химические реакции, протекающие в процессе гидратации СА (слева) и СА2 (справа) [5]

Вне зависимости от температуры во время гидратации СА образуются две стабильные фазы С3АН6 и АН3 в соответствии с уравнением реакции (1.1):

$$3CA + 12H \Rightarrow C3AH6 + 2AH3 \quad (1.1)$$

Кристаллическая структура С3АН6 кубическая, поэтому данная фаза обычно имеет морфологию компактных равноосных кристаллов (рисунок 1.4), в то время как АН3 часто плохо кристаллизуется и осаждается в бесформенных массах [6]. Кристаллы, продемонстрированные на рисунке 1.4, образовались при высоком соотношении воды и цемента, что обуславливает их размер, в обычных же пастах во время конверсии формируются кристаллы размером менее микрона.

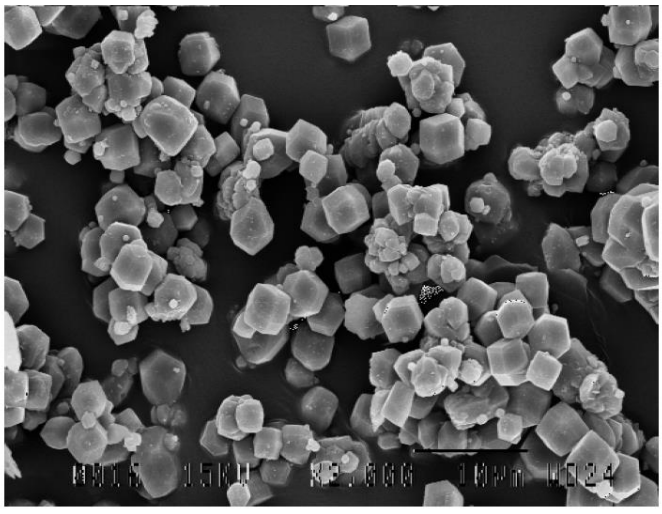


Рисунок 1.4 – Микрофотография кристаллов С3АН6 [6]

Поскольку С3АН6 и АН3 являются стабильными, другие фазы, которые могут образоваться изначально, со временем трансформируются или преобразуются в них. Примерно до 65 °С образование зародышей С3АН6 происходит очень медленно, в температурном

интервале от 20 до 35 °C первым образующимся гидратом обычно является CAH10 (реакция 1.2), в то время как C2AH8 и AH3 доминируют между 35 и 65°C [7], [8] (реакции 1.3 и 1.4).

$$CA + 10H \rightarrow CAH10 \quad (1.2)$$

$$2CA + 11H \rightarrow C2AH8 + AH3 \quad (1.3)$$

$$3CA + 12H \rightarrow C3AH6 + 2AH3 \quad (1.4)$$

Последующими реакциями превращения метастабильных фаз в стабильные являются реакции (1.5) и (1.6):

$$2CAH10 \rightarrow C2AH8 + AH3 + 9H \quad (1.5)$$

$$3C2AH8 \rightarrow 2C3AH6 + AH3 + 9H \quad (1.6)$$

Следует отметить, что реакции (1.2) – (1.6) протекают через раствор, то есть реагирующие фазы растворяются, а фазы продукта осаждаются из раствора. Хотя термодинамически CAH10 может непосредственно превращаться в C3AH6, C2AH8 обычно образуется в качестве промежуточной фазы из-за легкости образования зародышей, с появлением стабильных фаз и даже при условии падения температуры они продолжают образовываться.

Наиболее простым аналитическим методом определения типа присутствующих гидратов является дифференциальный термический анализ. Метастабильные фазы имеют пики разложения в диапазоне температур 100 – 200 °C, в то время как стабильные фазы разлагаются в диапазоне 250 – 350 °C [9]. Результаты такого анализа представлены на рисунке 1.5. Как CAH10, так и C2AH8 имеют низкую плотность и быстро заполняют пространство. Метастабильные фазы CAH10 и C2AH8 преобразуются в стабильные фазы C3AH6 и AH3 (аморфную), которые имеют более высокую плотность. Данное превращение обеспечивает быстрое увеличение прочности алюминатно-кальциевого цемента [9], [10]. Таким образом, когда происходит превращение метастабильных гидратов в стабильные, (1) уменьшается объём твердого вещества и, следовательно, увеличивается пористость и снижается прочность при эквивалентной степени гидратации; (2) выделяется вода, которая доступна для гидратации любых оставшихся безводных фаз, что приводит к образованию большего количества гидратов, заполняющих пространство. Этот процесс приводит к повышению прочности и зависит от соотношения воды и вяжущего. Когда соотношение воды и цемента (В/Ц) поддерживается низким (менее 0,4), воды и свободного пространства недостаточно для того, чтобы весь цемент вступал в реакцию с образованием метастабильных гидратов. В этом случае вода, выделяющаяся в результате конверсии, может вступать в реакцию с цементом с образованием большого количества гидратов. На этом этапе

происходит снижение пористости и, как следствие, уменьшение объема твердого вещества, таким образом, после преобразования получаются плотные микроструктуры с низкой пористостью (рисунок 1.6) и более высокой прочностью [11]. Хотя отношение воды к цементу является основным параметром, определяющим свойства всех бетонов, это влияние на микроструктуру до и после конверсии подчеркивает его особую важность для бетонов на основе алюминатно-кальциевых цементов.

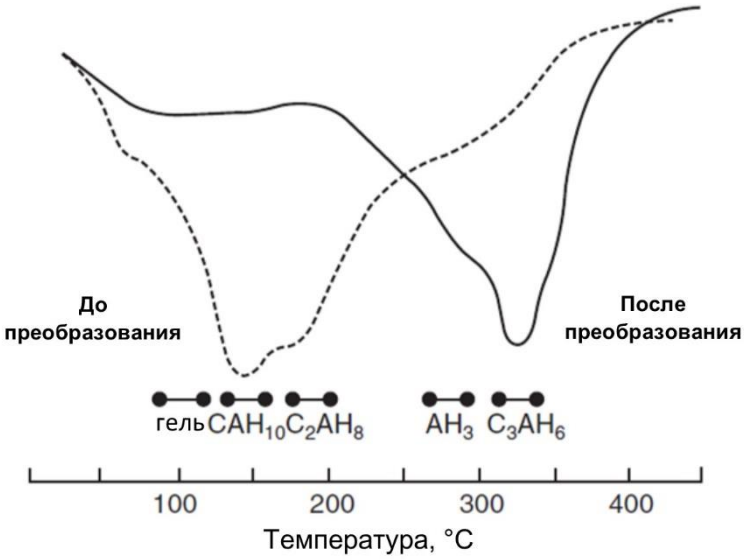


Рисунок 1.5 – Образование различных гидратированных фаз при повышении температуры [6]

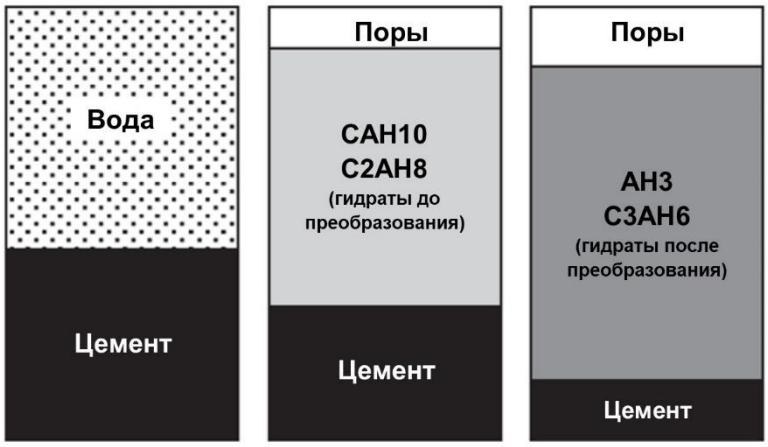


Рисунок 1.6 – Схема гидратации АКЦ бетонов с оптимальным соотношением воды и цемента [11]

Таким образом, при гидратации в условиях нормальных температур, образуется плотная микроструктура, которая сохраняет свою плотность при дальнейшей гидратации непрореагировавшего цемента [12]. На рисунке 1.7 представлена иллюстрация процесса гидратации алюминатно-кальциевого цемента и портландцемента. Во время гидратации происходит довольно быстрая реакция. Например, в портландцементе основной продукт

гидратации осаждается вокруг гидратирующих цементных зерен, поэтому после первых нескольких часов скорость реакции постепенно снижается. В глиноземистых цементах, напротив, продукты гидратации осаждаются по всему пространству. Скорость реакции снижается из-за израсходования одного из реагентов (воды или цемента) или из-за нехватки места для осаждения гидратов. Такая схема реакции приводит к быстрому затвердеванию бетона, позволяющему достичь прочности более 20 МПа за 6 часов и более 40 МПа за 24 часа.

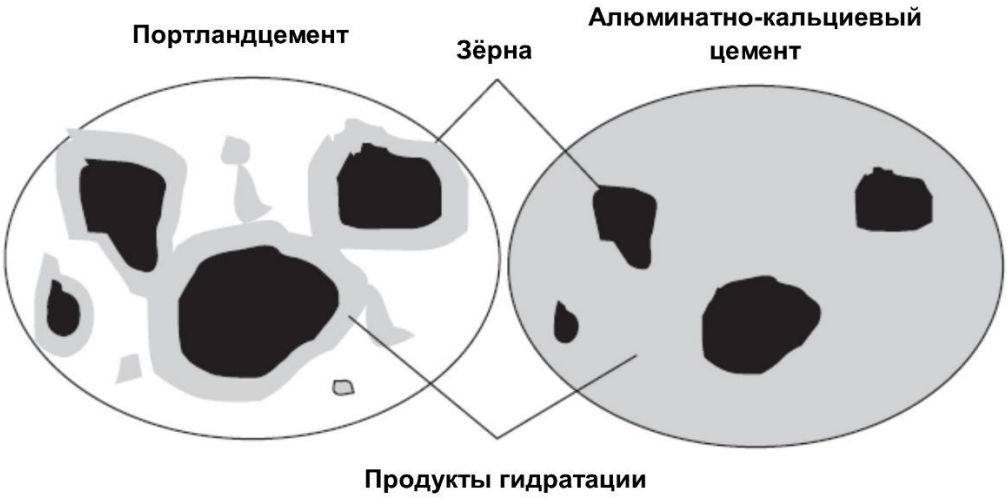


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение осаждения продуктов гидратации для гидратации портландцемента и алюминатно-кальциевого цемента [6]

Другим следствием быстрой реакции является то, что теплота гидратации выделяется в течение относительно короткого времени. Поскольку тепловыделение происходит быстрее по сравнению со скоростью рассеивания тепла, самонагрев может быть значительным в секциях размером более 100 мм, максимальная температура достигает 50 – 80 °C и выше [9]. Такие эффекты самонагрева очень важны для повышения прочности алюминатно-кальциевого бетона.

Несмотря на повышения температуры, данные бетоны, по-видимому, не слишком подвержены термическому растрескиванию. Это может быть связано с тем, что ползучесть облегчается реакцией превращения и ослабляет термически индуцированные деформации. Однако из-за быстрого повышения температуры возникает необходимость поддержания бетона во влажном состоянии с целью предотвращения высыхания и обезвоживания поверхности. Для больших секций, как правило, рекомендовано удалить опалубку как можно раньше (около 6 часов) и опрыскать поверхность водой [13]. Одним из преимуществ такого самонагревания является то, что бетонирование можно продолжать в периоды очень холодной погоды и даже при минусовых температурах, при условии, что бетону не дают замерзнуть до начала гидратации.

1.1.3 Прочность алюминатно-кальциевого цемента

На прочностные характеристики бетонов на основе алюминатно-кальциевого цемента оказывают влияние различные факторы, в том числе размерные характеристики исходных материалов и пористость бетона, которая, в свою очередь, зависит от соотношения вода/цемент (В/Ц).

Как правило, в процессе гидратации крупные частицы цемента с размерами от 10 до 500 мкм не реагируют полностью с водой. Непрореагировавший цемент препятствует развитию механической прочности [14]. Дело в том, что в глиноземистом цементе основной гидравлической фазой является монокальциевый алюминат (CA), который ответственен за раннее развитие прочности. Согласно исследованиям [15] – [17], при 23 °C гидратация CA является основной реакцией в алюминатно-кальциевом цементе, которая затем сопровождается гидратацией CA2. Учёные считают, что при достижении гидратным слоем определённой толщины растворение CA существенно снижается. Исходя из этого логично заключить, что более мелкие частицы будут полностью растворены, в то время как на поверхности крупных частиц сформируется плотный слой, состоящий из гидратированных фаз и препятствующий протеканию реакции. В связи с этим, уменьшение размера частиц может являться эффективным и простым подходом, позволяющим достичь требуемых значений прочности за счёт ускорения процесса гидратации.

В работе [18] было показано, что степень гидратации CA действительно зависит от размера частиц. Частицы со средним размером порядка 50 мкм характеризовались низкой скоростью гидратации, лишь 34 отн. % CA было растворено за 22 ч. Уменьшение размера частиц до 4 мкм способствовало ускорению гидратации и растворению 62 отн.% CA, что практически в два раза превышает степень растворения в образцах с частицами размером 50 мкм. Авторы связывают это с формированием на поверхности CA плотного гидратированного слоя, состоящего из продуктов гидратации C2AHx и AHx. Согласно теоретическим расчётам, сформировавшийся на поверхности частиц ободок имеет одинаковую толщину 1,3 мкм для частиц CA различного размера. Исходя из этого, авторами был сделан вывод, что частицы со средним размером менее 2,6 мкм могут быть полностью растворены в процессе гидратации. В случае частиц размером более 2,6 мкм степень растворения зависит от размера частиц до гидратации, т.е. для частиц большего размера количество негидратированного CA по истечении 22 ч будет выше в сравнении с более мелкими частицами.

В исследовании [19] продемонстрировано влияние размера частиц АКЦ на свойства огнеупорного бетона. Измельчение частиц вяжущего АКЦ осуществляли в роторной мельнице в течение 2 ч при скорости вращения 48 об/мин. Огнеупорные бетоны с высоким содержанием

глинозема набирали прочность при комнатной температуре в течение 24 ч, а также сушили в течение 24 ч при 110 °С, затем подвергали обжигу при 1450 °С и времени выдержки 3 ч. Обработка АКЦ в роторной мельнице способствовала уменьшению максимального размера частиц с 65 до 10 мкм, среднего – с 12,4 до 1,4 мкм, при этом также была увеличена доля частиц размером до 3 мкм с 16 % до 94 %. Столь существенное изменение размерных характеристик оказало положительное влияние на прочность и стойкость огнеупорного бетона к термическому удару. Прочность образцов, содержащих 5 масс. % измельчённого АКЦ, была существенно выше в сравнении с образцами с аналогичным количеством неизмельчённого АКЦ. Подобная закономерность наблюдалась при исследовании стойкости к термическому удару. Авторы связывают это с размером и распределением гексаалюминат кальция (CA6), образовавшегося в процессе высокотемпературной обработки. Уменьшение размера частиц АКЦ способствовало формированию CA6 меньшего размера и его более равномерному распределению. Это привело к образованию большего количества микротрещин с сопоставимым с CA6 размером и, как следствие, подавлению распространения трещин в материале, за счёт чего удалось достичь более высокой стойкости к термическому удару. Кроме того, равномерно распределение CA6 меньшего размера способствовало повышению объёмной стабильности огнеупорного бетона при 1450 °С за счёт снижения локального объёмного расширения.

Как было сказано ранее, на пористость изделий и, следовательно, прочность также влияет соотношение В/Ц. На рисунке 1.8 представлена зависимость прочности бетона от времени и соотношения В/Ц [20]. Согласно модели (кривые А и Б), описывающей взаимосвязь между прочностными характеристиками алюминатных цементов и конверсией, прочность изделий довольно быстро возрастает, достигая своего максимального значения, а затем снижается. В действительности из-за существенных эффектов самонагрева такое на практике встречается редко. Однако важно понимать, что даже в случае реализации такой эволюции прочности, её значение снижается до стабильного минимума в зависимости от соотношения В/Ц, не достигая нуля. В таких случаях начальные реакции гидратации во время схватывания и отверждения приводят к образованию микроструктуры метастабильных гидратов, которые объединяют большое количество воды и имеют относительно высокий удельный объем. Как было сказано ранее, они образуются по всему объему и, следовательно, создают микроструктуру с достаточно низкой пористостью. Следовательно, достичь высоких значений прочности можно даже при высоком соотношении В/Ц [20]. В случае многих огнеупорных бетонов размер изделий достаточен для образования стабильных гидратов во время начальной фазы гидратации, и, следовательно, нет регресса в прочности, которая будет непрерывно увеличиваться с увеличением времени гидратации (рисунок 1.8, кривые В и Г).

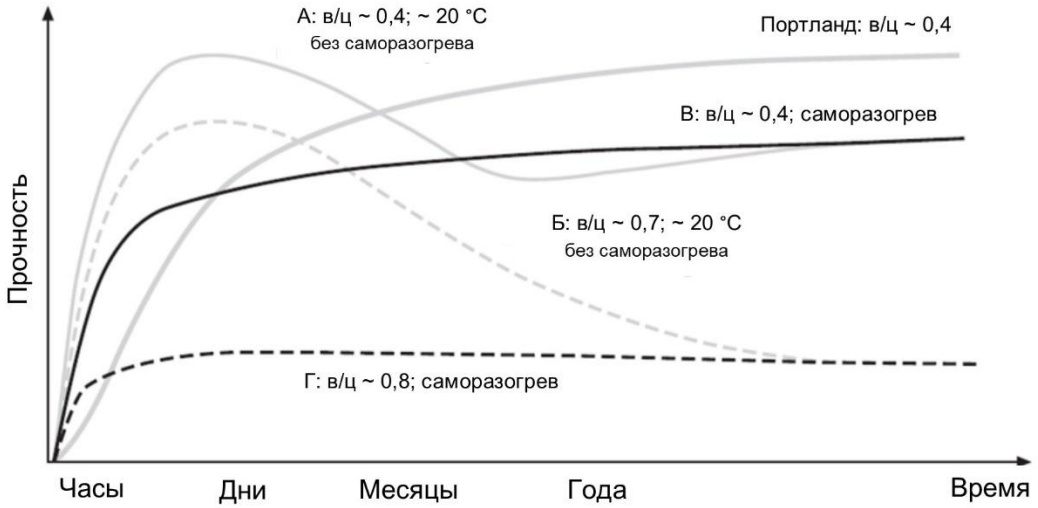


Рисунок 1.8 – Изменение прочностных характеристик в зависимости от времени и соотношения вода/цемент [20]

1.2 Свойства огнеупорных бетонов в зависимости от структурных характеристик

В каждом отдельном случае промышленная применимость того или иного огнеупорного материала оценивается исходя из комплекса физических и рабочих свойств, а также условий эксплуатации. К основным свойствам огнеупоров относятся огнеупорность, термическая стойкость и стойкость к химическому воздействию различных расплавленных сред, при этом не менее важную роль при выборе огнеупорного материала играют его структурные, физико-механические и термические характеристики.

Пористость является первым параметром, который необходимо учитывать при выборе огнеупорного материала для предполагаемого применения, поскольку она оказывает существенное влияние на различные эксплуатационные характеристики огнеупорных материалов, включая прочность, огнеупорность, шлакоустойчивость, стойкость к термическому удару и др. Стоит отметить, что на пористость огнеупорных изделий влияют многие факторы, начиная от сырья и заканчивая условиями обжига огнеупоров.

По типу проницаемости пористость имеет следующую классификацию, представленную на рисунке 1.9. Истинная пористость определяется как отношение объема всех пустот (как открытых, так и закрытых) к общему объему изделия, в то время как кажущаяся пористость представляет собой отношение объёма всех открытых пор к общему объему образца. В огнеупорной промышленности чаще всего фигурирует кажущаяся пористость, выраженная в процентах.

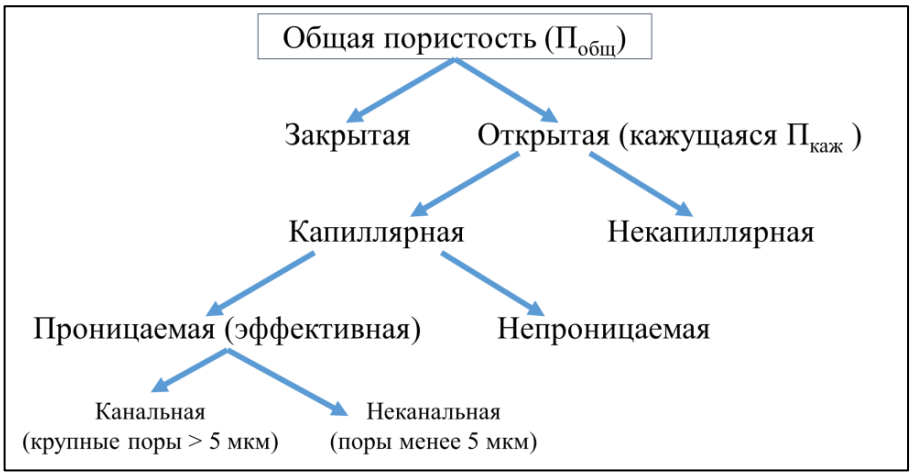
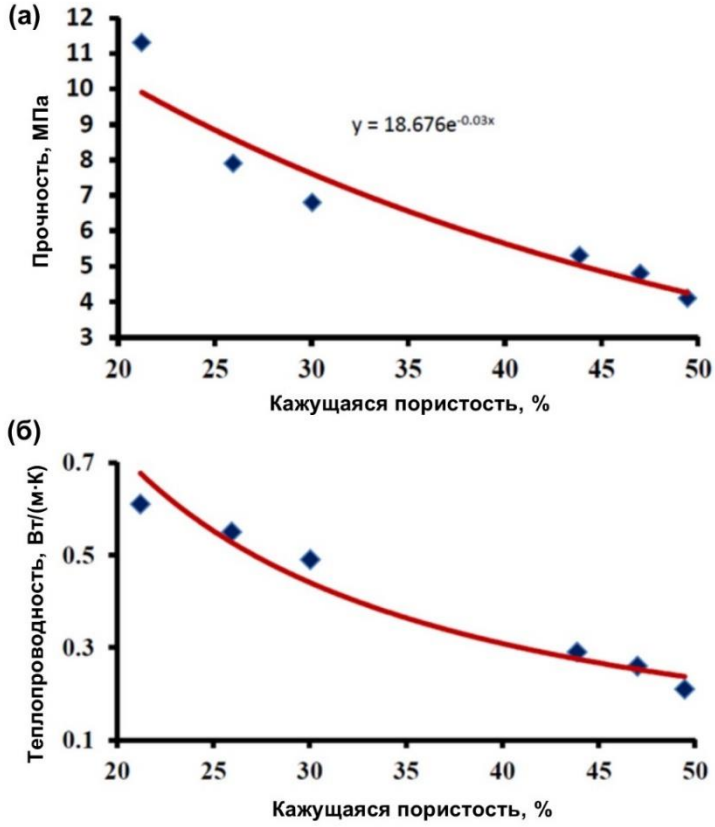


Рисунок 1.9 – Классификация пористости

Существует довольно большое количество исследований, посвящённых изучению влияния кажущейся пористости и размера пор на различные эксплуатационные характеристики огнеупорных изделий, включая прочность и шлакоустойчивость, характеризующую способность огнеупорного материала противостоять воздействию жидкого шлака и металла.

В исследовании [21] изучали влияние кажущейся пористости на прочность при изгибе и теплопроводность огнеупорных образцов. Как видно из рисунка 1.10 а, с увеличением пористости с 20 до 50 % предел прочности при изгибе, измеренный при комнатной температуре, уменьшается практически в три раза (с 11 до 4 МПа), при этом максимальное значение прочности 19 МПа вполне закономерно продемонстрировал практически беспористый образец. Поры уменьшают площадь поперечного сечения, через которое прикладывается нагрузка, а также они действуют как концентраторы напряжений. В случае теплопроводности наблюдалась аналогичная зависимость от объёмной доли пор в огнеупорном изделии (рисунок 1.10 б): с увеличением пористости теплопроводность снижается с 0,6 до 0,2 Вт/(м·К), что может быть объяснено низкой теплопроводностью газовой фазы, располагающейся в порах.

Другим важным фактором, влияющим на прочность огнеупоров, является распределение частиц по размерам [22], хотя в большинстве литературных источников ему не уделяют достаточного внимания. Распределение размеров частиц может быть рассчитано по формуле Андреасена (1.7) [23], зачастую более высокая прочность связана с более низким значением модуля распределения (q) [24]. Добавление частиц субмикронного размера или порядка нескольких микрон позволяет повысить плотность отливки, что приводит к лучшей обрабатываемости, снижению необходимого количества воды и, как следствие, уменьшению усадки и повышению прочности [25] – [27].



а – прочность при изгибе; б – теплопроводность

Рисунок 1.10 – Зависимость прочности при изгибе и теплопроводности от кажущейся пористости огнеупорных образцов [21]

Формула Андреасена [23]:

$$CPFT = 100\left(\frac{d}{D}\right)^{q}, \tag{1.7}$$

где CPFT – совокупный процент мельче, чем;

d – размер частиц;

D – наибольший размер частиц;

q – модуль распределения

Шлакоустойчивость также зависит от пористости огнеупорного изделия. Процесс взаимодействия огнеупора с расправленным металлом можно разделить на пять основных стадий [28]: (1) смачивание огнеупора расплавом; (2) проникновение расплава вглубь материала через поры и каналы; (3) химическое взаимодействие между огнеупором и расплавом; (4) разрушение связей огнеупорного материала; (5) вымывание огнеупорных заполнителей расплавом. Первые две стадии представляют собой физические процессы, остальные же стадии основаны на химическом взаимодействии расплава с огнеупорной матрицей.

Скорость проникновения расплава в открытые поры огнеупора может быть выражена через закон Пуазейля (1.8) [29]:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{d^2 \Delta P}{32 \eta l}, \quad (1.8)$$

где l – глубина проникновения;

t – время;

d – диаметр пор;

ΔP – гидростатическое давление;

η – вязкость расплава.

Из уравнения (1.8) видно, степень проникновения расплавленного материала и его реакции с поверхностью огнеупора сильно зависят от диаметра пор. Достичь снижения глубины проникновения расплава можно за счёт уменьшения диаметра пор, например, посредством введения модифицирующих добавок или использования специального связующего. При малом диаметре пор химическое взаимодействие расплава с огнеупорной матрицей будет ограничено поверхностью материала, подверженного воздействию агрессивных сред [30], что в свою очередь приведёт к повышению шлакоустойчивости огнеупора.

К примеру, в работе [28] изучали взаимосвязь между типом связующего (АКЦ и наноразмерный SiO_2), микроструктурой и стойкостью высокоглиноземистого огнеупорного бетона к воздействию расплава алюминия. В исследовании были получены образцы низкоцементных бетонов (LCC) четырёх типов: (1) BLCC на основе боксита с АКЦ в качестве связующего; (2) NLCC на основе табулярного глинозёма с АКЦ; (3) BNCC бетон на основе боксита с наноразмерным SiO_2 в качестве связующего и (4) TNCC бетон на основе табулярного глинозёма с наноразмерным SiO_2 в качестве связующего. На рисунке 1.11 приведена средняя глубина проникновения расплава в каждый из четырёх образцов. Как видно, средняя глубина проникновения расплава в образцах BNCC и TNCC, содержащих наноразмерный диоксид кремния, существенно ниже в сравнении с образцами BLCC и NLCC с АКЦ, что указывает на более высокую стойкость BNCC и TNCC к расплавленному алюминию. Авторами были проанализированы микроструктуры огнеупорных низкоцементных бетонов с двумя различными связующими: АКЦ и наноразмерным диоксидом кремния. Из рисунка 1.12 видно, что образцы бетонов с SiO_2 (BNCC и TNCC) характеризуются более плотной структурой с порами меньшего размера в сравнении с BLCC и NLCC с АКЦ. Меньший размер пор в образцах с наноразмерным диоксидом кремния обусловлен как отсутствием процесса гидратации, так и заполнением части пор наночастицами диоксида кремния и, как следствие, большим уплотнением матрицы. Плотная структура BNCC и TNCC способствовала снижению глубины проникновения алюминиевого расплава, тем самым повысив стойкость огнеупорных бетонов к расплавленному алюминию.

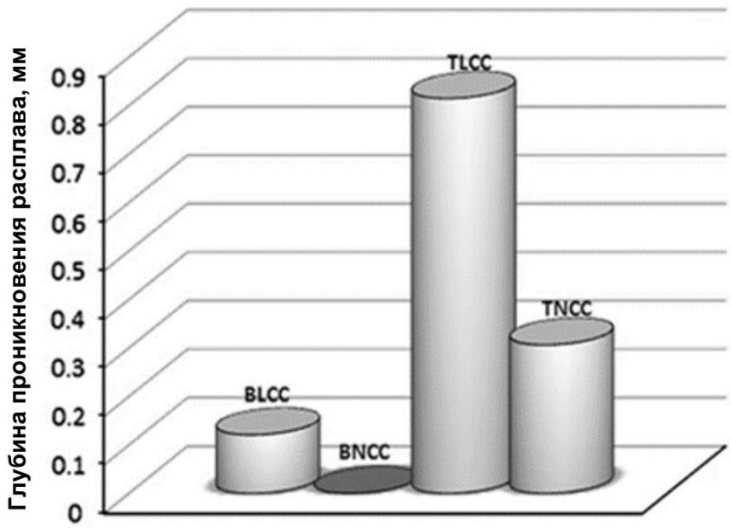


Рисунок 1.11 – Средняя глубина проникновения расплава в огнеупорные бетоны с двумя различными связующими: АКЦ (BLCC и NLCC) и наноразмерным диоксидом кремния (BNCC и TNCC) [28]

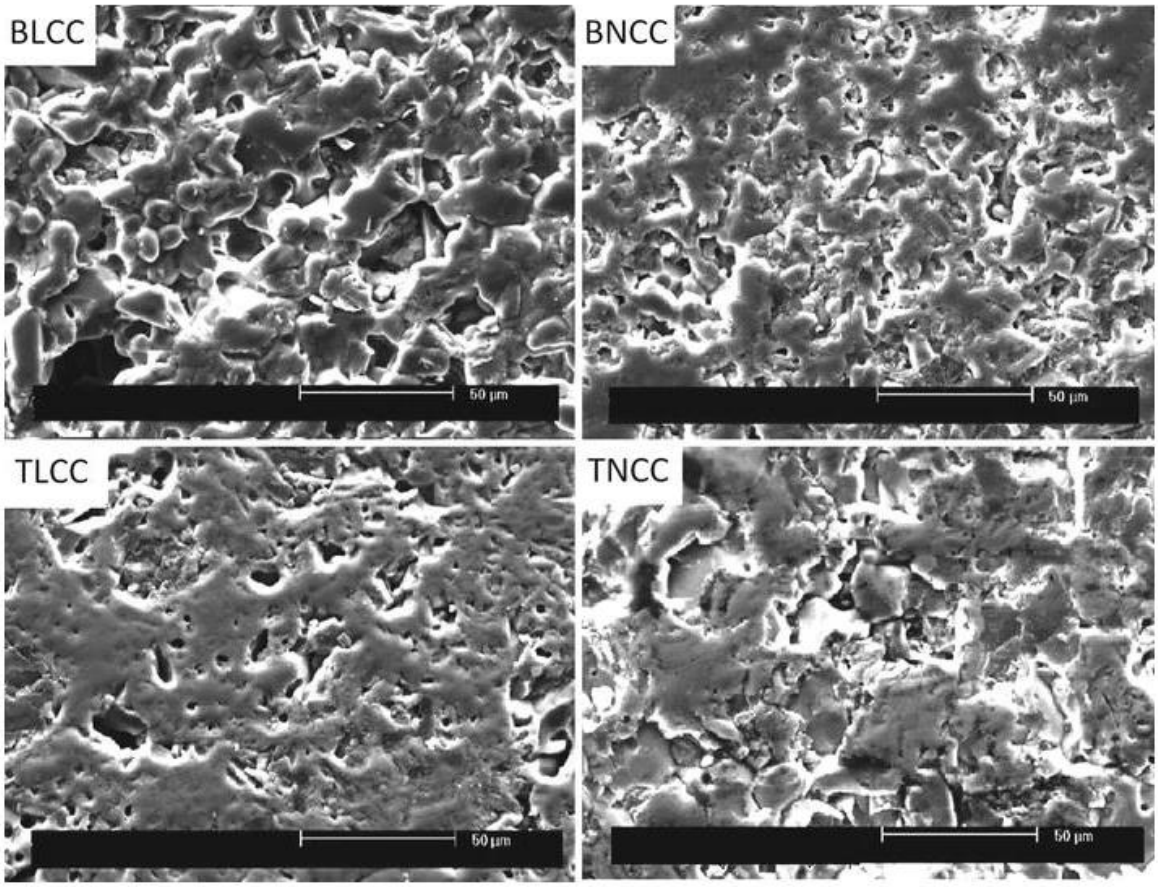


Рисунок 1.12 – Микрофотографии огнеупорных бетонов с двумя различными связующими: АКЦ (BLCC и NLCC) и наноразмерным диоксидом кремния (BNCC и TNCC) [28]

1.3 Влияние наноразмерных добавок на структуру и свойства огнеупоров

1.3.1 Обоснование применения наноразмерных добавок

К числу наиболее значительных проблем, возникающих при промышленном производстве огнеупоров, можно отнести образование трещин и потерю прочности, в том числе при воздействии высоких температур, которые возникают вследствие изменения химического состава и микроструктуры. На механические свойства огнеупорных изделий в процессах гидратации, сушки и обжига оказывают влияние различные факторы, к примеру, количество и тип применяемых вяжущих, наличие в структуре различных дефектов (поры, микротрещины, примеси и т.д.) [30] – [33]. Как было сказано ранее, зачастую при производстве огнеупорных бетонов в качестве гидравлического вяжущего (механизм схватывания основан на реакциях гидратации [34], [35]) используют алюминатно-кальциевый цемент, который обеспечивает первоначальное затвердевание и высокую раннюю прочность, обладает высокой огнеупорностью и хорошей устойчивостью к химическому воздействию [36].

К недостаткам применения АКЦ в качестве вяжущего относится высокая чувствительность к изменениям температуры. Дело в том, что на этапах отверждения, сушки и обжига при повышении температуры образуются гидратированные фазы (таблица 1.1 [37]), отличающиеся плотностью, кристаллической структурой и прочностью, что, в свою очередь, оказывает влияние на свойства огнеупорных бетонов. К примеру, в процессе сушки CAH10 с гексагональной призматической структурой преобразуется в C2AH8 с гексагональной пластинчатой структурой, который затем трансформируется в сферические или кубические кристаллы C3AH6 [37]. В результате перечисленных превращений существенно повышается вероятность взрывного растрескивания в процессе сушки, которое приводит к снижению прочности огнеупорного бетона из-за уменьшения площади поверхности и образования пустот вокруг сформировавшихся кубических кристаллов C3AH6.

Таблица 1.1 – Фазы, образующиеся при различных температурах в процессе получения высокоглиноземистого бетона [37]

Температура, °C	Фазы
0 – 20	гель AH3, CAH10, CA (негидратированный)
20 – 40	AH3, C2AH8, C3AHx, C3AH6
40 – 60	AH3, C2AH8, C3AHx, C3AH6
60 – 100	AH3, C3AHx, C3AH6
100 – 350	AH3, C3AHx, C3AH6
600 – 1300	A, CA, CA2
1400 – 1650	CA6

Наиболее ощутимое снижение прочности огнеупоров с вяжущим на основе алюминатов кальция происходит при обжиге на стадии нагрева в температурном интервале от 110 до 900 °С, что обусловлено дегидратацией [38], [39]. По мере разложения гидратов вяжущего и высвобождения химически связанной воды прочность связи снижается, а пористость и проницаемость огнеупора, напротив, повышаются до тех пор, пока не завершится процесс дегидратации [37], [40] – [43]. В работе [38] на примере огнеупоров, полученных с использованием пластинчатого оксида алюминия, микропорошка α-Al_2O_3 и АКЦ в качестве связующего, было показано, что существует два этапа снижения прочности. Как видно из рисунка 1.13, в случае огнеупоров данного состава первое снижение прочности наблюдается при температурах ниже 300 °С, что связано с разложением C3AH6 на C12A7, CaO и H_2O, AH3 на AlO(OH) и H_2O при Т ~ 260 °С [44] и закономерным увеличением кажущейся пористости в интервале от 110 до 300 °С (рисунок 1.14).

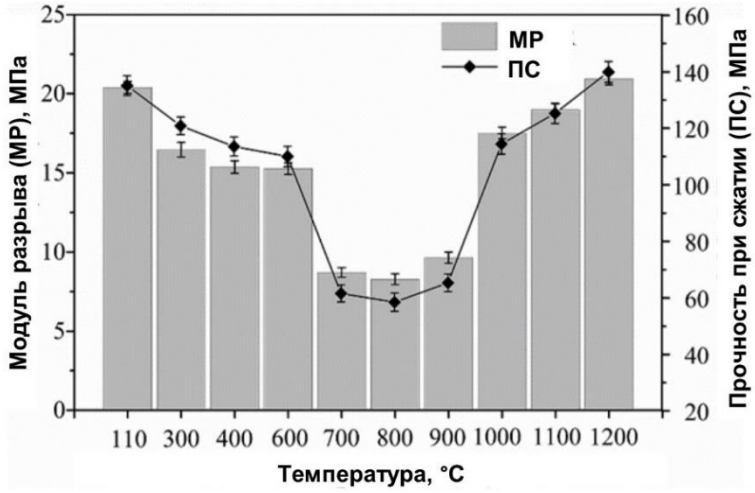


Рисунок 1.13 – Зависимость механической прочности огнеупорных бетонов от температуры обжига [38]

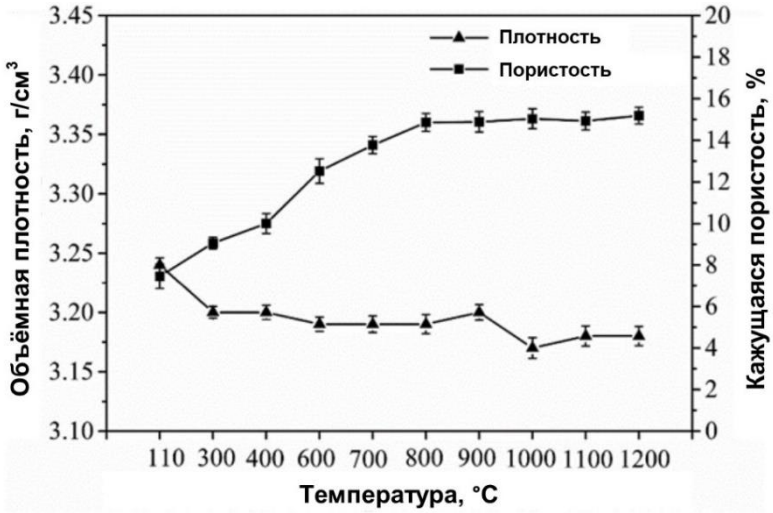


Рисунок 1.14 – Зависимость кажущейся пористости и объёмной плотности огнеупорных бетонов от температуры обжига [38]

Второе значительное снижение прочности (рисунок 1.13) с увеличением кажущейся пористости (рисунок 1.14) происходит в интервале от 600 до 700 °С, что обусловлено разложением AlO(OH) на аморфный Al_2O_3 и H_2O при 678 °С [44]. Следует отметить, что увеличение пористости и проницаемости огнеупора с вяжущим АКЦ вследствие гидратации влечёт за собой не только потерю прочности, но и, как было сказано ранее, снижение огнеупорности, шлакоустойчивости и других эксплуатационных характеристик, тем самым снижая качество и срок службы конечных изделий.

Недостатки использования АКЦ в огнеупорной промышленности стимулировали исследователей начать поиски возможных решений вышеуказанных проблем. Одними из вариантов решения являются снижение содержания цемента до низких (LCC) и сверхнизких количеств (ULCC) [45], а также использование нецементных (например, гидратируемого оксида алюминия) [46], [47] и/или коллоидных вяжущих [48].

В случае нецементных вяжущих наиболее привлекательным является гидратируемый оксид алюминия с удельной площадью поверхности ~ 150 $м^2/г$, который при контакте с водой частично растворяется и образует псевдобемит или бемитовый гель, способствующие существенному сокращению пористости за достаточно короткий промежуток. При температуре выше 20 °С данные соединения преобразуются в кристаллический $Al(OH)_3$, который способствует связыванию частиц и повышению прочности. Однако данный подход не лишён недостатков, из-за образования геля на поверхности частиц гидратируемого оксида алюминия, согласно ряду исследований [47], [49] – [51], снижается проницаемость образцов, что затрудняет процесс испарения и повышает вероятность взрывного растрескивания в процессе сушки и нагрева. Это особенно критично при гидратации таких композиционных материалов в промышленных масштабах, поскольку некоторое количество водяного пара может сохраняться вплоть до 650 °С.

Другим вариантом, способным заменить АКЦ в огнеупорах, являются коллоидные вяжущие, например, коллоидный оксид кремния, которые не только ускоряют высыхание цементного камня, но и благодаря своей высокопроницаемой структуре снижают вероятность образования трещин и взрывного растрескивания. Несмотря на перечисленные преимущества применение коллоидных вяжущих в огнеупорном производстве по-прежнему не представляется возможным. Это обусловлено тем, что огнеупорные изделия, содержащие коллоидное вяжущее, характеризуются низкой прочностью, которая может привести к их повреждению при монтаже/демонтаже и транспортировки [45].

В последние годы основной тенденцией в технологии вяжущих, направленной на снижение пористости и вероятности взрывного растрескивания, повышение эксплуатационных характеристик и срока службы конечных изделий, а также сокращение расхода материалов,

является использование различных добавок, включая диоксид кремния [52], золу уноса [53], [54], шлак [55], мелкий известняк, метакаолин [56], оксидные материалы [57], [58] с высокой температурой плавления и т.д. При этом наибольший интерес научного сообщества для улучшения свойств цементных композитов вызывают наноразмерные добавки, к примеру, диоксид кремния, диоксид титана, оксид алюминия, оксид железа, углеродные нанотрубки, оксид графена (GO) и восстановленный оксид графена (RGO) [59] – [62], что обусловлено характерным размером частиц, высокой удельной поверхностью, а также способностью заполнять пустоты и благоприятным воздействием на время схватывания, гидратацию, прочность изделий и их долговечность.

На сегодняшний день наибольшее количество работ посвящено изучению влияния наноразмерных добавок на свойства «классических» цементов, например, портландцемента. Предполагается, что подобные эффекты от введения добавок могут быть использованы и при модифицировании цементов на основе алюминатов кальция (АКЦ), но данное направление по-прежнему остаётся малоизученным, что делает его актуальным и перспективным не только с точки зрения практического применения, но и со стороны фундаментального исследования механизмов взаимодействия наноразмерных добавок с АКЦ и их влияния на свойства огнеупоров на основе алюминатов кальция.

1.3.2 Наноразмерный диоксид кремния

В последние годы наблюдается рост числа исследований, посвящённых модифицированию бетонов наноразмерными частицами, среди которых диоксид кремния (SiO_2) является наиболее востребованным. Согласно анализу литературных данных, добавление наноразмерного SiO_2 способствует снижению проницаемости и повышению прочности бетонов не только за счёт эффекта наполнителя, но и его способности воздействовать на структуру материала. Малый размер частиц обеспечивает большую площадь поверхности, что приводит к ускорению гидратации и увеличению плотности внутренней переходной зоны между цементной пастой и наполнителем [63] – [65].

Авторы [66] исследовали влияние наноразмерного диоксида кремния на набор долговечной прочности алюминатно-кальциевого цемента. Образцы с 1, 2 и 4 масс. % SiO_2, морфология которого приведена на рисунке 1.15, были изготовлены и первоначально отверждены при 20 °C, соотношение В/Ц составляло 0,4. В исследовании использовали АКЦ с содержанием оксида алюминия около 51 %. Данная добавка диоксида кремния может способствовать ускорению гидратации, благодаря высокой удельной поверхности [67]. Авторы отмечают, что для значительного сокращения времени схватывания и повышения прочностных

характеристик стандартных вяжущих материалов и бетонов на их основе необходимо небольшое количество SiO_2 [68].

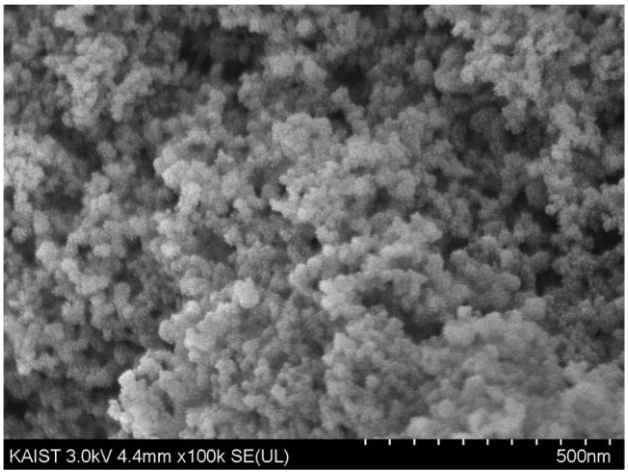


Рисунок 1.15 – Микрофотография наноразмерного SiO_2 [66]

На рисунке 1.16 приведены результаты испытания предела прочности при сжатии [66]. Предел прочности при сжатии всех образцов быстро возрастал, достигая максимального значения на 7 сутки. Показатель предела прочности образца с 4 масс. % SiO_2 был самым высоким – 66,4 МПа, демонстрируя эффект, аналогичный диоксиду кремния, включенному в стандартный цемент, т.е. раннее развитие прочности за счет действия в качестве наполнителя и обеспечения места зарождения гелевидных продуктов [69]. При этом прочность образца без добавки после набора прочности в течение 7 дней была несколько выше в сравнении с образцами с 1 и 2 масс. %SiO_2.

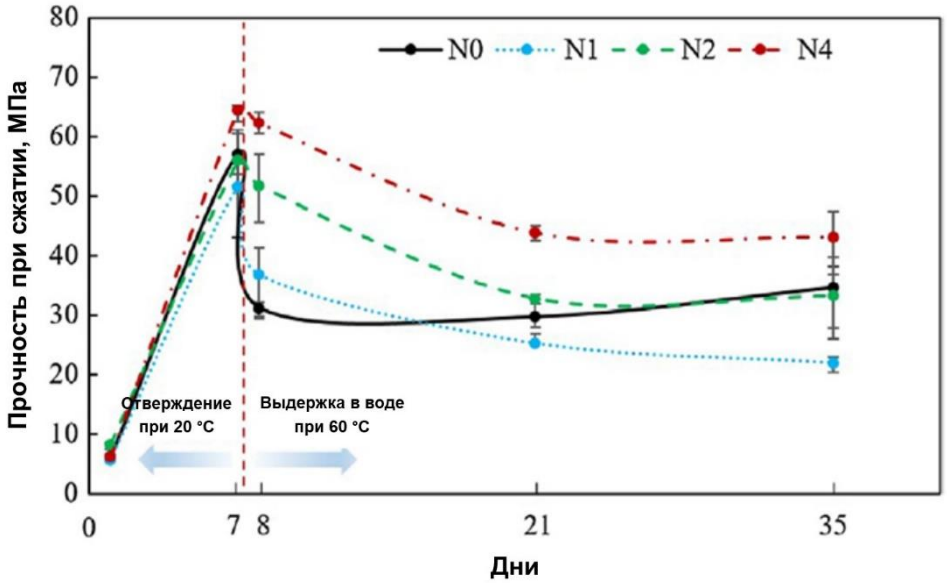


Рисунок 1.16 – Результаты испытания предела прочности при сжатии в зависимости от содержания наноразмерного SiO_2: 0, 1, 2 и 4 масс. % [66]

После седьмых суток образцы были помещены в воду при температуре 60 °C с целью ускорения превращения гидратов, а также установления корреляции между массовым содержанием нанокремнезёма и процессом превращения. Можно заметить, что после 1 дня выдержки в воде прочность на сжатие образцов с 0, 1, 2 и 4 масс. % SiO_2 составила 31, 36, 51 и 62 МПа соответственно, что свидетельствует о её существенном снижении в сравнении с результатами на 7-е сутки.

На рисунке 1.17 представлены рентгенограммы образцов с 0, 1, 2 и 4 масс. % SiO_2 после различного времени гидратации. Как можно видеть, после 7 суток гидратации на дифрактограммах всех образцов присутствуют следующие продукты гидратации с различной интенсивностью: CAH10, C2AH8, C3AH6 и AH3 с разной интенсивностью. Стабильные фазы C3AH6 и AH3 были идентифицированы на дифрактограммах образцов с 0 и 1 масс. % SiO_2. Присутствие этих фаз указывает на то, что превращение в некоторой степени происходило даже при комнатной температуре, в то время как введение нанокремнезема ингибировало образование стабильных фаз и превращение метастабильных фаз [70].

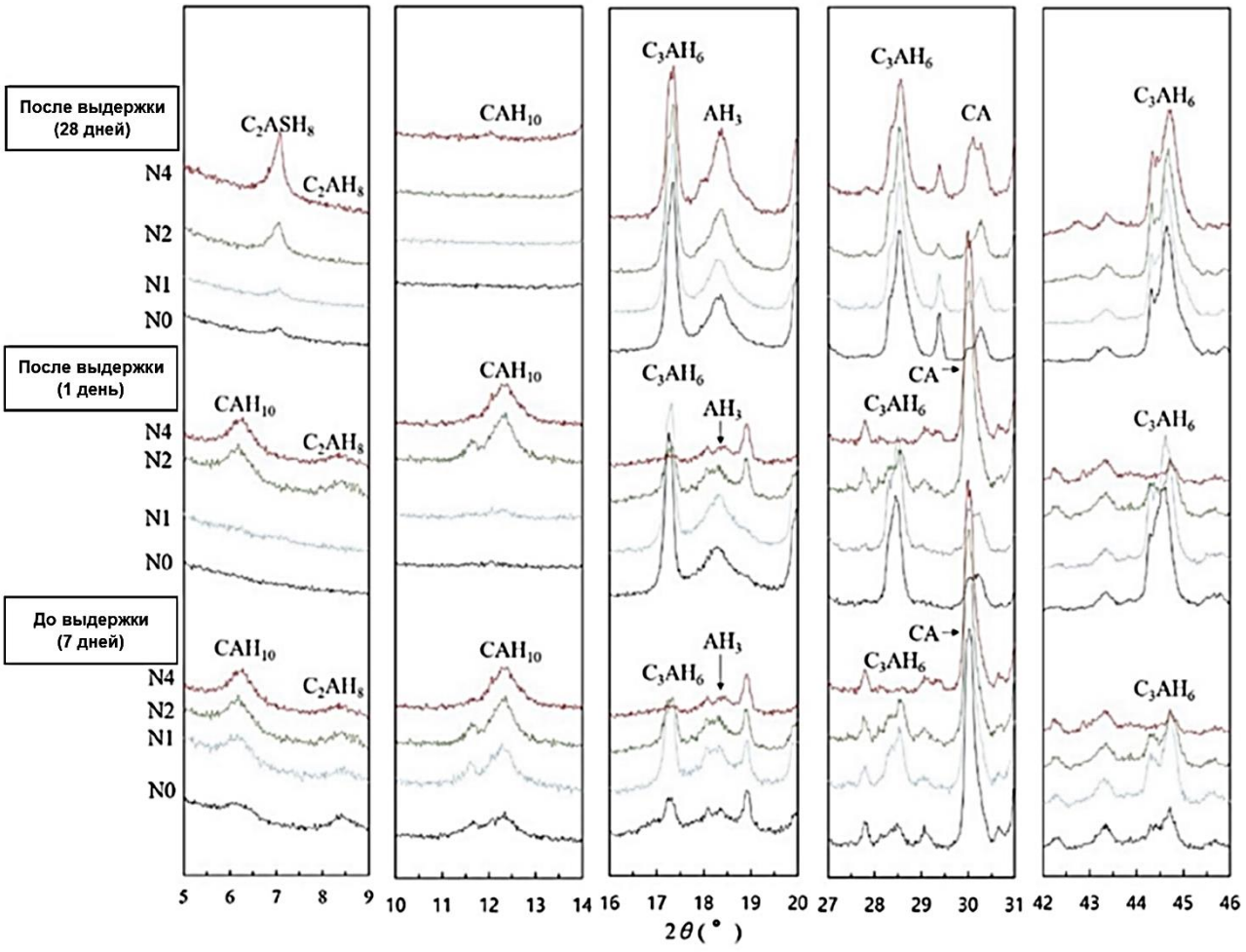


Рисунок 1.17 – Сравнение дифрактограмм образцов с 0, 1, 2 и 4 масс. % наноразмерного SiO_2 после различного времени гидратации [66]

Заметные изменения наблюдались после выдержки в воде в течение 1 дня при 60°C. Интенсивность пиков, соответствующих метастабильным фазам CAH10 и C2AH8 в образце с 0 масс. % SiO_2, значительно снизилась, в то время как интенсивность пиков, отнесенных к стабильным фазам C3AH6 и AH3 резко возросла. Между тем, интенсивность пиков CAH10 и C2AH8 оставалась неизменной в образцах с 2 и 4 масс. % SiO_2. Можно заметить, что образцы с 2 и 4 масс. % SiO_2 после выдержки в воде в течение 1 дня продемонстрировали более высокие значения прочности в сравнении с 0 и 1 масс. % SiO_2. Таким образом, присутствие метастабильных фаз CAH10 и C2AH8 в образцах после выдержки в течение 1 дня обеспечивает относительно более высокую прочность.

После 28 дней выдержки в воде на дифрактограммах всех образцов не были обнаружены пики метастабильных фаз, при этом наблюдалось существенное увеличение интенсивности пиков стабильных фаз C3AH6 и AH3. Из этого следует, что полное превращение метастабильных фаз в стабильные происходило во всех образцах независимо от содержания наноразмерного диоксида кремния. Между тем, интенсивность пиков стратлингита (C2ASH8) возрастала с увеличением количества SiO_2. Образцы с 2 и 4 масс. % SiO_2 также исследовали посредством ДТА, результаты которого продемонстрировали снижение массы в интервале 215 – 230 °C, что соответствует температуре разложения фазы C2ASH8 [71].

На рисунке 1.18 представлена принципиальная схема, обобщающая эффект введения наноразмерного диоксида кремния в состав алюминатно-кальциевого цемента. Предел прочности при сжатии алюминатно-кальциевого цемента тесно связан с наличием стратлингита (C2ASH8), обладающего более низкой плотностью по сравнению с C3AH6. Введение SiO_2 в состав алюминатно-кальциевого цемента подавляет превращение C2AH8 и увеличивает количество C2ASH8.

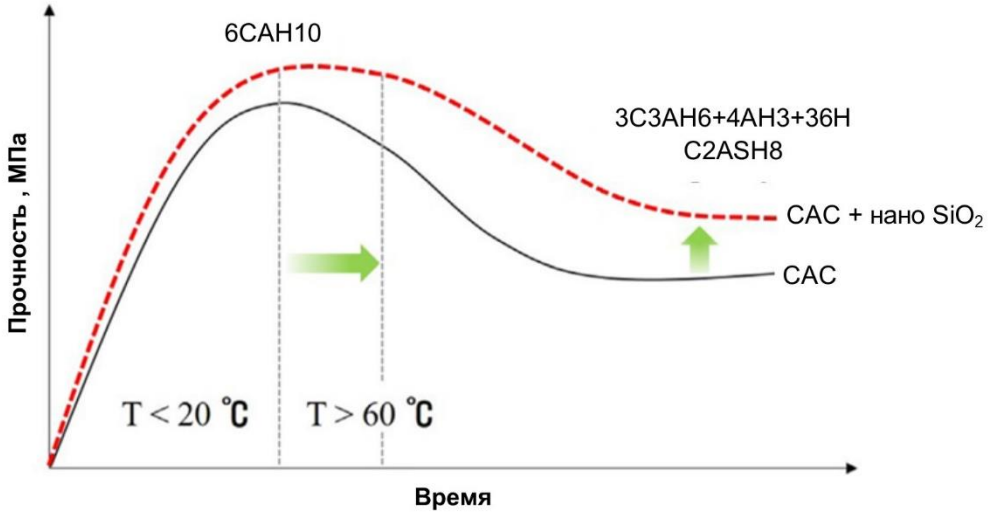


Рисунок 1.18 – Схема влияния наноразмерного SiO_2 на предел прочности при сжатии алюминатно-кальциевого цемента [66]

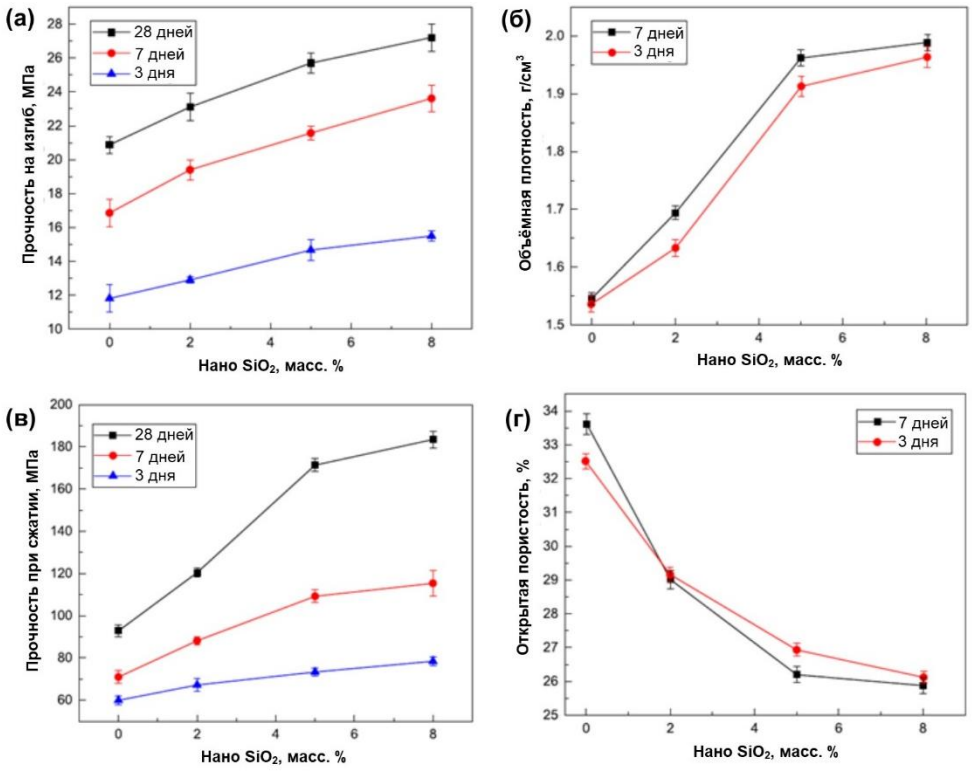
Стратлингит заполняет внутренние пустоты гидратов алюмината кальция и способствует формированию плотной структуры, обеспечивающей образцы низкой водопроницаемостью и высокой прочностью [72]. Кроме того, наноразмерный диоксид кремния на ранней стадии гидратации подавляет формирование фазы C3AH6, увеличивающей пористость при 20 °C.

В работе [73] было изучено влияние коллоидного наноразмерного диоксида кремния на структуру (плотность, пористость) и механические свойства (прочность при сжатии и изгибе) глинозёмистого цемента. Коллоидный диоксид кремния с размером частиц порядка 30 нм вводили в состав алюминатного цемента в количестве 2, 5 и 8 масс. %. Прочность на изгиб и сжатие исследовали после 3, 7 и 28 дней обработки на водяной бане при 40 °C. На рисунке 1.19 представлены зависимости механических свойств, а также плотности и пористости глиноземистых материалов в зависимости от концентрации добавки наноразмерного диоксида кремния. На рисунке 1.20 приведены дифрактограммы образцов с 0, 2, 5 и 8 масс. % SiO_2.

Как видно из рисунка 1.19 (а, в), все образцы, содержащие наноразмерный диоксид кремния, обладают большей прочностью на сжатие и изгиб в сравнении с исходным алюминатным цементом. Согласно полученным результатам, введение наноразмерного диоксида кремния препятствовало превращению кубического гидрата в C3AH6 за счёт образования C2ASH8 и способствовало образованию геля гидратированного алюмината кальция (C-A-H) (рисунок 1.20), всё это привело к снижению пористости в образцах с диоксидом кремния в сравнении с исходным цементом (рисунок 1.19 б, г). Действительно, при инициировании процесса гидратации частицы наноразмерного кремния действуют как центры зарождения, а продукты гидратации покрывают наночастицу. Если количество наночастиц и пространство в смеси являются подходящими, то рост кристаллов гидроксида алюминия ограничивается наночастицами, что делает цементную пасту более однородной и более компактной. При увеличении массового содержания наночастиц диоксида кремния расстояние между ними уменьшается, что препятствует росту кристаллов гидроксида алюминия и других продуктов гидратации, и, в соответствии с законами, регулирующими механические свойства материалов, прочность на сжатие и изгиб одновременно увеличиваются.

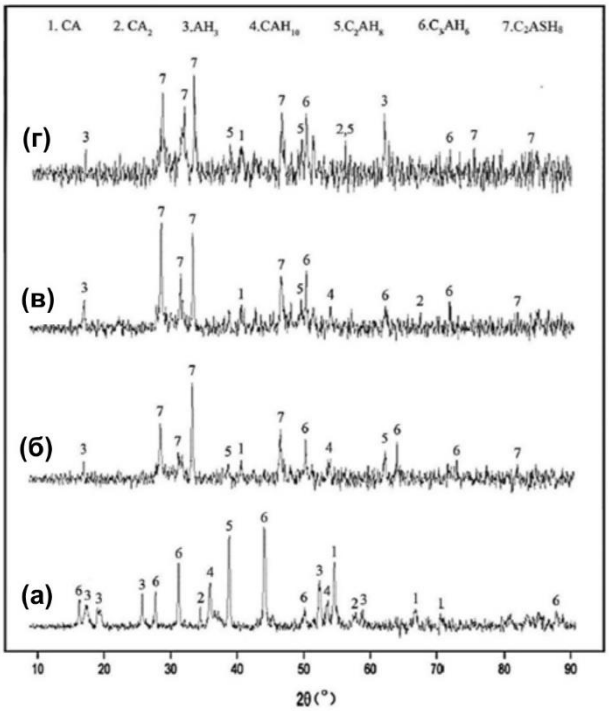
В исследовании [74] изучали влияние размера частиц диоксида кремния (NF, 12, 20 и 40 нм) на прочностные свойства портландцемента, а также сравнивали полученные результаты с образцами, содержащими диоксид кремния со средним размером частиц 100 нм (SF). В качестве исходных материалов использовали три марки наноразмерного диоксида кремния (NF) AEROSIL 200, AEROSIL 90 и AEROSIL OX 50 со средним размером частиц 12, 20 и 40 нм соответственно. Наноразмерный диоксид кремния смешивали с водой во вращающемся смесителе в течение 1 минуты со скоростью 285 об/мин, затем добавляли цемент и песок, снизив при этом скорость до 140 об/мин. При добавлении пластификатора скорость вновь повышали до 285 об/мин. Из

полученных смесей были подготовлены кубические образцы размером 50 × 50 × 50 мм, прочность на сжатие которых исследовали по прошествии 1, 7 и 28 суток.



а – прочность на изгиб; б – объёмная плотность; в – прочность при сжатии; г – открытая пористость

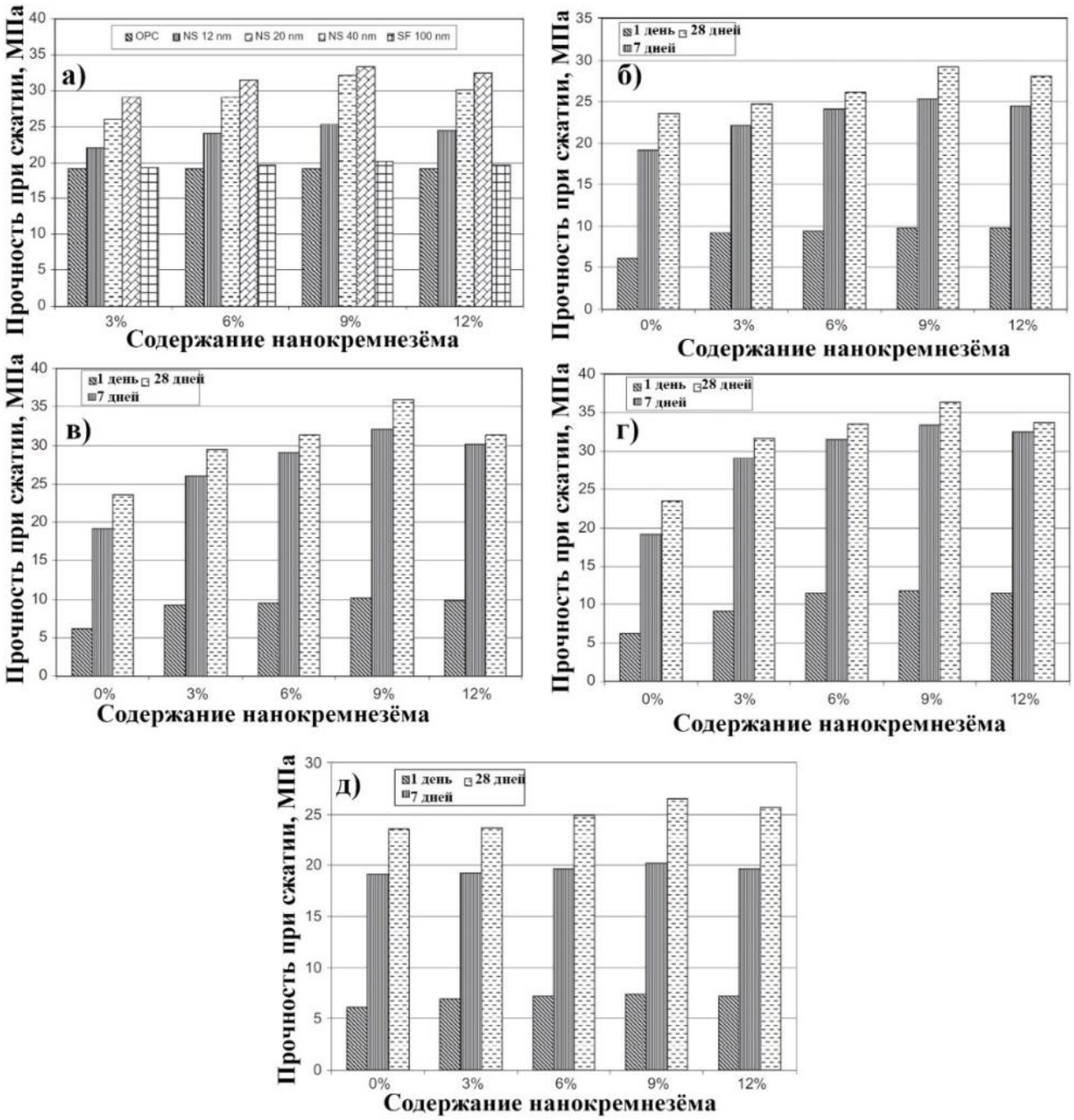
Рисунок 1.19 – Зависимость физических и механических свойств от содержания наноразмерного SiO_2 [73]



а – 0 масс. %; б – 2 масс. %; в – 5 масс. %; г – 8 масс. %

Рисунок 1.20 – Дифрактограммы образцов с различным содержанием наноразмерного SiO_2 [73]

На рисунке 1.21 приведены результаты испытаний на сжатие образцов, содержащих 3, 6, 9 и 12 масс. % диоксида кремния со средним размером частиц 12, 20, 40 и 100 нм. Как можно видеть, введение диоксида кремния с размером частиц 12, 20 и 40 нм позволило повысить прочность в 1,25, 1,52 и 1,65 раза в сравнении с исходным не модифицированным образцом. В то время как образцы, содержащие аналогичное количество SiO_2 с размером частиц 100 нм, продемонстрировали значение прочности как у исходного не модифицированного образца или немного выше (в 1,03 и 1,06 раза боля для 6 и 9 масс. %).



а – после 7 суток; б – размер частиц 12 нм; в – размер частиц 20 нм; г – размер частиц 40 нм; д – размер частиц 100 нм

Рисунок 1.21 – Прочность при сжатии образцов цементного камня с различным содержанием наноразмерного SiO_2 [74]

Наибольшего увеличения прочности (в 1,74 раза) удалось достичь при введении в состав портландцемента 9 масс. % SiO_2 с размером частиц 40 нм. Меньшее повышение прочности образцов SF (100 нм) в сравнении с NS (12, 20 и 40 нм) авторы связывают с несколькими факторами. Во-первых, цементные растворы с SF характеризуются меньшим содержанием SiO_2, чем NS, что приводит к меньшей пуццолановой активности. Во-вторых, больший размер частиц SF оказывает негативное влияние на уплотнение материала, иными словами, более мелким частицам NS значительно легче заполнять поры цементного камня, за счёт этого повышая его прочность на сжатие.

Интересно также отметить, что прочность на сжатие, как было указано ранее, возрастает с увеличением размера частиц от 12 до 40 нм, достигая своего максимального значения при 40 нм вне зависимости от концентрации SiO_2. Из этого можно сделать вывод, что слишком мелкие частицы (12 и 20 нм) являются менее предпочтительными для повышения прочности из-за неблагоприятного влияния на пуццолановую активность и уплотняющую способность. Авторами было выдвинуто предположение, что такие частицы вместо того, чтобы заполнять поры, располагаются на поверхности частиц цемента, тем самым снижая его способность к гидратации. Другими причинами более низкой прочности в сравнении с образцами со размером частиц SiO_2 40 нм могут являться агломерация и низкие диспергирующие свойства частиц размером 12 и 20 нм. В целом, авторы отмечают, что частицы наноразмерного SiO_2 улучшают микроструктуру цементного камня, делая её более однородной, плотной и компактной при условии их подходящего количества и равномерного распределения.

В работе [75] изучали прочность при сжатии самоуплотняющегося бетона, содержащего 0, 0,25, 0,5 и 0,75 масс. % наноразмерного SiO_2. Частицы диоксида кремния, используемого в данной работе, были представлены высокоагломерированными кластерами с размером частиц от 7 до 25 нм. В качестве крупного заполнителя использовали измельчённый известняк, максимальный размер частиц которого составлял 10 мм. В качестве мелкозернистого заполнителя использовали смесь известнякового порошка и песка (максимальный размер частиц – 4,75 мм).

Результаты испытаний прочности при сжатии исследуемых образцов на 28 сутки приведены на рисунке 1.22. Как видно, вне зависимости от соотношения вода/связующее введение 0,25 – 0,75 масс. % SiO_2 способствует повышению прочности на сжатие. Это обусловлено, как было сказано ранее, (1) способностью наноразмерного SiO_2 заполнять пустоты в цементной пасте, тем самым делая её структуру более плотной (эффект наполнителя), а также (2) пуццолановой реакцией наночастиц с образовавшимся в процессе гидратации свободным Ca(OH), в результате реакции формируется существенное количество геля C-S-H, присутствие которого, в свою очередь, приводит к повышению механических свойств. Также авторы

отмечают, что достичь наибольших значений прочности можно не только за счёт варьирования количества модифицирующей добавки, но и посредством изменения соотношения вода/связующее (0,41, 0,45 и 0,5). Было показано, что уменьшение соотношения вода/связующее с 0,5 до 0,41 способствует повышению прочности образцов.

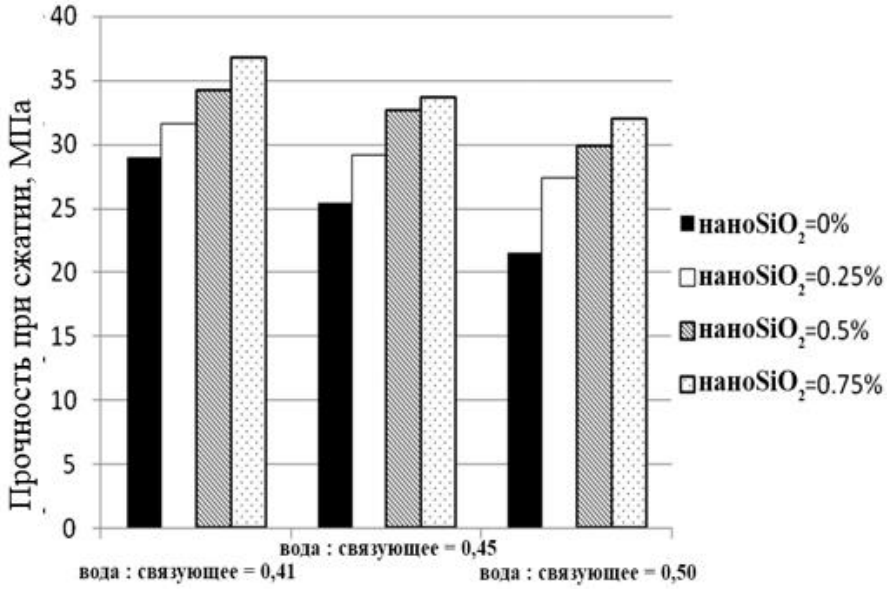


Рисунок 1.22 – Прочность при сжатии образцов самоуплотняющегося бетона, содержащего 0, 0,25, 0,5 и 0,75 масс. % наноразмерного SiO_2, после 28 суток твердения [75]

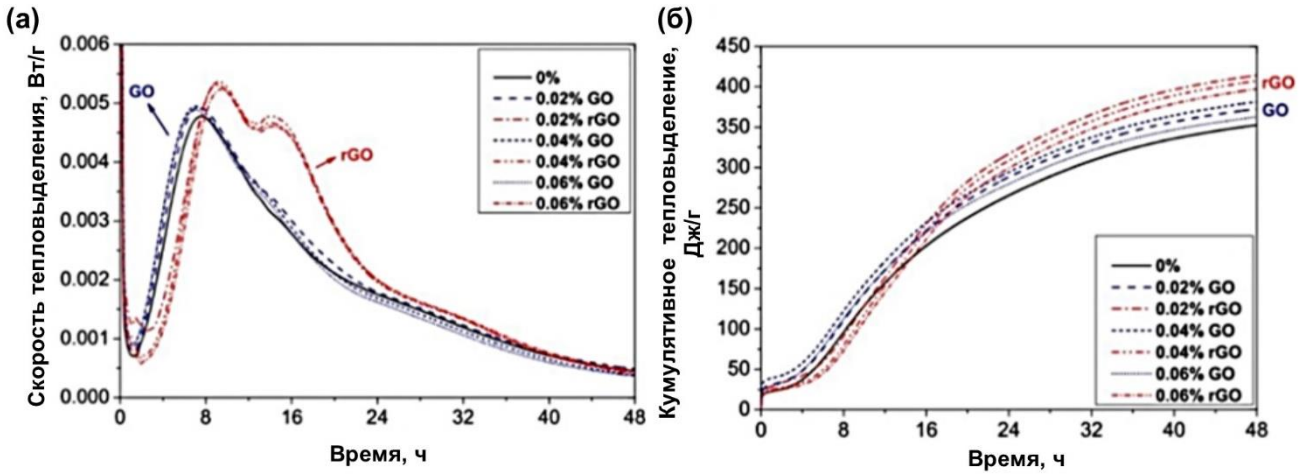
1.3.3 Оксид графена

Не менее перспективной модифицирующей добавкой, способной повысить эксплуатационные характеристики конечных изделий, является оксид графена (GO) [76], [77]. Открытый сравнительно недавно GO представляет собой двумерный наноматериал, полученный из гидрофильных оксигенированных графеновых листов [78]. Главное отличие оксида графена от графена заключается в присутствии на поверхности карбоксильных (–COOH), карбонильных (C=Oo), гидроксильных (–OH) и эпоксидных (C–O–C) функциональных групп, которые улучшают дисперсность в цементной матрице и повышают реакционную способность [79]. Согласно ряду исследований [80] – [82], добавление оксида графена к цементу ускоряет процесс гидратации, благоприятно воздействует на микроструктуру цементной пасты, снижая её пористость, а также препятствует распространению трещин и за счёт образования химической связи на границе GO/цемент способствует повышению эффективности передачи нагрузки, всё это, в свою очередь, приводит к повышению прочности при сжатии. Также необходимо отметить, что наноматериалы на основе графена характеризуется меньшей стоимостью в сравнении, например, с углеродными нанотрубками (УНТ), что объясняет рост заинтересованности

исследовательского сообщества к подобного рода материалам и возможности их использования для повышения свойств цементных композитов [83].

В работе [84] изучали влияние 0,02, 0,04, 0,06 масс. % GO и восстановленного оксида графена (rGO) на процесс гидратации и время схватывания цемента. Следует отметить, что для достижения более равномерного распределения rGO в структуре цемента, из-за гидрофобных свойств его предварительно обрабатывали суперпластификатором.

На рисунке 1.23 приведены результаты калориметрического анализа процесса гидратации цементных паст с 0,02, 0,04, 0,06 масс. % GO и rGO. Первый пик на кривых зависимости скорости тепловыделения от времени (рисунок 1.23 а), как правило, соответствует гидратации C3S и указывает на конечное время схватывания, второй пик – гидратации фазы C3A. Можно заметить смещение данных пиков относительно контрольного образца влево в случае цементных паст с GO и вправо для образцов, содержащих rGO, при этом прослеживалась следующая динамика изменения суммарной теплоты гидратации: 0,04 % GO > 0,02 % GO > 0,06 % GO> контрольный образец и rGO - 0,02 % rGO > 0,04 % rGO > 0,06 % rGO > контрольный образец. Исходя из этого авторами был сделан вывод, что введение оксида графена способствует существенному ускорению процесса гидратации в течение первых 24 ч и сокращению времени схватывания, что связано с активным образованием зародышей благодаря большой площади поверхности GO, его гидрофильным свойствам и преобладанию функциональных групп кислорода. Применение суперпластификатора и гидрофобная природа rGO привели к замедлению процесса гидратации и увеличению времени схватывания в первые 24 ч.



а – кривые зависимости скорости тепловыделения от времени; б – кривые кумулятивного тепловыделения в процессе гидратации

Рисунок 1.23 – Изотермический калориметрический анализ процесса гидратации цементных паст, модифицированных GO и rGO [84]

Авторы [84] также исследовали процесс гидратации цементных паст с различным содержанием GO и rGO посредством термогравиметрического анализа (рисунок 1.24), кривые ТГ

отражают изменение массы в процессе гидратации, а кривые ДТГ – фазу разложения того или иного соединения (рисунок 1.24 а). Эндотермические пики, наблюдаемые на ДТГ кривых, соответствуют следующим стадиям разложения [85]: (1) ~ 30 – 105 °C: испарение воды и части связанной воды; (2) ~ 110 – 250 °C: C-S-H, C2ASH8, эттрингит; (3) ~ 400 – 500 °C: дигидроксилирование $Ca(OH)_2$ (CH); (4) ~ 650 – 800°C: декарбонизация CH. Как известно, степень гидратации цемента напрямую зависит от содержания CH, которое может быть рассчитано с использованием уравнения (1.7) [84]:

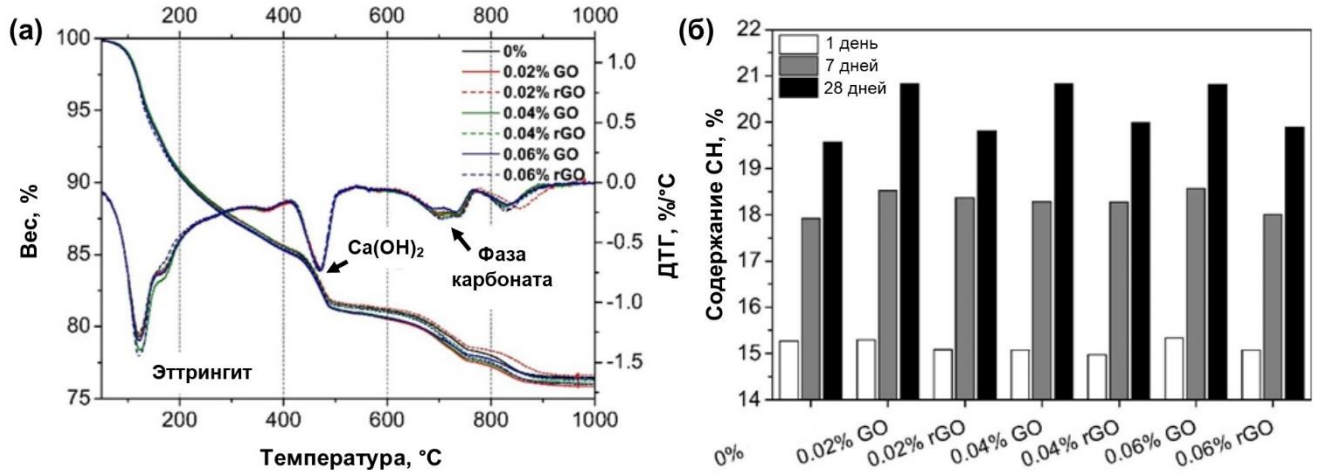
$$CH\% = \left(\frac{M_{CH}}{M_{500}}\right) \times \left(\frac{74}{18}\right) \times 100\%, \quad (1.7)$$

где M_{CH} – процент изменения массы гидроксида кальция (CH) в интервале от 400 до 500 °C;

M_{500} – масса CH при 500 °C;

соотношение 74/18 – преобразование связанной с CH воды в массу CH (M_{CH} = 74 г/моль; M_{H2O} = 18 г/моль)

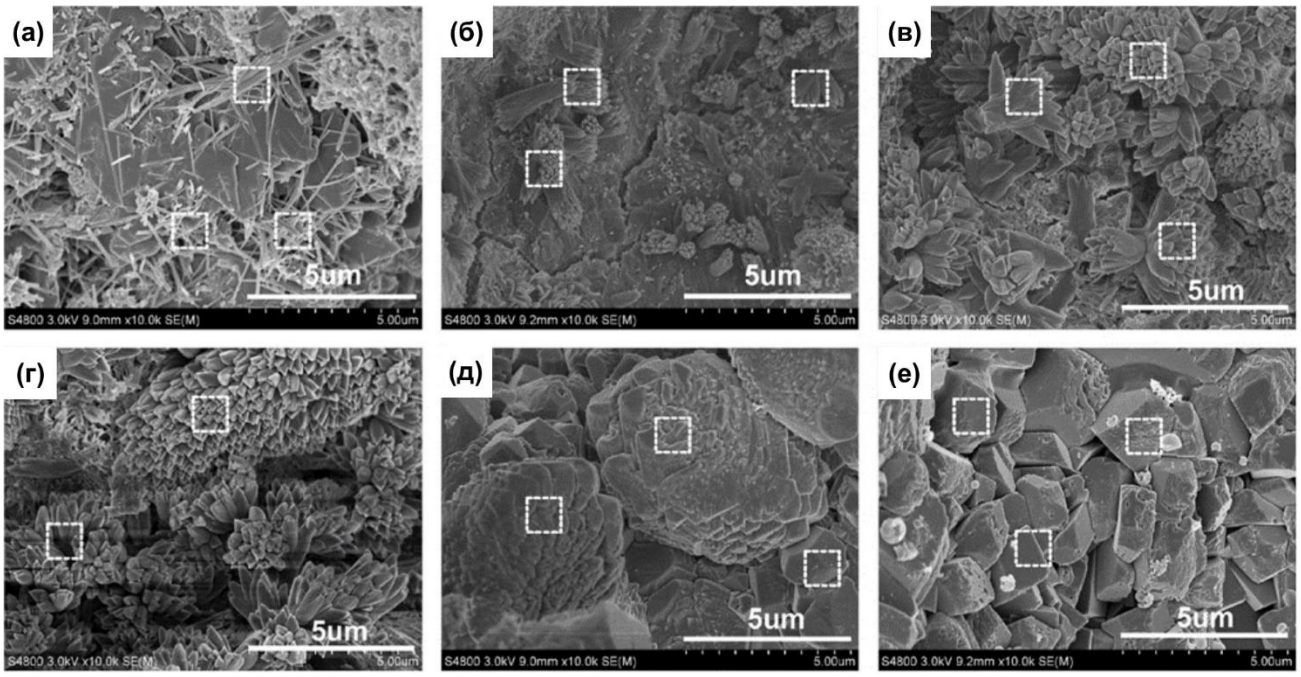
Результаты расчёта процентного содержания CH после 1, 7 и 28 суток в зависимости от количества GO и rGO приведены на рисунке 1.24 б. Из рисунка видно, что с увеличением содержания GO и rGO процентное содержание CH возрастает, при этом более высокая степень гидратации, т.е. большее содержание CH, после 28 суток наблюдалась у образцов, содержащих GO. Следует также отметить, что обе нанодобавки способствовали ускорению процесса после 24 ч. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами калориметрического анализа и подтверждают положительное влияние GO на процесс гидратации.



а – кривые ТГ/ДТГ экспериментальных образцов; б – процент потери массы гидроксида кальция (CH) в интервале от 400 до 500 °C после 1, 7 и 28 суток

Рисунок 1.24 – Термогравиметрический анализ цементных паст с различным содержанием GO и rGO [84]

Не менее интересной является эволюция структуры цементной пасты с увеличением количества модифицирующей добавки GO (рисунок 1.25 [86]). Как можно видеть из рисунка 1.25 а, после 28 суток в порах контрольного образца (0 масс. % GO) присутствуют стержнеобразные и иглообразные кристаллы гидратации. Увеличение количества GO с 0,01 до 0,03 масс. % привело к существенным морфологическим изменениям (рисунок 1.25 б – г): вместо стержнеобразных и иглообразных кристаллов обнаруживались плотные кристаллы, напоминающие по форме цветки с крупными лепестками, их расположение становится более правильным и однородным. С последующим увеличением количества GO до 0,04 и 0,05 масс. % кристаллы приобрели форму многогранника (рисунок 1.25 д, е). Было установлено, что при содержании GO 0,03 масс. % и более большинство пор уменьшается в размерах, а их распределение в объёме материала становится более однородным.



а – 0 масс. %; б – 0,01 масс. %; в – 0,02 масс. %; г – 0,03 масс. %; д – 0,04 масс. %; е – 0,05 масс. %

Рисунок 1.25 – Микрофотографии изломов цементных композитов с различным содержанием GO после 28 суток [86]

Результаты исследования также показали, что введение 0,03 масс. % GO способствует значительному повышению прочности на изгиб, растяжение и сжатие (на 60,7 %, 78,6 % и 38,9 % соответственно) в сравнении с образцом без GO, что наглядно продемонстрировано на рисунке 1.26. Авторы обнаружили, что увеличение прочности с увеличением времени гидратации сопровождается изменением микроструктуры, что показано на рисунке 1.27. Как видно из рисунка 1.27 а, после 1 дня гидратации образуются кристаллы в виде цветочных лепестков неправильной формы. Спустя 3 дня обнаруживается существенное количество

кристаллов в форме стержней наряду с кристаллами в форме лепестков (рисунок 1.27 б).

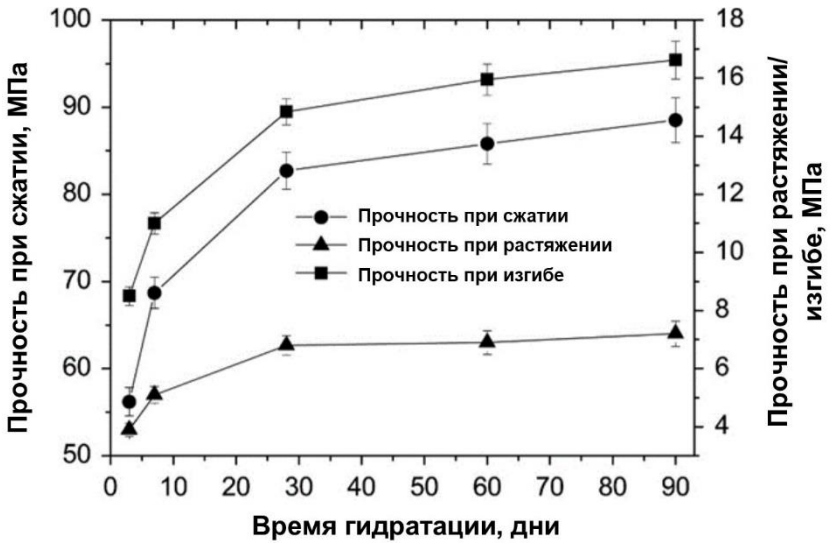
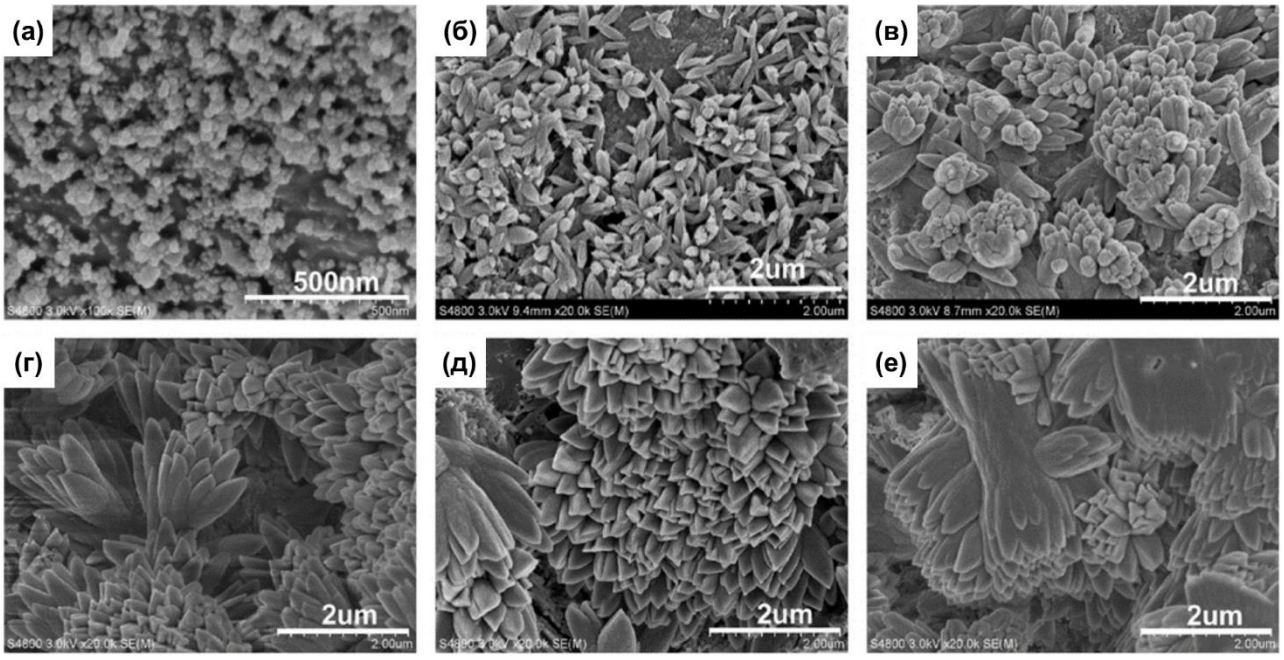


Рисунок 1.26 – Механические свойства цементного композита, содержащего 0,03 масс. % GO, в зависимости от времени гидратации [86]



а – 1 день; б – 3 дня; в – 7 дней; г – 28 дней; д – 60 дней; е – 90 дней

Рисунок 1.27 – Эволюция микроструктуры цементного композита, содержащего 0,03 масс. % GO, в процессе гидратации [86]

Увеличение продолжительности гидратации до 7 и 28 дней (рисунок 1.27 в, г) приводит к изменению формы лепестков с неровной на более симметричную. После 60 и 90 дней (рисунок 1.27 д, е) кристаллы в форме цветка образуют кластеры. Было выдвинуто предположение, что образование гидратационных кристаллов в форме цветков способствует формированию высокоплотной и компактной структуры. По-видимому, в процессе гидратации различные функциональные группы кислорода, включая —COOH, —OH и —SO_3H, вступают в

химическую реакцию с фазами с C3S, C2S и C3A, что приводит к образованию точек роста продуктов гидратации.

В каждой из этих точек роста на поверхности GO вновь и вновь инициируется реакция гидратации. Нанолисты GO приводят к тому, что множество соседних кристаллов в форме стержней, располагающихся на одной плоскости GO, образуют более крупные столбчатые кристаллы, которые состоят из гелиевых фаз (C-S-H, CH, AFt и AFm) в форме стержней. Столбчатые кристаллы в свою очередь трансформируются в кристаллы, напоминающие по форме цветки. Авторы предполагают, что последующее расширение гидратированных кристаллов в форме цветков способствует заполнению пор, тем самым снижая пористость материала и повышая ее прочность [87]. При этом подобное влияние на пористость становится заметным, когда количество GO составляет 0,03 масс. % и более, при более низких концентрациях добавка GO не оказывает положительного влияния на прочность. Аналогичная зависимость пористости и прочности от массового содержания GO эффект от введения продемонстрирована в работе [88]. Введение 0,03 масс. % GO и более способствовало существенному уменьшению пористости за счёт заполнения макропор агломератами GO и, как следствие, увеличению прочности при сжатии (для 0,04 масс. % прочность увеличилась на 14 %).

1.3.4 Способы введения наноразмерных добавок

Важным условием благоприятного влияния наноразмерных модифицирующих добавок на эксплуатационные характеристики изделий является их сравнительно равномерное распределение в цементной пасте, достичь которого достаточно сложно. Дело в том, что из-за большой площади поверхности Ван-дер-Ваальсовы силы способствуют связыванию наночастиц между собой, приводя к образованию агломератов. В агломератах часть поверхности наночастиц становится недоступной для реакции, тем самым снижая их реакционную способность [89]. Помимо этого, сформировавшиеся агломераты приводят к образованию дефектных участков в виде пустот или непрореагировавших «карманов» [90], накопленное в этих областях напряжение приводит к разрушению материала и снижению его механических свойств. Существует несколько подходов, позволяющих достичь необходимого распределения наночастиц в объёме цементной пасты: (1) химическая/физическая модификация поверхности наночастиц, (2) ультразвуковое воздействие и (3) механическое диспергирование/смешивание.

Химическая модификация подразумевает под собой добавления кислородных функциональных групп на поверхность наночастиц. К примеру, в исследованиях Geng Ying Li и др. [91], [92] было показано, что обработка углеродных нанотрубок (УНТ) в растворе азотной и серной кислоты с соотношением 1:3 способствует связыванию функциональной группы с

поверхностью карбоновой кислоты и, как следствие, равномерному распределению УНТ в цементной пасте без признаков агломерации. Однако подобное агрессивное химическое воздействие может приводить к развитию дефектов на поверхности наночастиц, что впоследствии снижает их функциональные свойства. Другой подход заключается в физической модификации поверхности наночастиц: добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет снизить поверхностную энергию, тем самым облегчая диспергирование в воде [89]. Но в этом случае могут возникнуть нежелательные эффекты, связанные с несовместимостью гидратации цемента с ПАВ. Например, ПАВ могут существенно замедлять гидратацию или вовсе предотвращать, удерживать воздух в цементной пасте или химически взаимодействовать с модифицирующими нанодобавками [93] – [96], тем самым оказывая негативное влияние на эксплуатационные характеристики. Хотя правильно подобранное ПАВ, например, поликарбоксилат в сочетании с ультразвуковой обработкой может существенно облегчить процесс диспергирования [97].

Если речь идёт о промышленных масштабах, то наноразмерные порошки либо просто смешивают с цементом [98], [99], либо предварительно диспергируют в воде с использованием ультразвука в присутствии ПАВ или без него [100], [101]. Как правило, размер агломератов в нанопорошках составляет порядка 100 нм, при этом применение ультразвуковой обработки может способствовать уменьшению размера агломератов практически на порядок. Но даже высокоинтенсивная ультразвуковая обработка в присутствии диспергирующих агентов не может обеспечить эффективное диспергирование наноразмерных порошков, например, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 или $CaCO_3$ [89], поскольку они не являются моно-диспергированными до смешивания. Совместный помол нанопорошков с цементом в обычных смесителях, например шаровых мельницах, также не позволяет избежать образования агломератов, к тому же обработку необходимо проводить в течение продолжительного времени, за счёт чего существенно увеличиваются длительность производственного цикла и энергозатраты [98], [99].

В настоящей работе для введения наноразмерных частиц предложен метод вихревой электромагнитной гомогенизации. Разработанный совместно с производителем вихревой электромагнитный гомогенизатор ВЭГ-160 (ООО «НПП ИНТОР», г. Новочеркасск) позволяет равномерно распределять наноразмерные добавки по всему объему алюминатно-кальциевого цемента за короткое время [102] – [108]. Этот метод обеспечивает высокоэффективное тщательное смешение и механическую активацию поверхности обрабатываемого материала за счет быстрого и интенсивного вращения в бегущем магнитном поле ферромагнитных стержней, которое создает вихревой слой. Благодаря этому происходит уменьшение размеров частиц и увеличение удельной поверхности АКЦ [109] – [113]. Возможность контролировать размер подаваемого материала и мелющих тел, постоянный анализ размера частиц и рабочего состояния

вихревого электромагнитного гомогенизатора, а также потока рециркуляции позволят проводить полную и гораздо более эффективную механическую активацию полученных частиц с заданными физическими и механическими параметрами в сравнении с другими методами. При использовании устройств данного типа помимо гомогенного распределения наночастиц в объеме обрабатываемого материала происходит влияние на размер, форму, площадь поверхности частиц материала, что приводит к значительному повышению эффективности измельчения и снижению энергопотребления. Таким образом, данный метод смешивания может быть рассмотрен для возможного промышленного применения.

1.4 Заключение по литературному обзору

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что одними из наиболее существенных проблем промышленного производства огнеупорных изделий, содержащих алюминатно-кальциевый цемент, являются образование трещин и пустот, а также потеря прочности при повышении температуры на этапах отверждения, сушки и нагрева, что обусловлено высокой чувствительностью химического состава и микроструктуры данного гидравлического вяжущего к изменениям температуры. В связи с этим, разработка подходов, позволяющих минимизировать или устранить вышеуказанные проблемы, является актуальной научно-технической задачей, решение которой будет способствовать повышению качества выпускаемой продукции, производительности и рентабельности производства за счёт увеличения срока службы огнеупорных изделий, задействованных в металлургическом процессе.

Анализ литературных данных показал, что наиболее перспективным с точки зрения практического применения в огнеупорной промышленности является подход, направленный на модифицирование огнеупоров посредством введения малых количеств (до 1 масс. %) наноразмерных добавок, а именно диоксида кремния (SiO_2) и оксида графена (GO), которые в случае «классических» цементов уже продемонстрировали высокую эффективность в части улучшения их структурных и прочностных характеристик. В ряде исследований было выдвинуто предположение, что эффекты от введения наноразмерных SiO_2 и GO могут быть применены в огнеупорных материалах на основе алюминатно-кальциевых цементов, однако оно по-прежнему не получило экспериментального подтверждения. Механизмы взаимодействия диоксида кремния и оксида графена с высокоглиноземистым вяжущим, а также закономерности их влияния на свойства огнеупоров, включая пористость, прочность, шлакоустойчивость и огнеупорность, остаются фактически неизученными.

Следует отметить, что наноразмерные модифицирующие добавки из-за высокой удельной поверхности склонны образовывать агломераты, их присутствие в большом количестве в

цементной пасте приводит к формированию дефектных участков и, как следствие, снижению механических свойств изделия. На сегодняшний день наноразмерные добавки вводят в цементную матрицу либо посредством совместного помола в шаровых мельницах, либо с использованием суспензий совместно с ультразвуковым воздействием. Данные подходы не позволяют достичь требуемого результата по различным причинам: агломерирование наночастиц, сегментация, расслоение, необходимость продолжительной обработки и др. Вихревая электромагнитная гомогенизация является альтернативным и энергоэффективным методом, позволяющим относительно равномерно распределить наноразмерные добавки и оказывающим влияние на структуру вяжущего, за счёт чего может быть ускорен процесс гидратации и улучшены эксплуатационные характеристики.

В связи с этим, целью работы являлось получение модифицированных наноразмерными добавками (SiO_2 и GO) цементного камня и огнеупорных бетонов на основе алюминатно-кальциевого цемента с использованием метода вихревой электромагнитной гомогенизации, а также комплексное исследование их структурных, физико-механических и эксплуатационных характеристик.

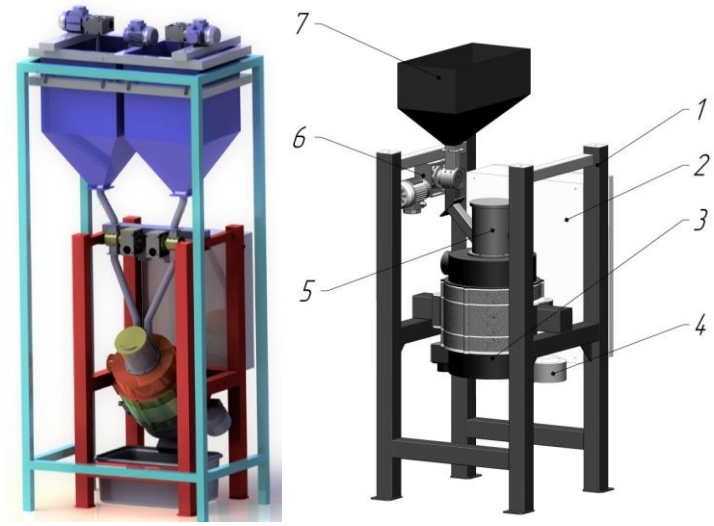
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методы введения наноразмерных добавок

2.1.1 Вихревая электромагнитная гомогенизация

Введение наноразмерного диоксида кремния в алюминатно-кальциевый цемент осуществляли методом вихревой электромагнитной гомогенизации (ВЭГ) с применением инновационной установки ВЭГ-160 (ООО «НПП ИНТОР», г. Новочеркасск, Россия), представленной на рисунке 2.1. Установка оснащена автоматической системой дозирования АКЦ и наноразмерной добавки, а также системой выгрузки готового продукта.

Вихревой электромагнитный гомогенизатор представляет собой трехфазный электромагнит, внутри которого расположено рабочее пространство (реактор), выполненное из нержавеющей стали. Рабочими телами являются ферромагнитные стержни из подшипниковой стали, которые под действием магнитного поля перемещаются с большой скоростью по всему объему рабочего пространства, обеспечивая режим смешения в псевдоожиженном слое. В результате чего осуществляется достаточно гомогенное распределение наноразмерной добавки по всему объему огнеупорного вяжущего (АКЦ) и механическое активирование поверхности обрабатываемого материала [102] – [108]: размер частиц уменьшается, удельная поверхность обрабатываемого образца увеличивается [109] – [113].



1 –каркас установки; 2 – источник электропитания с пультом управления; 3 – трехфазный индуктор; 4 – система охлаждения; 5,6 – система дозирования; 7 – бункер для материала
Рисунок 2.1 – Устройство ВЭГ-160

Установка ВЭГ-160 оснащена реактором объемом 6 л и диаметром 140 мм, максимальная масса обрабатываемого материала составляет 1,5 кг. В процессе работы вихревого электромагнитного гомогенизатора генерируется магнитное поле с напряженностью не менее 0,16 Тл, для обеспечения которого требуется источник электропитания с напряжением 380 В и током 10 А.

Перед обработкой осуществляли взвешивание необходимого количества алюминатно-кальциевого цемента и наноразмерной добавки. Масса материала для обработки варьировалась от 100 до 1500 г, время обработки – от 30 до 120 с. Количество наноразмерного SiO_2 варьировалось от 0,4 до 2 масс. %. В процессе модифицирования исходный материал совместно с требуемым количеством наноразмерной добавки и ферромагнитных цилиндров помещали в реактор вихревого электромагнитного гомогенизатора. После обработки готовую смесь выгружали из реактора и отделяли от ферромагнитных цилиндров с применением сита. В устройстве, оснащённом системами дозирования, загрузки и выгрузки, данная последовательность действий реализовывалась в автоматическом режиме. Готовую смесь герметично упаковывали до проведения исследований и изготовления массивных образцов искусственного камня.

Данный метод имеет большой потенциал для применения в промышленных масштабах благодаря более низким энергозатратам по сравнению с классическими технологиями смешения, малому времени обработки материала и эффективному воздействию на размерные характеристики обрабатываемого материала.

2.1.2 Ультразвуковая гомогенизация

Также введение наноразмерных добавок осуществляли при помощи ультразвукового гомогенизатора UIP1000hd (Hielscher, Германия) (рисунок 2.2). Представленный ультразвуковой гомогенизатор имеет мощность 1 кВт и частоту 20 кГц. Генератор обеспечивает подачу электроэнергии, которая преобразуется в механическое движение высокой чистоты – вибрацию титанового зонда амплитудой до 200 мкм, ультразвуковая энергия передается образцу. Таким образом, диспергирование и гомогенизация материалов в жидкостях происходят под воздействием ультразвуковых волн и кавитации.

Ультразвуковую обработку наноразмерного диоксида кремния и оксида графена проводили в течение 30 секунд. Концентрация оксида графена составляла 0,025, 0,05 и 0,1 масс. %. Полученные суспензии использовали в качестве воды затворения при получении искусственных камней из АКЦ.



Рисунок 2.2 – Ультразвуковая установка UIP1000hd

2.1.3 Верхнеприводный смеситель

Также наноразмерные добавки вводили в состав высокоглиноземистого вяжущего при помощи верхнеприводного смесителя Heidolph RZR 2051 (Heidolph, Германия). Выбор данного устройства обусловлен наличием у производителей огнеупорной продукции. Скорость вращения составляла 1000 об/мин, время перемешивания – 3 мин.

2.2 Методика получения образцов цементного камня и огнеупорного бетона

Кубические образцы цементного камня размером 20 × 20 × 20 мм изготавливали из чистого алюминатно-кальциевого цемента и материалов с различным содержанием наноразмерного диоксида кремния и оксида графена. АКЦ массой 100 г смешивали с водой, соотношение В/Ц составляло 0,4. Оксид графена вводили через раствор с применением ультразвукового гомогенизатора. Смешение проводили до должного уровня однородности, после чего смесь укладывали в форму с ребром 20 мм и выдерживали на вибростоле в течение 1 мин. Извлечение образцов выполняли через 12 часов. Гидратацию образцов цементного камня проводили при температуре 25 °С и влажности 80 %. Таким образом, были получены 36 образцов искусственного камня каждого состава. Исследование кинетики набора прочности, а также закономерностей фазо- и структурообразования в процессе гидратации проводили после 1, 7 и 28 суток.

Аналогичным способом были получены лабораторные образцы огнеупорного бетона двух исследуемых марок (North Cast BL 70 и North Cast 80), предназначенных для изготовления конечных изделий (блоки телег нагревательной печи ЛПЦ и фурмы продувки УПК). Образцы представляли собой кубы с ребром 50 и 70 мм. Фурма УПК представляет собой изделие цилиндрической формы, состоящее из металлического стрежня и огнеупорного кожуха, которое используется для продувки инертным газом металлургического агрегата печь-ковш. Образцы

представляли собой кубы с ребром 50 и 70 мм. Огнеупорные бетоны изготавливали в лаборатории центра «Промсервис» сервисного производства ПАО «Северсталь» в соответствии с ТУ 23.30.13.130-001-00186217-2021 «Огнеупорный виброуплотняемый бетон на основе боксита с огнеупорностью более 1750 °С». Смешение основных компонентов огнеупорного бетона и алюминатно-кальциевого вяжущего, доля которого составляла 6 % от массы огнеупорной смеси проводили в соответствии с рецептурой ПАО «Северсталь». С целью предотвращения взаимодействия между огнеупорной смесью и материалом опалубки формы для заливки бетона предварительно смазывали моторным маслом. Огнеупорную смесь заливали в форму и выдерживали на вибростоле в течение 1 мин. Таким образом, были получены 24 образца огнеупорного бетона каждого состава. Физико-механические характеристики образцов огнеупорного бетона исследовали после сушки при температуре 110 °С и обжига при температуре 1200 °С в соответствии с имеющимся лабораторным регламентом. Помимо этого, на каждом этапе исследования изучали термическую стойкость и шлакоустойчивость образцов бетона. На рисунке 2.3 представлены фотографии образцов искусственного камня и огнеупорного бетона.



Рисунок 2.3 – Фотографии массивных образцов

2.3 Методы исследования

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Исследование фазового состава исходных алюминатно-кальциевых цементов и объёмных материалов (искусственного камня) осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА), в основе которого лежит явлении дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества [114] – [116].

Для порошковых и компактных образцов с плоскопараллельной поверхностью был проведен качественный рентгенофазовый анализ с применением рентгеновского дифрактометра Tongda TDM-20 (Dandong Tongda Science & Technology, Китай), внешний вид которого приведён на рисунке 2.4, мощностью 1,2 кВт, с вертикальным гониометром Theta/Theta и излучением Cu-Kα (длина волны 1,5405 Å). Съемку осуществляли по схеме фокусировки по Бреггу-Брентано (рисунок 2.4) в режиме пошагового сканирования (шаг съемки 0,05 °, время экспозиции 3 с). Анализ и расшифровка составов выполнены в программе для рентгенофазового анализа Jade 6 с использованием базы данных PDF-2 database. Количественный анализ фазового состава проводили методом Ритвельда.

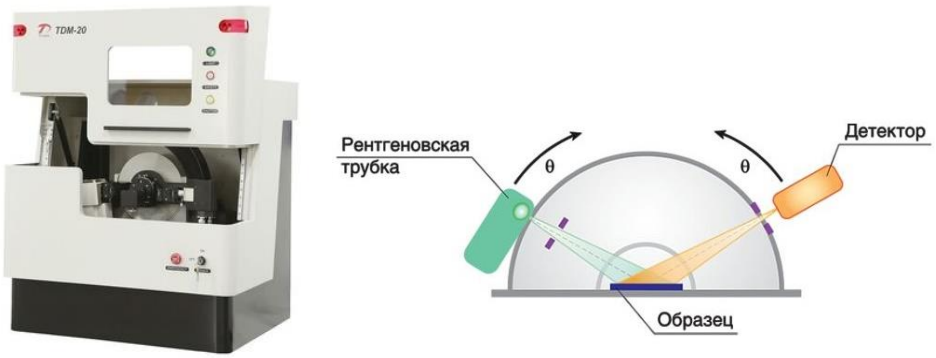


Рисунок 2.4 – Внешний вид дифрактометра Tongda TDM-20 и схема фокусировки по Бреггу-Брентано

2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) заключается в последовательном точечном сканировании образца сфокусированным электронным пучком, перемещающимся по исследуемой поверхности, в результате чего генерируются сигналы различной физической природы: вторичные электроны, обратно отражённые электроны, рентгеновское излучение, Оже-электроны. Сигналы поступают на внутрикамерные детекторы, в результате чего формируется растровое изображение.

Исследование структуры и элементного состава образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 EasyProbe (TESCAN, Чешская Республика) (рисунок 2.5), оснащённом приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) Oxford Instruments INCA x-act (Oxford Instruments Analytical, Великобритания), при разгоняющем напряжении до 30 кВ и разрешении около 5 нм.



Рисунок 2.5 – Внешний вид прибора Tescan Vega 3 EasyProbe

2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) основан на пропускании пучка электронов через ультратонкий образец толщиной менее 100 нм, в результате взаимодействия электронов с образцом в объективной линзе формируется изображение [117], [118]. ПЭМ-изображения были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (JEOL, Япония) (рисунок 2.6), оснащённого термополевой пушкой Шоттки, при ускоряющем напряжении 100 кВ.



Рисунок 2.6 – Внешний вид просвечивающего электронного микроскопа (JEM-2100F) [32]

2.3.4 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) представляет собой передовую методику сканирования поверхности с высоким разрешением, позволяющую исследовать размер, морфологию, текстуру и шероховатость поверхности различных материалов, с разрешающей способностью, достигающей шкалы Ангстремов. Суть метода основана на определении и регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом микроскопа (кантилевера), который установлен на упругой консоли. Сигнал обрабатывается, на основании этого происходит построение пространственного изображения поверхности образца [119] – [121].

В данной работе для анализа размерных характеристик частиц оксида графена использовали атомно-силовой микроскоп AIST-NT SmartSPM-1000 (ООО «АИСТ-НТ», Россия) в режиме прерывистого контакта с кремниевым кантилевером с покрытием Au, который работает на резонансной частоте 154 кГц, со свободной амплитудой порядка 20 нм. Изображения были получены при частоте сканирования 1 Гц и обработаны посредством программного обеспечения Gwyddion.

2.3.5 Рамановская спектроскопия

Спектроскопия комбинационного рассеяния света основана на неупругом рассеянии света, при котором падающее возбуждающее излучение взаимодействует с большинством молекул, что вызывает смещение энергии падающего фотона на величину, равную внутренней колебательной энергии. Колебания молекул возбуждаются поглощением света или светорассеянием, рассеянные протоны передают информацию о свойствах этих молекул [122] – [125]. Рамановская спектроскопия является одним из наиболее мощных инструментов для характеристики углеродных материалов и двумерных материалов, таких как графен и оксид графена. Данный метод передает информацию об энергии колебательной полосы двумерных материалов, при этом не требует какой-либо специальной подготовки образцов. Спектроскопические измерения комбинационного рассеяния света предоставляют подробную информацию о составе, структуре, количестве слоев, дефектах и др. [126] – [128].

В представленной работе для анализа образцов оксида графена методом рамановской спектроскопии был использован спектрометр Thermo DXR (Thermo Fisher Scientific, США) с монохроматическим излучением полупроводникового лазера с длиной волны 532 и 780 нм. Съемку проводили в режиме автоматической выдержки с применением решетки полного спектра.

2.3.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – один из наиболее известных, широкодоступных и используемых методов анализа поверхности. Основными преимуществами метода являются высокая поверхностная чувствительность около 10 нм и возможность получения информации о химическом состоянии элементов в образце. РФЭС является сверхвысокочастотным методом, т.е. исследуемый материал подвергается воздействию рентгеновских лучей, при котором фотоэлектроны, выбрасываемые из поверхностных атомов материала с разными энергетическими уровнями, регистрируются полусферическим анализатором, измеряющим их кинетическую энергию [129], [130].

В данной работе для проведения исследований использовали рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI VersaProbe II 5000 («ULVAC-PHI Inc.», США), который оборудован входной двухступенчатой системой электростатических линз, многоканальным детектором фотоэлектронов и источником монохроматизированного излучения Al-Kα.

2.3.7 Метод термического анализа

Для оценки количества гидратированных фаз в составе образцов были проведены исследования методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с применением термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments, США). Эксперименты осуществляли в атмосфере воздуха с расходом 100 мл/мин. Образцы массой 50 – 60 мг нагревали до 1000 ± 1 °С со скоростью 20 °С/мин. Для данного прибора погрешность определения массы составляет 0,1 мкг.

2.3.8 Анализ удельной поверхности методом БЭТ

Измерение удельной поверхности осуществляли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на установке NOVA 1200 (Quantachrome Instruments, США), изображенной на рисунке 2.7. В основе данного метода лежит процесс адсорбции азота на поверхности исследуемого материала. Анализ удельной площади поверхности заключается в измерении количества газообразного азота, который адсорбировался монослоем на внешней и внутренней поверхности твердого материала [131] – [133]. Погрешность измерения величины удельной поверхности составляет ± 5 %.

Для проведения исследования непосредственно после введения в состав вяжущего материала наноразмерной добавки были отобраны порошковые пробы весом от 1 до 1,5 г и упакованы в герметичную тару. При исследовании материалы взвешивались и дегазировались для

удаления адсорбированных газовых составляющих и водяных паров, которые могли бы оказать влияние на результаты измерения. Время дегазации составляло 4 часа, температура – 200 °С.



Рисунок 2.7 – Установка NOVA 1200 для измерения удельной поверхности

Исследование величины удельной поверхности проводили в соответствии с международным стандартом ISO 9277:2010 «Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода Браунауэра, Эммета и Теллера (метод БЭТ)» [134].

2.3.9 Метод лазерной дифракции

Анализ распределения частиц по размерам проводили на установках Fritsch Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Германия) и Bettersizer ST (Bettersize Instruments LTD, Китай) (рисунок 2.8) методом лазерной дифракции.



Рисунок 2.8 – FRITSCH analysette 22 NanoTec (слева), Bettersizer ST (справа)

Для исследования наноразмерных добавок использовали анализатор распределения частиц по размерам и дзета-потенциала Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Перед измерением всех проб проводили ультразвуковую обработку суспензий с концентрацией 1 мг/мл.

Сущность метода заключается в облучении порошкового тела лазерным пучком, вследствие частичного отклонения лазерного излучения позади пробы возникает характерное кольцеобразное распределение интенсивности, которое измеряется детектором. Из расстояния между этими кольцами рассчитывается размер частиц: большие частицы создают тесно расположенные кольца, маленькие частицы – кольца, расположенные шире. На рисунке 2.9 представлена схема измерения с использованием обратной оптики Фурье.

В зависимости от свойств частиц и требований для анализа используются две распространенные теории: Фраунгофера для больших частиц, точные оптические параметры которых неизвестны, и Ми для мельчайших частиц с известными оптическими параметрами. В данной работе расчёт размера частиц осуществлялся в соответствии с теорией Фраунгофера, описывающей отклонение света исключительно за счет дифракции.

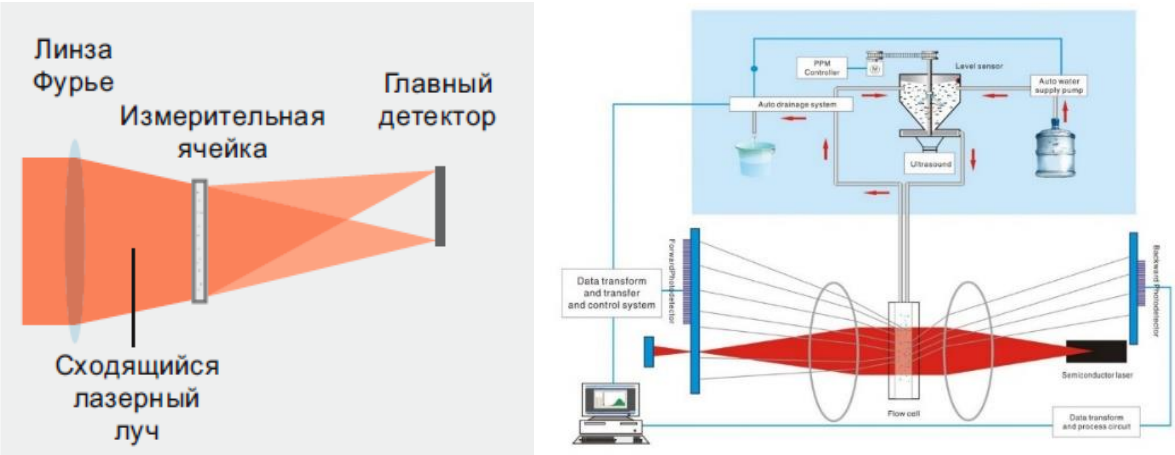


Рисунок 2.9 – Схемы измерений

Для диспергирования пробы образца применяется лопастная мешалка со скоростью 1600 об/мин и ультразвуковой гомогенизатор мощностью 50 Вт. Применением данных диспергирующих устройств позволяет получать стабильные и надежные результаты с погрешностью менее 5 %. При проведении исследований для каждой пробы проводили не менее 5 измерений, после чего рассчитывали средние значения размерных характеристик порошковых проб.

2.4 Методы испытаний цементного камня и огнеупорного бетона

В данной работе одним из направлений является исследование физико-механических характеристик цементного камня, огнеупорных виброуплотняемых бетонов, изделий из них и контрольных образцов. Все испытания проводили в соответствии с ГОСТ 34470-2018 «Бетоны огнеупорные. Общие технические условия» [135]. Были применены специализированные методики, испытательное оборудование, а также осуществлены отбор и подготовка образцов огнеупорных бетонов в соответствии с ГОСТ Р 52541-2006 «Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний» [136], ГОСТ 8179-98 (ИСО 5022-79) «Изделия огнеупорные. Отбор образцов и приемочные испытания» [137], ГОСТ Р 52667-2006 «Огнеупоры неформованные. Правила приемки и методы отбора проб» [138].

2.4.1 Определение плотности и пористости

Методом гидростатического взвешивания определяли кажущуюся плотность ($\rho_к$) образцов цементного камня. Измерение проводили в соответствии с ГОСТ 20018-74 [139] и ГОСТ 7025-91 [140]. Взвешивание осуществляли с использованием аналитических весов AND GR-120 (AND, Япония) с погрешностью измерений ± 0,0001 г в двух средах – на воздухе и в дистиллированной воде ($\rho_в$ = 0,9978 г/см^3). С целью закрытия открытой пористости образцы покрывали тонким слоем вазелина ($\rho_п$ = 0,870 г/см^3) [141]. Для расчёта плотности использовали формулу:

$$\rho_к = \frac{m_1 \rho_в \rho_п}{(m_2 - m_3)\rho_п - m_4 \rho_п} \quad (2.1)$$

где $\rho_к$ – плотность образца, г/см^3;

$\rho_в$ – плотность воды, г/см^3;

$\rho_п$ – плотность слоя, г/см^3;

m_1 – масса образца на воздухе, г;

m_2 – масса образца с вазелином на воздухе, г.

m_3 – масса образца с вазелином в воде, г.

m_4 – масса вазелина (m_2-m_1), г [141].

Пикнометрическую плотность ($\rho_п$) объёмных материалов измеряли посредством гелиевого пикнометра Quantachrome 1000 (Quantachrome Instruments, США) (рисунок 2.10). Данный метод основан на определении изменения давления в измерительной камере после

размещения в ней образца, в тонкую пористую структуру которого проникает гелий и вытесняет газ, объём которого, согласно закону Архимеда, равен объёму самого образца. Значение плотности рассчитывается устройством автоматически путём деления предварительно определенной массы исследуемого материала на истинный объём. Измерение проводили не менее 5 раз для каждого образца, после чего рассчитывали среднее значение. Точность определения плотности составляла 0,02 г/см^3. Относительную плотность (ρ, %) образцов определяли из отношения кажущейся плотности к пикнометрической.



Рисунок 2.10 – Внешний вид прибора Quantachrome 1000

Кажущуюся плотность ($\rho_к$) и пористость (П) огнеупорных бетонов определяли в соответствии с ГОСТ 2409-2014 [143] методом гидростатического взвешивания, а также взвешиванием образцов, высушенных при 110 ± 5 °С, после чего огнеупоры вакуумировали и насыщали жидкостью (дистиллированной водой) для последующего определения массы [144] – [146].

Определение пористости и кажущейся плотности образцов огнеупорного бетона проводили на основе экспериментов по измерению массы. Для расчета кажущейся плотности ($\rho_к$, г/см^3), открытой пористости ($П_о$, %) и общей пористости ($П_{общ}$, %) использовали формулы (2.2, 2.3 и 2.4):

$$\rho_к = \frac{m_{сух}}{m_{нас.ж.} - m_{гидр}} \times \rho_в \quad (2.2)$$

$$П_о = \frac{m_{нас.ж.} - m_{сух}}{m_{нас.ж.} - m_{гидр}} \times 100 \quad (2.3)$$

$$П_{общ} = \frac{\rho_п - \rho_к}{\rho_п} \times 100 \quad (2.4)$$

где, $m_{сух}$ – масса сухого огнеупорного бетона, г;

$m_{нас.ж.}$ – масса насыщенного жидкостью образца на воздухе, г;

$m_{гидр}$ – масса насыщенного жидкостью образца, погруженного в жидкость, г;

$\rho_в$ – плотность насыщающей жидкости (воды), г/см^3;

$\rho_п$ – пикнометрическая плотность образца огнеупорного бетона, г/см^3;

2.4.2 Метод испытания предела прочности при сжатии

Перед испытаниями на одноосное сжатие образцы цементного камня и огнеупорного бетона высушивали в электрошкафу до постоянной массы при температуре 100 ± 5 °С. Для определения прочностных свойств цементного камня до и после введения наноразмерных добавок была использована испытательная машина Instron 150 LX («Instron», США), максимальная нагрузка которой составляет 150 кН. Испытания проводили на серии из 12 кубических образцов каждого состава, размером 20 × 20 × 20 и 50 × 50 × 50 мм, скорость нагружения составляла 1 МПа/с.

В связи с тем, что виброуплотняемые огнеупорные бетоны имеют достаточно высокий предел прочности при сжатии (от 80 до 190 МПа в зависимости от состава и режима обработки) испытательной машины с нагрузкой в 150 кН недостаточно для их разрушения. Для определения прочностных характеристик огнеупорных бетонов методом одноосного сжатия использовали универсальную испытательную установку LF-600 («Walter + Bai AG», Швейцария), для которой максимальное усилие, прикладываемое к образцу, составляет 600 кН. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 4071.1-94 [142] на серии образцов бетона размером 50 × 50 × 50 мм и 70 × 70 × 70 мм, скорость равномерной нагрузки составляла 1 МПа/с.

2.4.3 Неразрушающий метод анализа физико-механических характеристик

Для неразрушающего анализа структурных и механических характеристик огнеупорных бетонов и изделий использовали ультразвуковой импульсный метод с применением дефектоскопа Пульсар 2.1 (ООО «НПП Интерприбор», Россия). Данный метод основан на определении скорости прохождения ультразвуковых волн через исследуемый материал. Использование ультразвукового способа контроля бетонных изделий позволяет достаточно достоверно изучать структуру и однородность исследуемого материала, его прочностные характеристики в соответствии с ГОСТ 17624-2012 [147]. Скорость распространения звука сквозь образец характеризует плотность/пористость, дефектность структуры и прочность исследуемого материала.

В рамках работы проводили сквозное прозвучивание огнеупорного бетона в 3 и 5 точках, как показано на рисунке 2.11. Исследование осуществляли минимум на 5 образцах одного состава по 5 измерений в каждой точке с фиксированием среднего значения скорости распространения звука сквозь образец огнеупорного бетона.

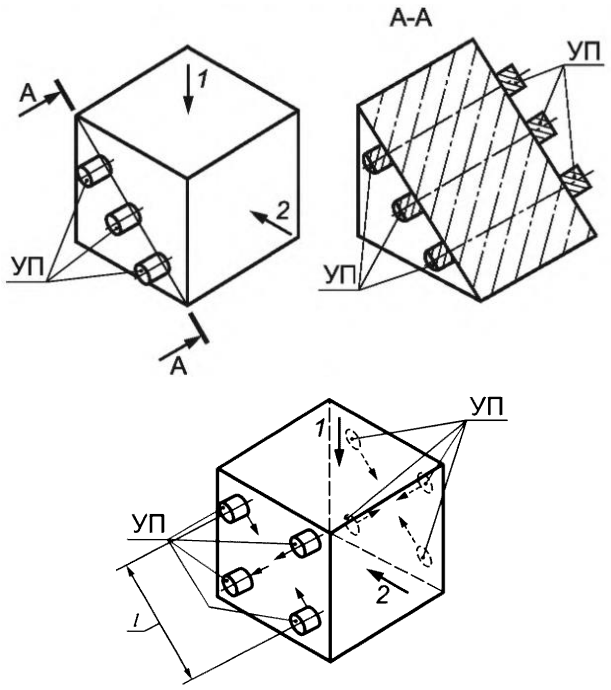


Рисунок 2.11 – Схема сквозного прозвучивания кубического образца огнеупорного бетона [147]

2.4.4 Термическая стойкость

Термическая стойкость характеризует способность огнеупорного бетона противостоять разрушению, которое происходит в результате резкого изменения температуры в процессе нагревания и охлаждения образцов [148].

Термическую стойкость исследовали в соответствии с ГОСТ 7875.2-2018 «Изделия огнеупорные. Метод определения термической стойкости на образцах» [148], [149]. Перед проведением испытания образцы высушивали до постоянной массы и определяли их начальную массу. Образцы огнеупорного бетона (не менее 5 шт каждого состава) кубической формы с ребром 50 мм нагревали в муфельной печи электросопротивления ЭКСП-50 (АО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) до 1000 ± 20 °С, выдерживали при заданной температуре в течение 30 минут, после чего погружали в емкость с проточной водой для охлаждения на 3 минуты. Затем образцы выдерживали на воздухе в течение 5 минут и снова загружали в нагретую муфельную печь. Поочередный нагрев и охлаждение проводили до снижения начальной массы на 20 % или до разрушения огнеупорного бетона. Параллельно с измерением массы после каждой теплосмены образцы исследовали методом ультразвуковой дефектоскопии (Глава 2, раздел 2.4.3).

2.4.5 Шлакоустойчивость

Шлакоуствойчивость, как и способность противостоять высоким температурам, напрямую влияет на стойкость огнеупорных материалов и зависит от скорости взаимодействия с агрессивными жидкими шлаками. Шлакоустойчивость в основном зависит от химического состава жидкого шлака и расплава, а также пористости огнеупора [150], [151].

В данной работе использовали статический метод исследования шлакоустойчивости в тигле. [152] – [155]. Образцы для испытания были подготовлены путем сверления отверстия по центру в верхней грани огнеупорного бетона, которое заполняли сталеплавильным шлаком. Диаметр отверстия составлял 10 мм, а глубина – 20 мм. Все образцы одновременно обжигали в муфельной печи электросопротивления ЭКСП-50 (АО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) при температуре 1300 ± 20 °C в течение 6 часов. В конце испытания образцы подвергали свободному охлаждению в закрытой печи. После обжига все образцы разрезали пополам с помощью автоматического режущего инструмента с водяным охлаждением. Поперечные сечения были сфотографированы и визуально осмотрены. На основе визуальных наблюдений была измерена глубина химического проникновения для каждого образца огнеупорного бетона. Также была проведена дополнительная пробоподготовка образцов и анализ структуры с помощью СЭМ ля более детального изучения зоны химического проникновения шлака.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И ОГНЕУПОРНОГО БЕТОНА

3.1 Характеризация исходных материалов

3.1.1 Алюминатно-кальциевый цемент

На рисунке 3.1 приведена дифрактограмма исходного алюминатно-кальциевого цемента (АКЦ), в таблице 3.1 – результаты количественного фазового анализа. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы соответствуют моноклинному моноалюминату кальция CA пространственной группы P21/c(14), количество которого, согласно расчётам методом Ритвельда, составляет порядка 63 масс. %. Также на дифрактограмме наблюдаются пики, соответствующие диалюминату кальция CA2 (гроссит, C2/c (15), высокое массовое содержание CA2 (31 %) обусловлено высоким содержанием Al_2O_3 в АКЦ [156], соотношение CA к CA2 составляет 2 к 1. Помимо основных фаз CA и CA2 в небольшом количестве (таблица 3.1) обнаруживаются Al_2O_3 C2/m(12), CaO Fm3m(225) и C12A7 (майенит). Нужно отметить, что C12A7 быстро взаимодействует с водой и играет немаловажную роль в образовании зародышей гидратов алюмината кальция [157], что обуславливает высокую скорость твердения данного высокоглиноземистого вяжущего.

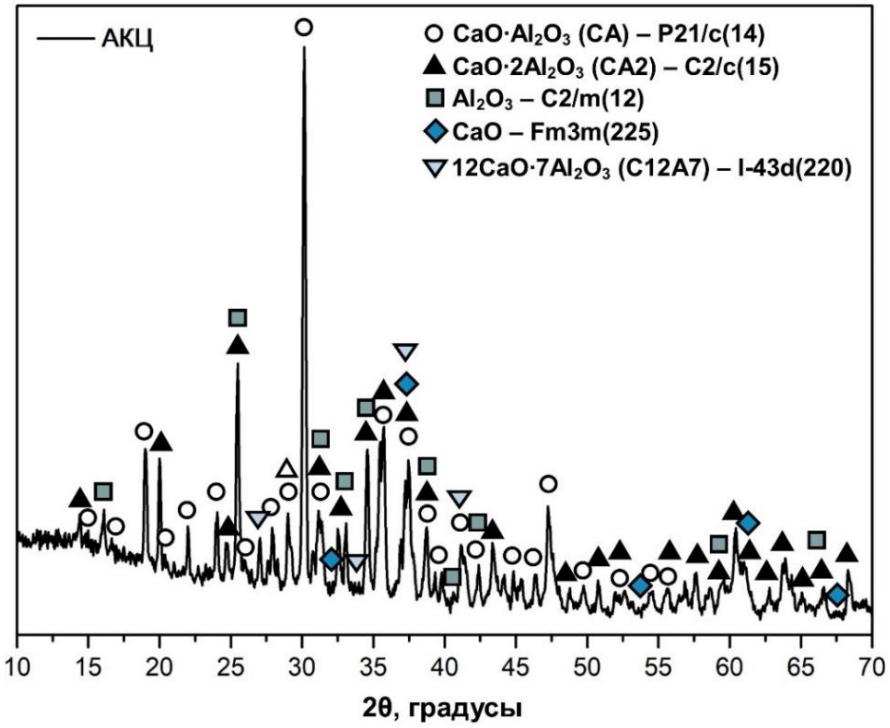


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма исходного АКЦ

Таблица 3.1 – Количественный фазовый анализ АКЦ (метод Ритвельда)

Фаза	Массовая доля фазы в АКЦ, %
CA	63
CA2	31
Al_2O_3	3,9
CaO	1,5
C12A7	0,6

На рисунке 3.2 представлены микрофотографии исходного АКЦ, в таблице 3.2 – элементный состав частиц АКЦ, полученный методом ЭДС. Как видно из рисунка 3.2 а, б, частицы АКЦ имеют оскольчатую морфологию, их размер варьируется от 0,1 до 80 мкм, значения среднего диаметра Де Брукера D[4,3] и удельной поверхности по методу БЭТ составляют 19,5 ± 0,9 мкм и (1,9 ± 0,2) $м^2/г$ соответственно (таблица 3.3).Согласно результатам ЭДС (рисунок 3.2 в – е, таблица 3.2), большинство частиц АКЦ имеют следующий элементный состав: Al, Ca и O, что хорошо согласуется с результатами РФА (рисунок 3.1).

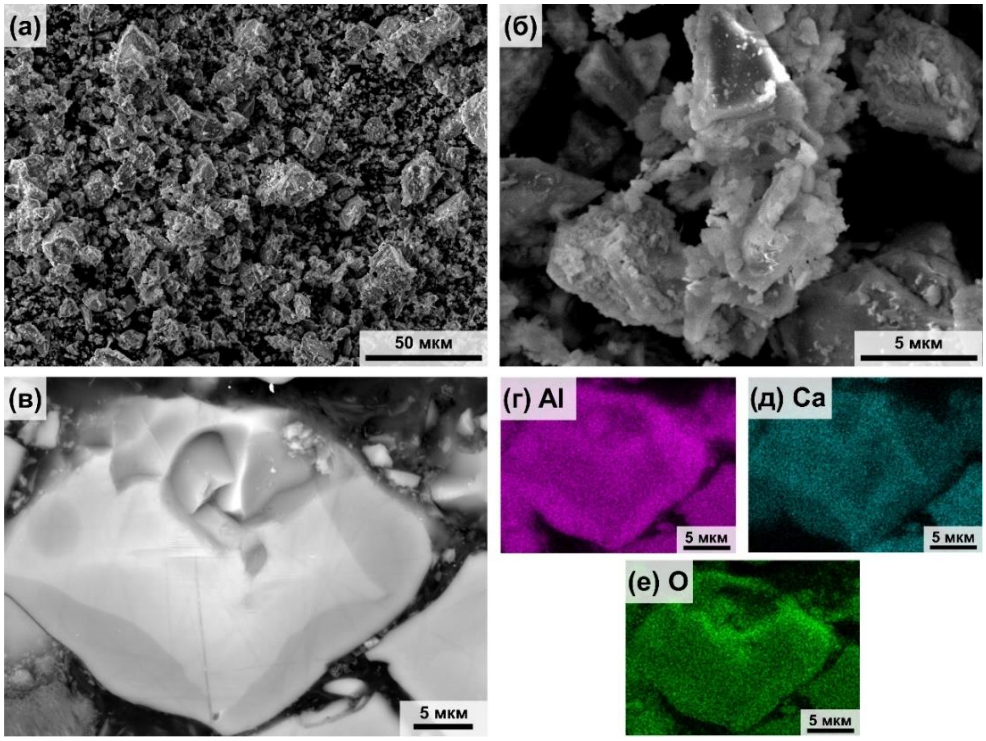
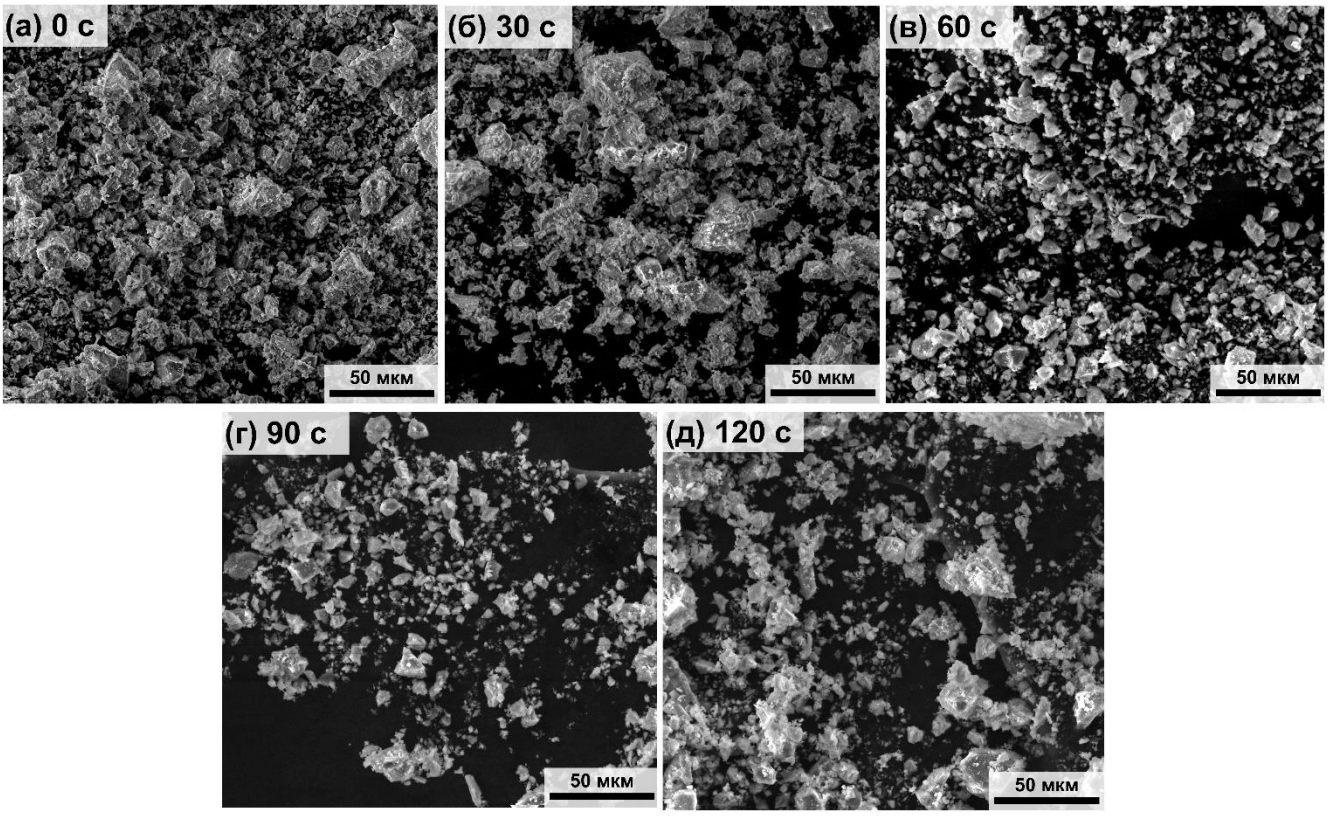


Рисунок 3.2 – (а, б) Морфология и (в) поперечное сечение частиц АКЦ, а также карты распределения элементов (г) Al, (д) Ca, (е) O в частице АКЦ

Таблица 3.2 – Элементный состав частиц АКЦ, полученный посредством ЭДС

Материал	Содержание элементов, масс. %		
	Al	Ca	O
АКЦ	30,3 ± 2,1	14,8 ± 1,7	54,8 ± 5,3

С целью увеличения удельной поверхности и, как следствие, ускорения гидратации, а также повышения прочности [18], [19] исходный алюминатно-кальциевый цемент подвергали механическому активированию в вихревом электромагнитном гомогенизаторе (ВЭГ), для определения оптимального времени механического активирования в ВЭГ изучали морфологию частиц АКЦ (рисунок 3.3) и их распределение по размеру (рисунок 3.4, таблица 3.3) в зависимости от времени обработки: 0, 30, 60, 90 и 120 с. Как видно из рисунков 3.3 а, б и 3.4, обработка в течение 30 с способствовала уменьшению максимального размера частиц примерно с 80 мкм до 65 мкм, при этом значение среднего диаметра D[4,3] уменьшилось с 19,5 ± 1,0 мкм до 12,3 ± 0,6 мкм. Наиболее заметные изменения наблюдались в удельной поверхности, после 30 с в ВЭГ она увеличилась с (1,95 ± 0,15) до (2,12 + 0,11) м^2/г, т.е. примерно на 16 %.



а – 0 с; б – 30 с; в – 60 с; г – 90 с; д – 120 с

Рисунок 3.3 – Морфология частиц АКЦ в зависимости от времени обработки в ВЭГ

После 60 с обработки количество агломератов частиц было значительно меньше в сравнении с исходным АКЦ и после 30 с (рисунок 3.3 в), о чём также свидетельствует изменение формы кривой распределения частиц (рисунок 3.4), значения D[4,3] и удельной поверхности составили 10,4 ± 0,5 мкм и (2,70 ± 0,14) м^2/г. Последующее увеличение времени обработки до 90 и 120 с, несмотря на некоторое уменьшение D[4,3], не приводит к существенному увеличению удельной поверхности, значения которой составляют (2,72 ± 0,14) м^2/г и (2,74 ± 0,14) м^2/г соответственно. В связи с этим, время обработки 60 с в ВЭГ, которое способствует увеличению

удельной поверхности на ~ 55 % в сравнении с исходным АКЦ, было принято за оптимальное. Как и предполагалось, уменьшение размера частиц и, как следствие, увеличение удельной поверхности способствовало повышению прочности с (55,4 ± 2,7) МПа (для исходного АКЦ) до (61,2 ± 2,1) МПа (АКЦ ВЭГ 60 с).

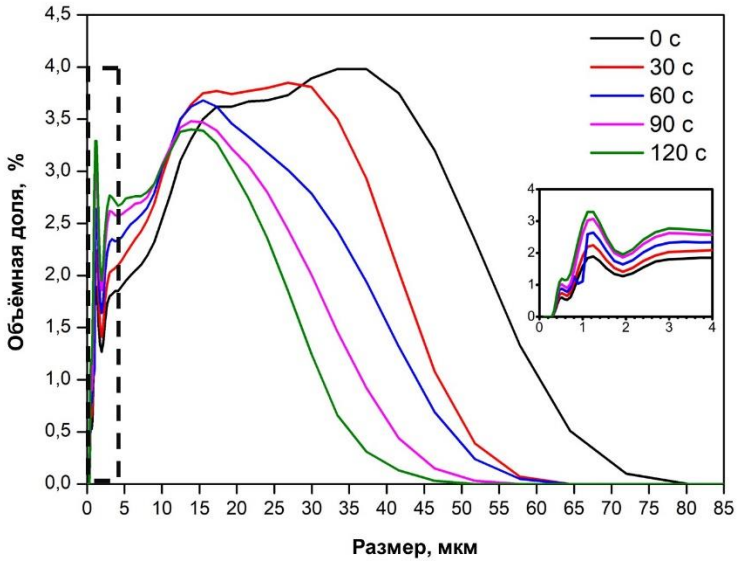


Рисунок 3.4 – Распределение частиц АКЦ по размерам в зависимости от времени обработки в ВЭГ

Таблица 3.3 – Распределение частиц по размерам и удельная поверхность АКЦ в зависимости от времени обработки в ВЭГ

Образец	Время обработки в ВЭГ, с	D[4,3], мкм	D_{10}, мкм	D_{50}, мкм	D_{90}, мкм	Удельная поверхность, $м^2/г$
АКЦ	0	19,5 ± 1,0	1,2 ± 0,06	15,7 ± 0,8	38,5 ± 1,7	1,95 ± 0,15
	30	12,3 ± 0,6	1,1 ± 0,06	8,9 ± 0,4	29,9 ± 1,5	2,12 + 0,11
	60	10,5 ± 0,5	1,0 ±0,05	6,8 ± 0,3	26,3 ± 1,3	2,70 ± 0,14
	90	8,6 ± 0,5	0,9 ± 0,05	5,2± 0,3	21,8 ± 1,1	2,72 ± 0,14
	120	7,4 ± 0,5	0,8 ± 0,04	4,4 ± 0,2	18,8 ± 0,9	2,74 ± 0,14

3.1.2 Диоксид кремния

В настоящей работе в качестве модифицирующей наноразмерной добавки был использован коммерчески доступный гидрофильный диоксид кремния Аэросил 300 (Evonik, Германия), который, как можно видеть по СЭМ-снимкам (рисунок 3.5 а, б), состоит из агломератов частиц размером от 0,5 до 60 мкм. Непосредственно сами частицы диоксида кремния, согласно данным ПЭМ (рисунок 3.5 в), имеют форму близкую к сферической, их

размер варьируется от 5 до 30 нм, средний размер частиц составляет ~ 15 нм. Результаты электронографии и РФА, продемонстрированные на рисунках 3.5 г и 3.6, указывают на аморфное состояние SiO_2 и подтверждают отсутствие каких-либо других фаз в порошке Аэросила. Значение удельной поверхности, измеренное методом БЭТ, составило 288,3 ± 9,4 $м^2$/г.

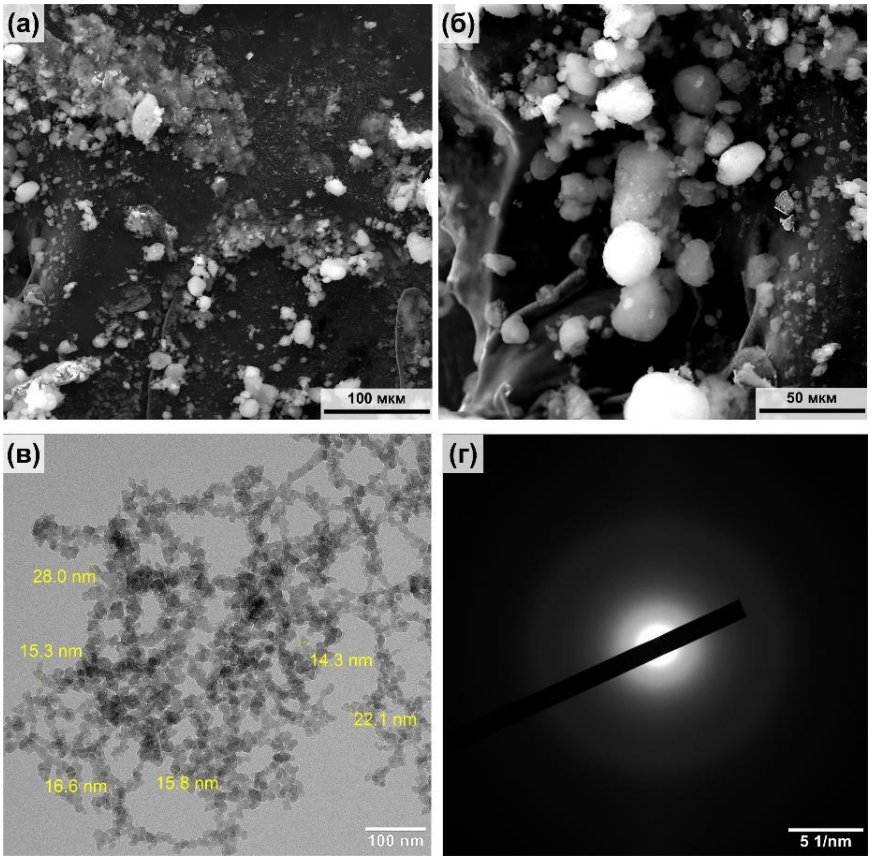


Рисунок 3.5 – (а, б) СЭМ и (в, г) ПЭМ-изображения наноразмерного диоксида кремния

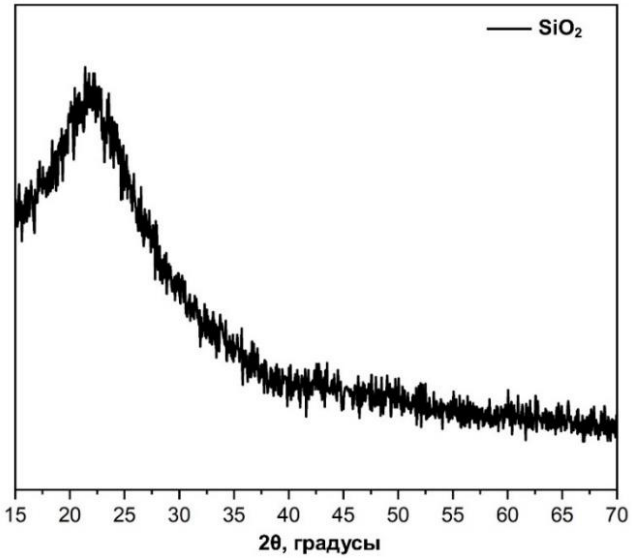


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма наноразмерного диоксида кремния

3.2 Исследование влияния режимов ВЭГ и способов введения на распределение SiO_2 в объёме АКЦ

Исследование влияния режимом ВЭГ и методов введения на распределение SiO_2 в алюминатно-кальциевом цементе осуществляли на смеси АКЦ с 1 масс. % SiO_2, которая для удобства обсуждения обозначена в тексте как 1S. Кривые распределения частиц по размерам и микрофотографии смеси 1S в зависимости от времени обработки в ВЭГ приведены на рисунках 3.7 и 3.8 соответственно, значения D[4,3], D_{10}, D_{50}, D_{90} и удельной поверхности представлены в таблице 3.4.

Наиболее существенные изменения в гранулометрическом составе смеси с 1 масс. % SiO_2, как и в случае исходного АКЦ (рисунок 3.4, таблица 3.3), наблюдаются после 30 и 60 с ВЭГ, область распределения заметно сужается (рисунок 3.7), значение D_{90} снижается с 38,5 ± 1,7 мкм до 26 ± 1,3 и 19,5 ± 1,0 мкм соответственно, значение среднего диаметра D[4,3] уменьшается с 19,5 ± 1,0 мкм до 11,0 ± 0,5 и 8,0 ± 0,5 мкм, что хорошо согласуется с микрофотографиями смеси после 0, 30 и 60 с (рисунок 3.8 а – в). Следует отметить, что после 30 и 60 с ВЭГ удельная поверхность увеличивается в 1,5 и 2,7 раз соответственно в сравнении с АКЦ ВЭГ (0 с, 1,95 ± 0,15 $м^2/г$). Увеличение продолжительности обработки до 90 и 120 с не приводит к изменению вида кривых, о чём также свидетельствуют близкие значения D[4,3], D_{10}, D_{50} и D_{90} (таблица 3.4), что в совокупности с результатами СЭМ (рисунок 3.8 г, д) говорит о достижении предела измельчения и, следовательно, о нецелесообразности более длительной обработки (90 и 120 с) смеси 1S.

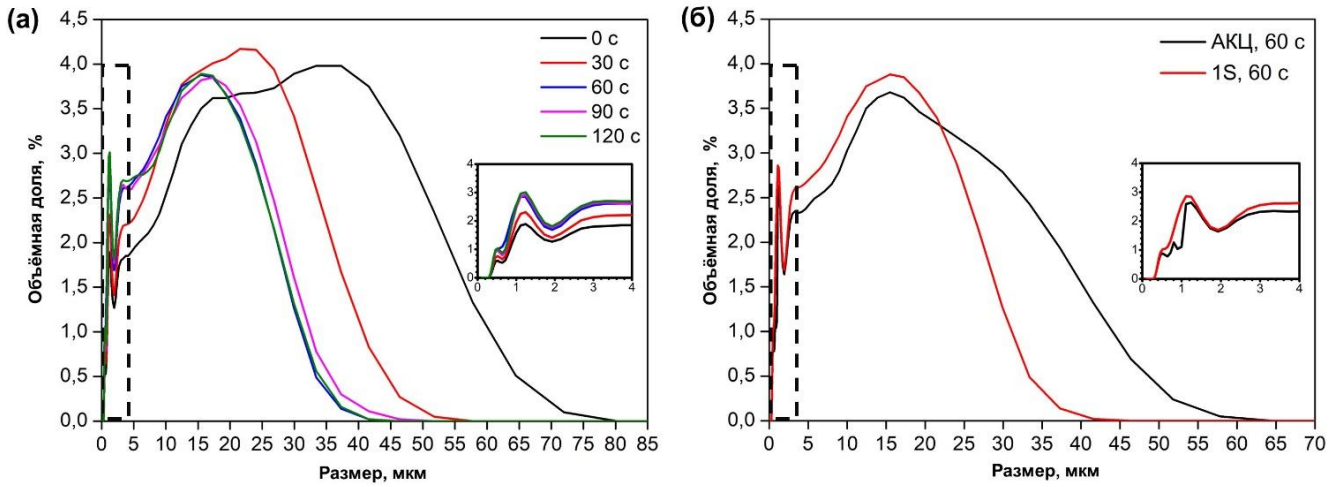
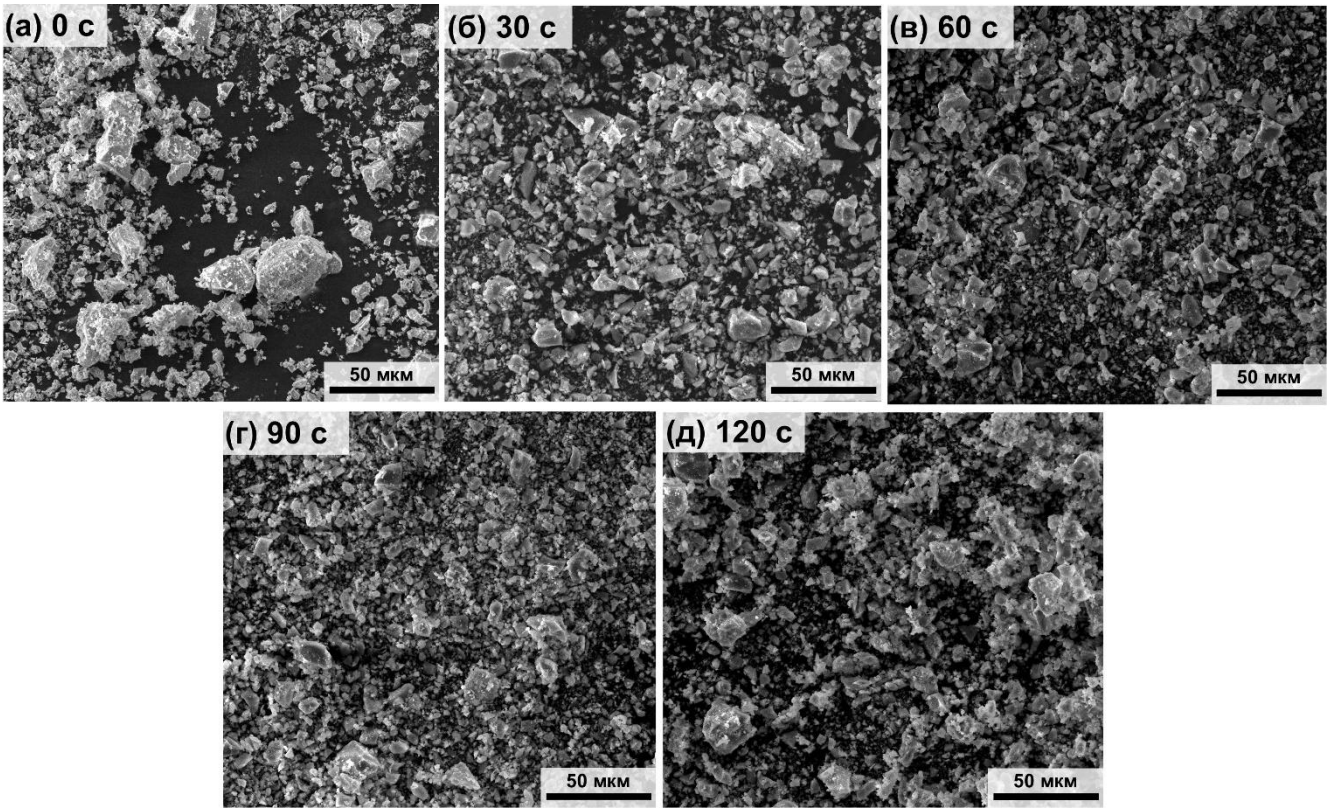


Рисунок 3.7 – Распределение частиц по размерам (а) в образце 1S в зависимости от времени обработки в ВЭГ, а также (б) в образцах АКЦ и 1S после 60 с обработки в ВЭГ



а – 0 с; б – 30 с; в – 60 с; г – 90 с; д – 120 с

Рисунок 3.8 – Морфология частиц 1S в зависимости от времени обработки в ВЭГ

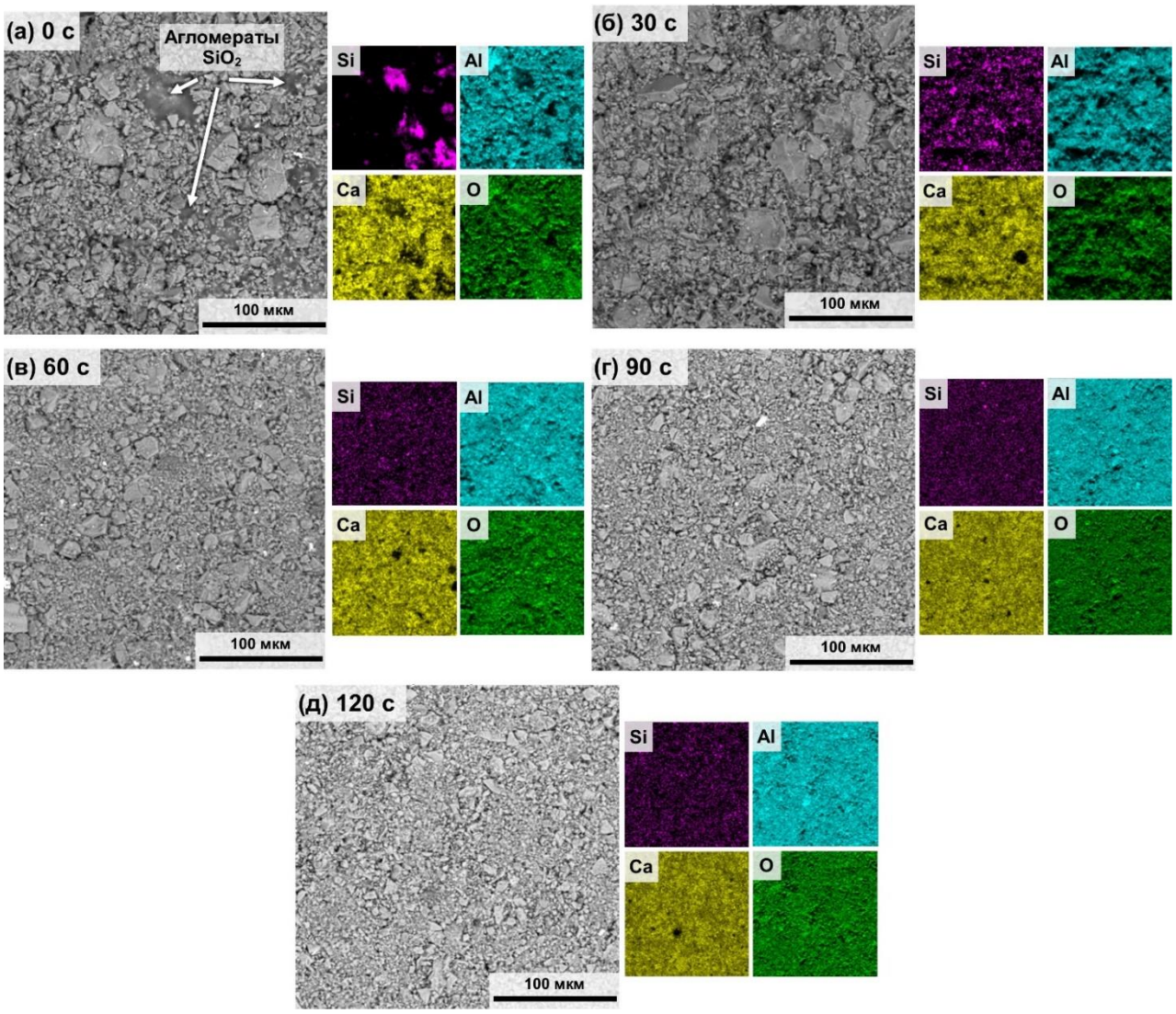
Таблица 3.4 – Распределение частиц по размерам образцов 1S и АКЦ (0 и 60 с) в зависимости от времени обработки в ВЭГ

Образец	Время обработки в ВЭГ, с	D[4,3], мкм	D_{10}, мкм	D_{50}, мкм	D_{90}, мкм	Удельная поверхность, $м^2/г$
АКЦ	0	19,5 ± 1,0	1,2 ± 0,06	15,7 ± 0,8	38,5 ± 1,7	1,95 ± 0,15
	60	10,5 ± 0,5	1,0 ± 0,05	6,8 ± 0,3	26,3 ± 1,3	2,70 ± 0,14
1S	30	11,0 ± 0,5	1,1 ± 0,06	8,2 ± 0,4	26,0 ± 1,3	2,98 + 0,15
	60	8,0 ± 0,5	0,9 ± 0,04	5,4 ± 0,3	19,5 ± 1,0	5,21 ± 0,26
	90	8,4 ± 0,5	0,9 ± 0,04	5,6 ± 0,3	20,5 ± 1,1	5,18 ± 0,25
	120	7,9 ± 0,6	0,9 ± 0,05	5,2 ± 0,3	19,6 ± 1,1	5,20 ± 0,26

Интересно, что кривые распределения образцов АКЦ и 1S после 60 с ВЭГ отличаются. Как видно из рисунка 3.8 б и таблицы 3.4, для 1S характерна более узкая область распределения, максимальный размер частиц не превышает 45 ± 2,3 мкм (для АКЦ – менее 65 ± 3,2 мкм), а значение D_{90} практически на 26 % ниже в сравнении с АКЦ. По-видимому, наноразмерный диоксид кремния выступает в качестве дополнительной мелющей среды, которая способствует более интенсивному измельчению частиц АКЦ [158]–[160] и, как следствие, смещению кривой распределения в сторону меньших значений. После 60 с ВЭГ смесь 1S характеризуется большей

удельной поверхностью (5,21 ± 0,26 м^2/г), значение которой практически в два раза выше, чем у АКЦ ВЭГ (2,70 ± 0,14 м^2/г) после обработки в течение 60 с (таблица 3.4).

На рисунке 3.9 представлены микрофотографии смеси 1S, спрессованной для построения карт распределения Si, Al, Ca и O, после различного времени обработки в ВЭГ. Как можно видеть из рисунка 3.9 а, до обработки между частицами АКЦ (светло-серые области) наблюдаются агломераты SiO_2 (тёмно-серые области), увеличение продолжительности обработки до 30 с приводит к снижению количества агломератов SiO_2 в смеси и уменьшению их размера (рисунок 3.9 б).



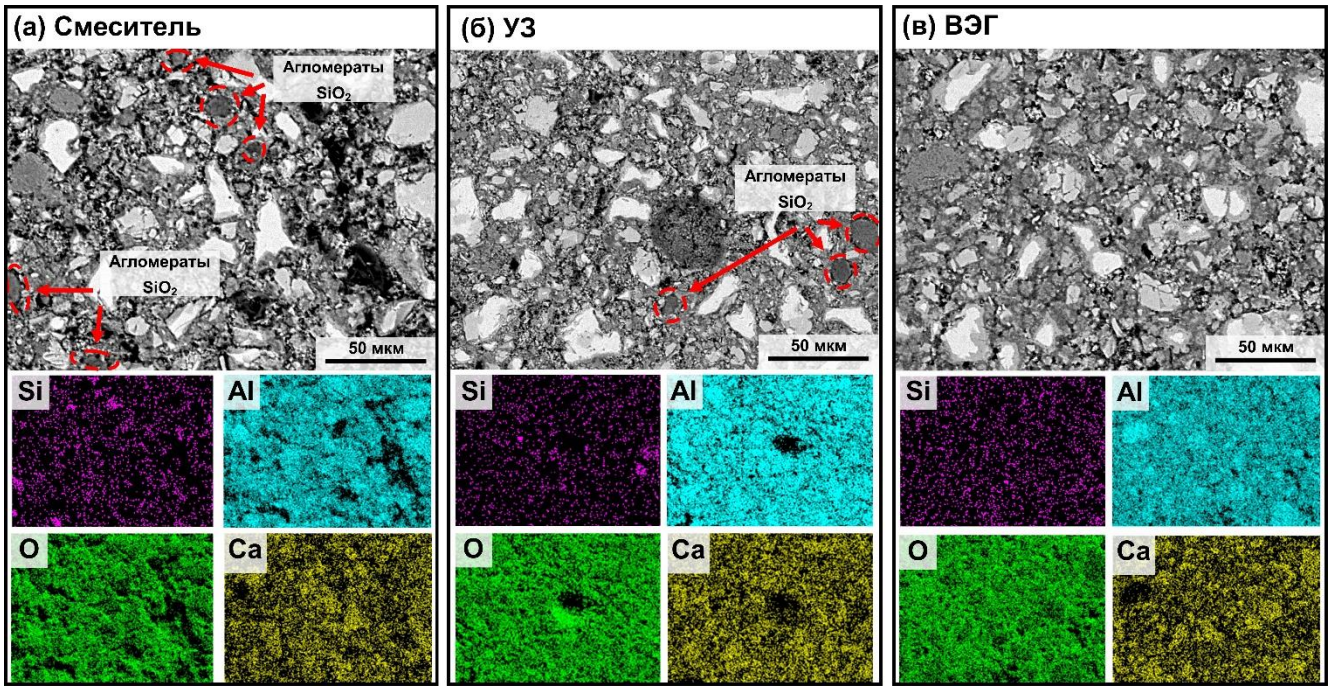
а – 0 с; б – 30 с; в – 60 с; г – 90 с; д – 120 с

Рисунок 3.9 – Микрофотографии и карты распределения элементов (Si, Al, Ca и O) смеси 1S после различного времени обработки в ВЭГ

После 60 с (рисунок 3.9 в) крупные агломераты SiO_2 фактически отсутствуют, что указывает на достаточно равномерное распределение SiO_2 в объёме АКЦ в сравнении с исходной смесью (рисунок 3.9 а) и после 30 с ВЭГ (рисунок 3.9 б), после 90 и 120 с (рисунок 3.9 г, д) смесь

1S выглядит аналогичным образом. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что 60 с является оптимальным временем обработки смеси, так как позволяет достичь относительно равномерного распределения SiO_2 в АКЦ и высокого значения удельной поверхности ($5{,}21 \pm 0{,}14$ м^2/г). Более длительная обработка (90 и 120 с) не приводит к увеличению удельной поверхности из-за достижения предела измельчения и не оказывает существенного влияния на гомогенность распределения SiO_2.

Также было проведено исследование равномерности распределения наноразмерного диоксида кремния в объёме АКЦ в зависимости от способа введения, а именно: (1) посредством верхнеприводного смесителя, (2) ультразвуковой гомогенизации и (3) ВЭГ. Согласно результатам СЭМ и ЭДС, верхнеприводный смеситель (рисунок 3.10 а) и ультразвуковой гомогенизатор (рисунок 3.10 б) не позволяют равномерно распределить SiO_2 объёме АКЦ, о чём свидетельствует присутствие в структуре цементного камня агломератов SiO_2 (тёмно-серые области, яркие розовые области на карте распределения Si), размер которых соотносится с размером агломератов в исходном порошке (рисунок 3.5 а, б). При этом, как можно видеть из рисунка 3.10 в, в структуре цементного камня, полученного из смеси 1S ВЭГ, кремний распределён более равномерно, зоны с повышенной интенсивностью Si не наблюдаются, что указывает на отсутствие крупных агломератов SiO_2.



а – верхнеприводный смеситель; б – ультразвуковая гомогенизация; в – ВЭГ
Рисунок 3.10 – Микроструктуры цементного камня и карты распределения элементов Si, Al, O, Ca в зависимости от метода введения наноразмерного SiO_2

В таблице 3.5 приведены значения прочности при сжатии для АКЦ и АКЦ ВЭГ, а также для образцов 1S, полученных с использованием различных способов введения. Как видно, большое количество агломератов в образце 1S после верхнеприводного смесителя привело к образованию большого количества дефектных участков [89], [90], которые из-за накопленного в них напряжения привели к снижению прочности до (50,2 ± 2,5) МПа в сравнении с исходным АКЦ (55,4 ± 2,7 МПа) и АКЦ ВЭГ (61,2 ± 2,1 МПа), т.е. эффект от модифицирования наноразмерным диоксидом кремния не наблюдался. Ультразвуковая гомогенизация способствовала снижению количества агломератов в структуре цементного камня, о чём также свидетельствует более высокое значение прочности (66,1 ± 2,2) МПа. Наибольшее значение прочности при сжатии (74,2 ± 2,0) МПа, которое на 48 и 11 % выше в сравнении с образцами, полученными с использованием верхнеприводного смесителя и ультразвукового гомогенизатора соответственно, было достигнуто в образце 1S после ВЭГ, где крупные агломераты SiO_2 не наблюдались.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что в сравнении с другими способами введения ВЭГ позволяет более равномерно распределить SiO_2 в объёме АКЦ, и, как следствие, снизить количество дефектных участков в объёмном материале, что в свою очередь приводит к более высокой прочности. Поэтому для введения 0,4, 0,6, 0,8, 1,2 и 2 масс. % SiO_2 (0,4S, 0,6S, 0,8S, 1,2S и 2S соответственно) в АКЦ был выбран метод ВЭГ, который реализовывали в оптимальном режиме (60 с), отработанном на смеси 1S.

Таблица 3.5 – Влияние способа введения наноразмерной добавки на предел прочности при сжатии

Образец	Способ введения	Предел прочности при сжатии, МПа
АКЦ	-	55,4 ± 2,7
АКЦ ВЭГ	-	61,2 ± 2,1
1S	Верхнеприводной смеситель	50,2 ± 2,5
	Ультразвуковой гомогенизатор (УЗ)	66,1 ± 2,2
	ВЭГ	**74,2 ± 2,0**

3.3 Физико-механические свойства цементного камня в зависимости от концентрации SiO_2

На рисунке 3.11 представлена зависимость прочности при сжатии и пористости цементного камня после гидратации при комнатной температуре (28 дней, 25 °С) и гидратации при повышенной температуре (24 ч, 110 °С) от содержания модифицирующей наноразмерной

добавки SiO_2: 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2 и 2 масс. % (0,4S, 0,6S, 0,8S, 1S, 1,2S и 2S соответственно), численные значения прочности, плотности и пористости приведены в таблицах 3.6 и 3.7 соответственно. Как видно из рисунка 3.11 а, прочность возрастает с увеличением концентрации SiO_2 до 1 масс. %, дальнейшее увеличение содержания SiO_2 до 1,2 и 2 масс. % приводит к её снижению. Прочность образца 1S на 28 день была на 34 и 21 % выше, чем у образцов АКЦ и АКЦ ВЭГ соответственно, а после ускоренной гидратации при 110 °С – на 34 и 19 % соответственно. В целом, для всех образцов наблюдается корреляция между прочностью (рисунок 3.11 а) и пористостью (рисунок 3.11 б), так 1S продемонстрировал самые низкие значения пористости, наиболее наглядно разница в плотностях АКЦ ВЭГ и 1S показана на рисунке 3.12. Цементный камень, содержащий 1 масс. % модифицирующей добавки SiO_2 (рисунок 3.12 а, в), характеризуется более плотной структурой в сравнении с АКЦ ВЭГ (рисунок 3.12 б, г), в котором обнаруживается множество пор, в том числе крупных размером порядка 0,1 – 0,3 мм.

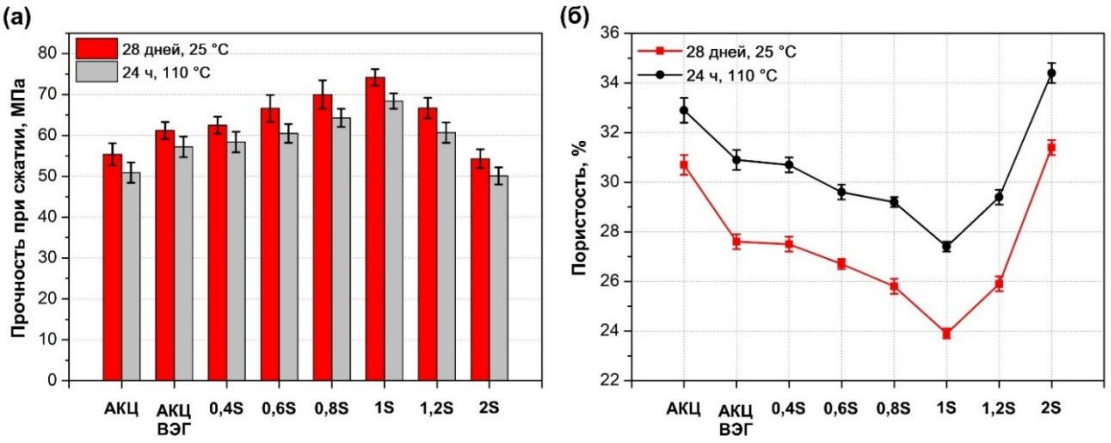


Рисунок 3.11 – (а) Прочность при сжатии и (б) пористость образцов с различной массовой долей наноразмерного SiO_2

Таблица 3.6 – Результаты измерения предела прочности при сжатии образцов с различной массовой долей наноразмерного SiO_2

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа	
	28 суток, 25 °С	24 часа, 110 °С
АКЦ	55,4 ± 2,7	50,9 ± 2,5
АКЦ ВЭГ	61,2 ± 2,1	57,2 ± 2,5
0,4S	62,5 ± 2,1	58,4 ± 2,5
0,6S	66,6 ±3,3	60,5 ± 2,3
0,8S	70,0 ±3,5	64,3 ± 2,2
1S	**74,2 ± 2,0**	**68,4 ± 1,9**
1,2S	66,7 ± 2,5	60,7 ± 2,5
2S	54,3 ± 2,3	50,1 ± 2,1

Таблица 3.7 – Плотность и пористость образцов с различной массовой долей наноразмерного SiO_2

Образец	Кажущаяся плотность, г/см^3		Пикнометрическая плотность, г/см^3		Пористость, %	
	24 часа 110 °С	28 суток 25 °С	24 часа 110 °С	28 суток 25 °С	24 часа 110 °С	28 суток 25 °С
АКЦ	2,22 ± 0,05	2,52 ± 0,05	3,31 ± 0,03	3,64 ± 0,04	32,9 ± 0,5	30,7 ± 0,4
АКЦ ВЭГ	2,37 ± 0,03	2,70 ± 0,04	3,43 ± 0,03	3,73 ± 0,03	30,9 ± 0,4	27,6 ± 0,3
0,4S	2,37 ± 0,02	2,69 ± 0,05	3,42 ± 0,03	3,71 ± 0,03	30,7 ± 0,3	27,5 ± 0,3
0,6S	2,44 ± 0,02	2,77 ± 0,04	3,47 ± 0,03	3,78 ± 0,03	29,6 ± 0,3	26,7 ± 0,2
0,8S	2,49 ± 0,03	2,82 ± 0,04	3,52 ± 0,03	3,80 ± 0,04	29,2 ± 0,2	25,8 ± 0,3
1S	**2,67 ± 0,02**	**2,98 ± 0,03**	**3,68 ± 0,03**	**3,87 ± 0,04**	**27,4 ± 0,2**	**23,9 ± 0,2**
1,2S	2,52 ± 0,04	2,78 ± 0,05	3,57 ± 0,03	3,75 ± 0,04	29,4 ± 0,3	25,9 ± 0,3
2S	2,10 ± 0,05	2,45 ± 0,05	3,25 ± 0,03	3,52 ± 0,05	34,4 ± 0,4	31,4 ± 0,3

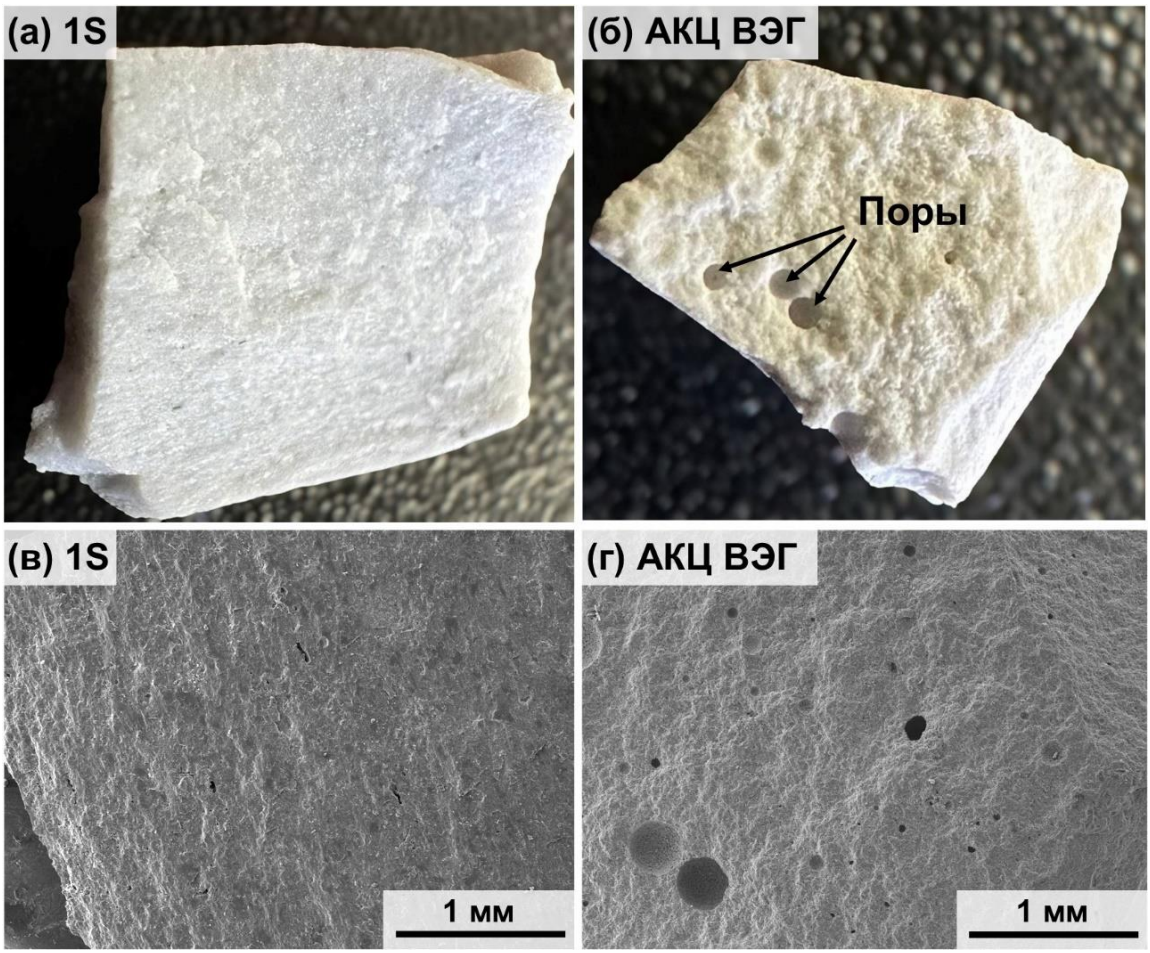


Рисунок 3.12 – (а, б) Фотографии и (в, г) микрофотографии образцов 1S и АКЦ ВЭГ после 28 дней гидратации

Возрастание прочности и снижение пористости в интервале концентраций SiO_2 от 0 до 1 масс. %, по-видимому, обусловлено следующим. Во-первых, SiO_2 заполняет поры цементного камня, уплотняя его структуру [75], [166]–[168], и, следовательно, чем больше SiO_2, тем более плотной становится структура (эффект наполнителя). Во-вторых, по мере увеличения массового содержания наноразмерного диоксида кремния расстояние между частицами сокращается, это препятствует росту кристаллов продуктов гидратации, реализуется упрочнение по Холлу-Петчу [73]. Снижение прочности образцов 1,2S и 2S происходило на фоне повышения их пористости, которая могла образоваться в результате плохой дисперсии наноразмерного диоксида кремния при повышенных концентрациях и, как следствие, образования агломератов, которые в свою очередь приводят к образованию дефектных участков в виде пустот, являющихся концентраторами напряжений [90], [169]–[171]. В случае образца 2S избыток наноразмерного диоксида кремния также мог оказать негативное влияние на процесс гидратации, ограничив прямой контакт между водной фазой и безводными компонентами АКЦ за счёт практически полного покрытия поверхности моноалюмината и диалюмината кальция, в результате после 28 дней среди всех образцов 2S характеризовался наибольшей пористостью (31,4 %). Аналогичный эффект от избытка наноразмерной добавки был продемонстрирован в работе [185].

Таким образом, результаты показали, что среди выбранных концентраций наноразмерного диоксида кремния значительного повышения прочностных характеристик и минимальных значений пористости удаётся достичь при введении 1 масс. % SiO_2, поэтому данный состав был выбран в качестве оптимального. Последующее изучение процесса гидратации с целью установления механизмов взаимодействия модифицирующей добавки SiO_2 и АКЦ осуществляли на образце 1S.

3.4 Влияние наноразмерного диоксида кремния на процесс гидратации АКЦ

3.4.1 Кинетика набора прочности, эволюция фазового состава и микроструктуры в процессе гидратации

Для более объективной оценки влияния модифицирующей добавки наноразмерного диоксида кремния на физико-механические свойства и процесс гидратации высокоглиноземистого вяжущего были выбраны образцы АКЦ ВЭГ и 1S, полученные с использованием ВЭГ, поскольку, как было продемонстрировано в пункте 3.1.1 и подразделе 3.2, ВЭГ оказывает влияние на размер частиц, удельную поверхность и, следовательно, прочностные характеристики материалов. На рисунке 3.13 показаны кинетика набора прочности при сжатии, а также пористость образцов АКЦ ВЭГ и 1S после 1, 7 и 28 дней гидратации, численные значения,

в том числе для исходного АКЦ, приведены в таблицах 3.8 и 3.9. Для обоих образцов по мере увеличения времени гидратации прочность увеличивалась (рисунок 3.13 а) вместе со снижением пористости (рисунок 3.13 б), при этом наибольший набор прочности порядка 45 и 51 % для АКЦ ВЭГ и 1S соответственно происходит в течение 1 суток, затем скорость набора прочности снижается. После 1, 7 и 28 дней прочность при сжатии образца 1S была на 23, 35 и 45 % соответственно выше, чем у АКЦ ВЭГ, также 1S характеризовался более низкой пористостью (рисунок 3.13 б).

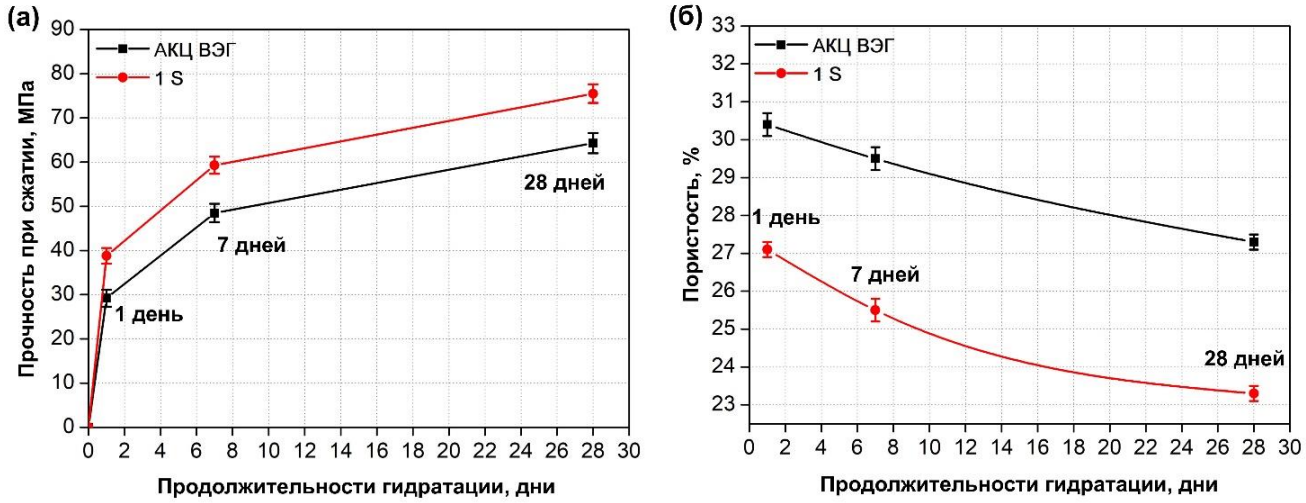


Рисунок 3.13 – (а) Кинетика набора прочности при сжатии и (б) пористость в зависимости от времени гидратации (1, 7 и 28 дней, 25 °С) для образцов АКЦ ВЭГ и 1S

Таблица 3.8 – Результаты измерения предела прочности при сжатии образцов АКЦ, АКЦ ВЭГ и 1S после 1, 7 и 28 дней гидратации

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа		
	1 день	7 дней	28 дней
АКЦ	25,2 ± 2,3	43,4 ± 2,4	56,9 ± 2,5
АКЦ ВЭГ	29,2 ± 1,9	48,5 ± 2,1	64,3 ± 2,3
1S	**38,8 ± 1,8**	**59,3 ±1,9**	**75,5 ± 2,1**

Таблица 3.9 – Плотность и пористость образцов АКЦ, АКЦ ВЭГ и 1S после 1, 7 и 28 дней гидратации

Образец	Кажущаяся плотность, г/см^3			Пикнометрическая плотность, г/см^3			Пористость, %		
	1 день	7 дней	28 дней	1 день	7 дней	28 дней	1 день	7 дней	28 дней
АКЦ	1,80 ± 0,04	2,11 ± 0,04	2,50 ± 0,05	2,59 ± 0,03	3,05 ± 0,03	3,51 ± 0,04	32,6 ± 0,3	30,8 ± 0,3	29,1 ± 0,3
АКЦ ВЭГ	1,89 ± 0,02	2,25 ± 0,03	2,63 ± 0,03	2,65 ± 0,03	3,19 ± 0,03	3,62 ± 0,04	30,4 ± 0,3	29,5 ± 0,3	27,3 ± 0,2
1S	**1,98 ± 0,02**	**2,57 ± 0,03**	**2,95 ± 0,04**	**2,73 ± 0,03**	**3,45 ± 0,03**	**3,85 ± 0,04**	**27,1 ± 0,2**	**25,5 ± 0,3**	**23,3 ± 0,2**

На рисунке 3.14 показаны фрагменты дифрактограмм АКЦ ВЭГ и 1S (интервал углов 2θ: 10 – 40°), которые наиболее наглядно демонстрируют влияние времени гидратации (1, 7 и 28 дней), а также 1 масс. % модифицирующей добавки SiO_2 на фазовый состав образцов. После первых суток на дифрактограммах обоих образцов обнаруживаются интенсивные пики основных фаз алюминатно-кальциевого цемента CA и CA2, соотношение интенсивностей дифракционных максимумов CA и CA2 схоже с их соотношением в исходном АКЦ (рисунок 3.1), преобладающей фазой является CA, однако, согласно количественному РФА, соотношение CA:CA2 снизилось с 2:1 до 1,8:1 и 1,4:1 для АКЦ ВЭГ и 1S соответственно. Также на дифрактограммах АКЦ ВЭГ и 1S наблюдаются два основных пика метастабильной фазы C2AH8, остальные рентгеновские линии C2AH8 накладываются на рентгеновские линии CA и CA2. На дифрактограмме 1S примерно на 12,5° присутствует пик, соответствующий основному пику метастабильной фазы CAH10, как и в случае C2AH8, остальные пики CAH10 характеризуются меньшей интенсивностью и совпадают с дифракционными максимумами CA и CA2. Отсутствие основного пика метастабильной фазы CAH10 в образце АКЦ ВЭГ может быть связано с её низким содержанием (уравнения 1.2 и 1.3, Глава 1).

Существенные изменения в фазовом составе АКЦ ВЭГ и 1S наблюдались после 7 дней гидратации. Увеличение времени гидратации привело к образованию стабильных фаз C3AH6 и AH3 (гиббсит) и промежуточной фазы $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O$ (C4AH13), а также заметному снижению интенсивности пиков CA в сравнении с образцами после 1 дня, соотношение CA:CA2 составило 1:1 и 1:1,3 для АКЦ ВЭГ и 1S соответственно, что указывает на снижение массовой доли моноалюмината кальция в процессе гидратации, особенно в случае образца с 1 масс. % SiO_2. После 28 дней гидратации фазовый состав обоих образцов остаётся практически неизменным,

наблюдается увеличение интенсивности пиков стабильных фаз C3AH6 и AH3. В АКЦ ВЭГ массовая доля моноалюмината кальция в интервале от 7 до 28 дней продолжила снижаться, после 28 дней в образце соотношение CA:CA2 составило 1:1,3, в то время как для 1S оно осталось практически неизменным (1:1,4).

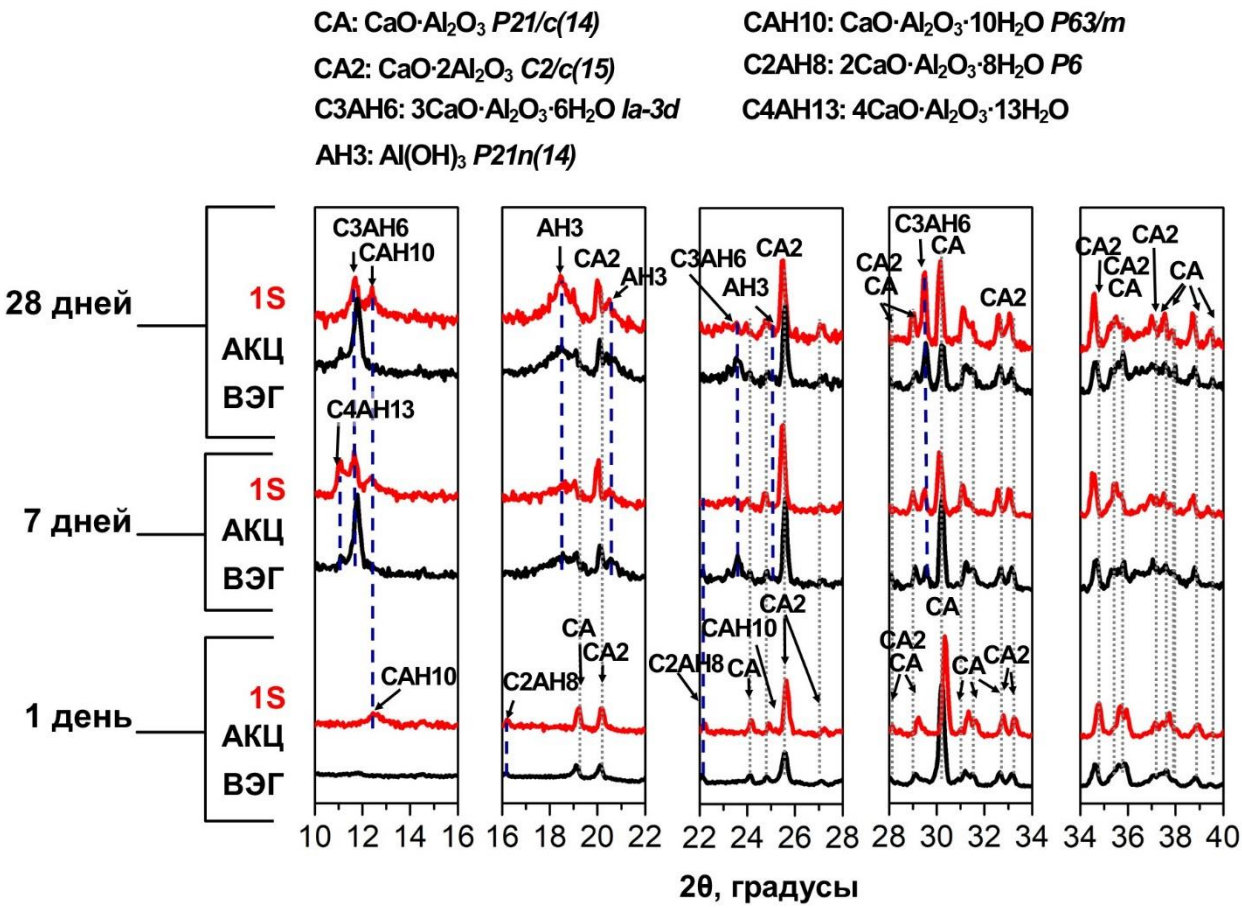
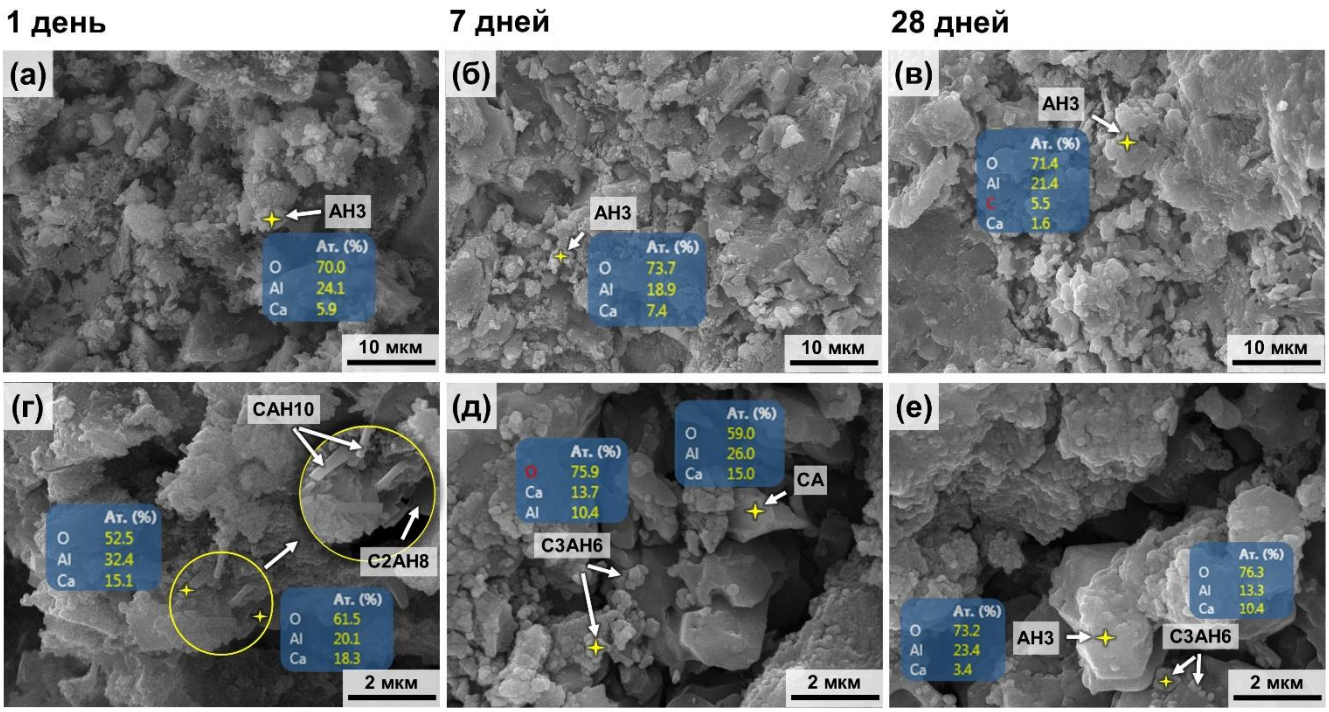


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы образцов АКЦ ВЭГ и 1S после 1, 7 и 28 дней гидратации

Эволюцию микроструктуры в процессе гидратации исследовали посредством СЭМ, на рисунке 3.15 представлены микрофотографии изломов АКЦ ВЭГ после 1, 7 и 28 дней отверждения. После первых суток (рисунок 3.15 а, г) в образце АКЦ ВЭГ обнаруживается в достаточно большом количестве образующий гелеобразную массу флоккулированный аморфный AH3 ($Al(OH)_3$) [172]. Также вблизи крупных пор наблюдаются кристаллы двух типов: (1) пластинчатой морфологии и (2) в форме вытянутой гексагональной призмы диаметром ~ 0,19 мкм и высотой ~ 0,8 мкм. Согласно результатам ЭДС, соотношение Ca:Al в этих кристаллах составляет ~ 1:1 и ~ 1:2 соответственно. Исходя из формы и элементного состава кристаллов, можно заключить, что это кристаллогидраты метастабильных фаз: (1) C2AH8 ($2CaO·Al_2O_3·8H_2O$) [173], [174] и (2) CAH10 ($CaO·Al_2O_3·10H_2O$) [175]. В целом, в образце зачастую можно встретить зоны, покрытые аморфным AH3, с малым количеством кристаллогидратов.



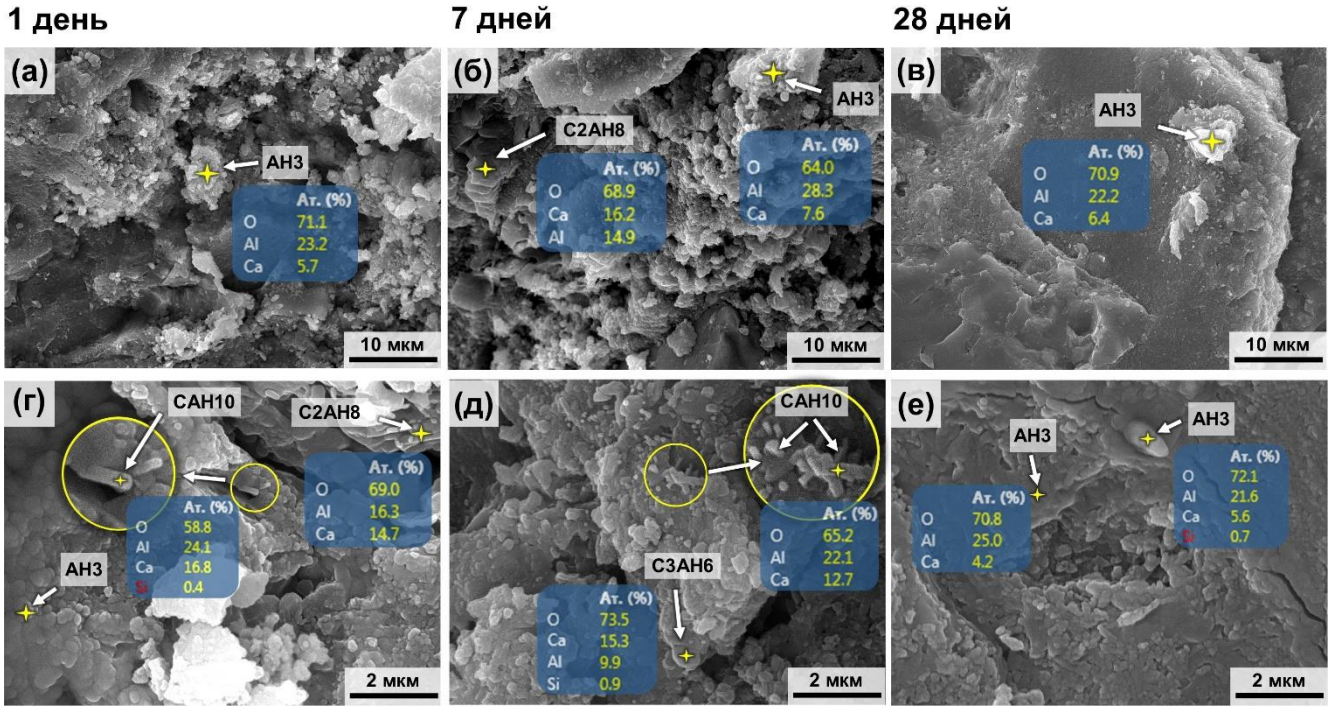
а, г – 1 день; б, д – 7 дней; в, е – 28 дней

Рисунок 3.15 – Эволюция микроструктуры АКЦ ВЭГ в процессе гидратации

В интервале 1 – 7 дней происходило превращение метастабильных гидратов в стабильные, в результате после 7 дней (рисунок 3.15 б, д) в структуре в большом количестве наблюдаются зернистые кристаллы со средним размером порядка 0,4 мкм и соотношением Ca:Al = 1,5:1, соответствующие стабильному гидрату C3AH6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$)[172], [176]. AH3 в основном присутствует в виде гелеобразной массы, хотя в некоторых её зонах обнаруживаются пластинчатые кристаллы, что указывает на формирование гиббсита, наблюдаемого на дифрактограмме АКЦ ВЭГ после 7 дней отверждения (рисунок 3.14). Следует отметить, что призматические кристаллы CAH10 не были обнаружены, а пластинчатый C2AH8 наблюдался лишь в некоторых отдельных местах. Дальнейшее увеличение времени гидратации до 28 дней (рисунок 3.15 в, е) привело к полному превращению метастабильного C2AH8 и, как следствие, увеличению количества C3AH6 и AH3 (аморфного и гиббсита).

Несмотря на малое количество модифицирующей добавки наноразмерного диоксида кремния, в микроструктурах изломов образцов АКЦ ВЭГ (рисунок 3.15) и 1S (рисунок 3.16) наблюдаются существенные отличия. Уже после первых суток (рисунок 3.16 а, б) цементный камень 1S по сравнению с АКЦ ВЭГ (рисунок 3.15 а, б) обладал более плотной структурой. В достаточно большом количестве обнаруживались округлые частицы, образующие единый гелеобразный слой. Согласно ЭДС, этот гелеобразный слой состоит преимущественно из аморфного AH3, также наблюдаются призматические кристаллы CAH10 и пластины C2AH8.

После 7 дней гидратации (рисунок 3.16 б, д) в структуре 1S обнаруживаются кристаллы C3AH6 зеренной морфологии, их средний размер составляет ~ 0,24 мкм, что на 40 % меньше в сравнении с C3AH6 в АКЦ ВЭГ. В отличие от АКЦ ВЭГ, в образце 1S после 7 дней наблюдаются невысокие призматические кристаллы CAH10, а также пластинчатый C2AH8. Следует отметить, что в 1S призматические кристаллы CAH10 вне зависимости от продолжительности гидратации характеризуются меньшими линейными размерами, их диаметр составляет ~ 0,1 мкм, высота – порядка 0,2 мкм, что в 2 и 4 раза соответственно меньше в сравнении с CAH10 в АКЦ ВЭГ. Меньшие размеры кристаллогидратов могут быть объяснены тем, что равномерно распределённый вокруг частиц АКЦ наноразмерный диоксид кремния, как и нано-TiO_2 [185] и γ-Al_2O_3 [215], препятствует их росту в процессе гидратации. Кристаллы C3AH6 и CAH10 окружены гелеобразной массой, состоящей преимущественно из аморфного AH3. Увеличение продолжительности гидратации до 28 дней (рисунок 3.16 в, е) за счет увеличения количества продуктов гидратации, способствовало ещё большему уплотнению структуры, сформировавшийся на поверхности частиц АКЦ плотный гелеобразный слой, исходя из результатов ЭДС, в основном состоит из флоккулированного аморфного AH3, количество которого больше в 1S в сравнении с АКЦ ВЭГ.



а, г – 1 день; б, д – 7 дней; в, е – 28 дней
Рисунок 3.16 – Эволюция микроструктуры 1S в процессе гидратации

В ряде исследований [66], [72], [163], [177]–[181] в результате взаимодействия высокоглиноземистого вяжущего, SiO_2 и воды образовывались фазы типа катоита (C3ASnHm) и

стратлингита (C2ASH8), а также различные гидраты алюмосиликата кальция (C-A-S-H), которые не были обнаружены методами РФА и СЭМ в образце 1S. Это может быть обусловлено тем, что из-за низкого содержания наноразмерного диоксида кремния (1 масс. %) концентрация силикат-ионов в водной фазе также была низкой [182] − [184], что, в свою очередь, не привело к обнаружению кремнийсодержащих кристаллогидратов.

3.4.2 Термический анализ

На рисунке 3.17 приведены термогравиметрические кривые (ТГ) образцов АКЦ ВЭГ и с добавкой 1 масс. % SiO_2 (1S), а также их производные термогравиметрические кривые (ДТГ), которые были построены на основе данных ТГА с целью определения температурных границ различных групп гидратированных фаз, присутствующих в АКЦ ВЭГ и 1S.

По ТГ-кривым АКЦ ВЭГ и 1S после 1, 7 и 28 дней гидратации (рисунок 3.17 а, в, д) можно заметить схожую тенденцию потери массы. Меньшие значения $\Delta m_{общ}$ (%), которые приведены в таблице 3.10, наблюдались у образцов после 1 дня гидратации, после 7 дней потеря массы увеличивается практически в два раза в сравнении с первыми сутками и остаётся практически такой же после 28 дней. Также можно заметить, что введение 1 масс. % SiO_2 привело к большей потере массы после 1 и 7 дней (таблица 3.10) по сравнению с исходным АКЦ, что указывает на большую степень гидратации 1S.

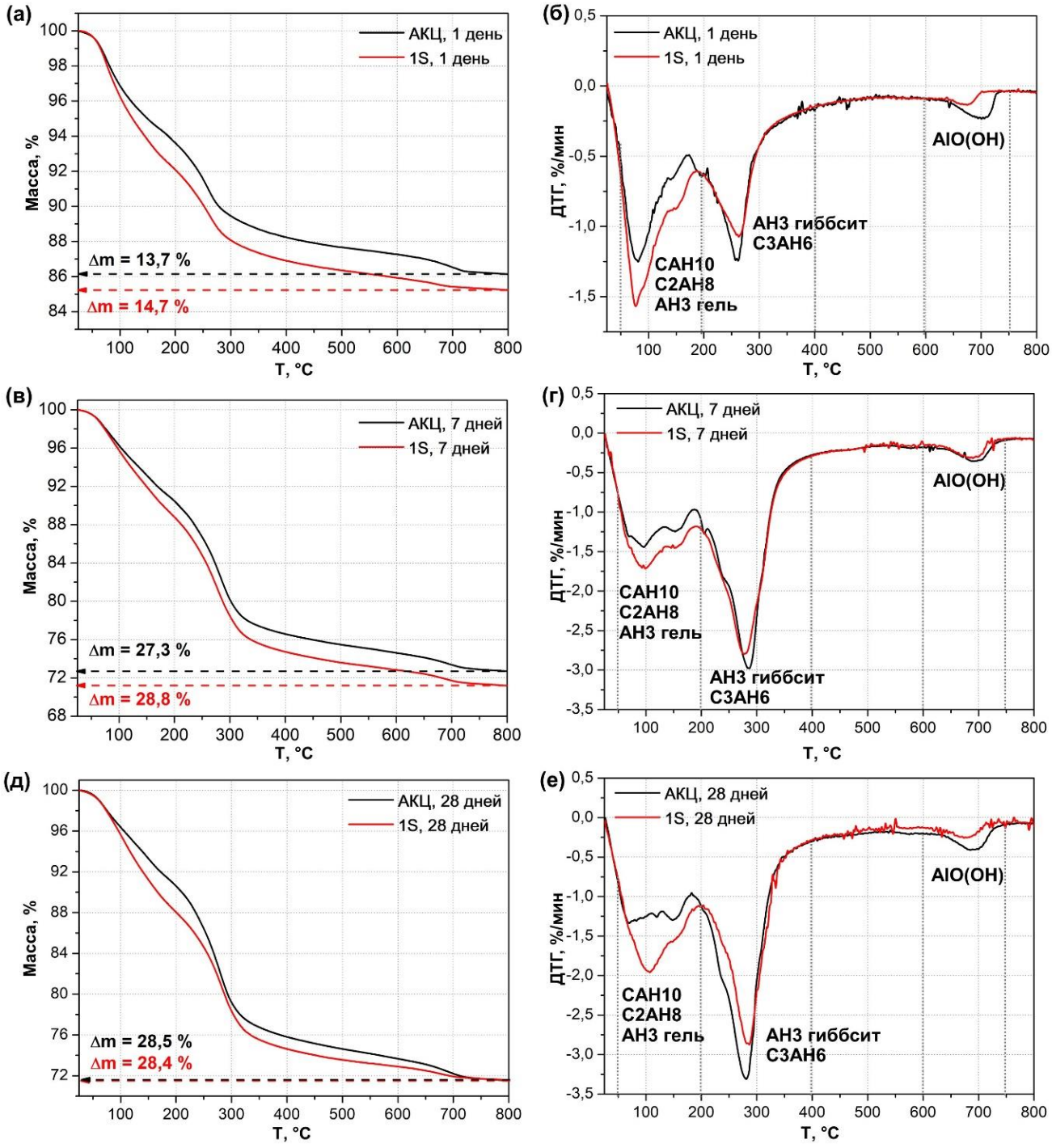
На ДТГ-кривых АКЦ ВЭГ и 1S (рисунок 3.17 б, г) наблюдается три интервала потери массы: (1) от 60 до 200 °C, (2) от 200 до 400 °C и (3) от 600 до 700 °C, которые указывают на то, что процесс дегидратации всех образцов протекал в несколько стадий. Первый и второй температурные интервалы представляют собой совокупность сразу нескольких эндоэффектов, характеризующихся близкими температурами разложения продуктов гидратации. Количество гидратированных фаз в том или ином температурном интервале напрямую коррелирует с потерей массы в этом интервале, которая была рассчитана для первого (Δm_1: 60 – 200 °C), второго (Δm_2: 200 – 400 °C) и третьего (Δm_2: 600 – 750 °C) эндоэффектов на 1, 7 и 28 сутки отверждения в соответствии с уравнениями (3.1), (3.2) и (3.3) [164], [165], результаты расчётов представлены в таблице 3.10 и на рисунке 3.18:

$$\Delta m_1 = \frac{M_{60}-M_{200}}{M_{800}} \times 100\ \% \quad (3.1)$$

$$\Delta m_2 = \frac{M_{200}-M_{400}}{M_{800}} \times 100\ \% \quad (3.2)$$

$$\Delta m_2 = \frac{M_{600}-M_{750}}{M_{800}} \times 100\ \% \quad (3.3)$$

где M_{60}, M_{200}, M_{400} и M_{800} – масса образца при температурах 60, 200, 400, 600, 750 и 800 °C (масса сухого образца) соответственно.



а, б – 1 день; в, г – 7 дней; д, е – 28 дней

Рисунок 3.17 – ТГ и ДТГ кривые исходного АКЦ и с 1 масс. % SiO_2 после 1, 7 и 28 дней гидратации

Таблица 3.10 – Общая потеря массы ($\Delta m_{общ}$) и потеря массы в трёх температурных интервалах (Δm_1, Δm_2 и Δm_3) АКЦ ВЭГ и 1S, выраженная в процентах от сухой массы образца ($\Delta m_{общ}$), на 1, 7 и 28 день отверждения

Образец	Δm_1, % (60 – 200 °C)			Δm_2, % (200 – 400 °C)			Δm_3, % (600 – 750 °C)			$\Delta m_{общ}$, %		
	1	7	28	1	7	28	1	7	28	1	7	28
АКЦ ВЭГ	6,6	11,9	11,8	6,2	19,9	**20,7**	1,2	2,4	2,8	13,7	27,3	28,5
1S	**8,4**	**14,4**	**15,4**	6,1	19,8	18,8	**0,7**	**2,1**	**1,6**	**14,7**	**28,8**	28,4

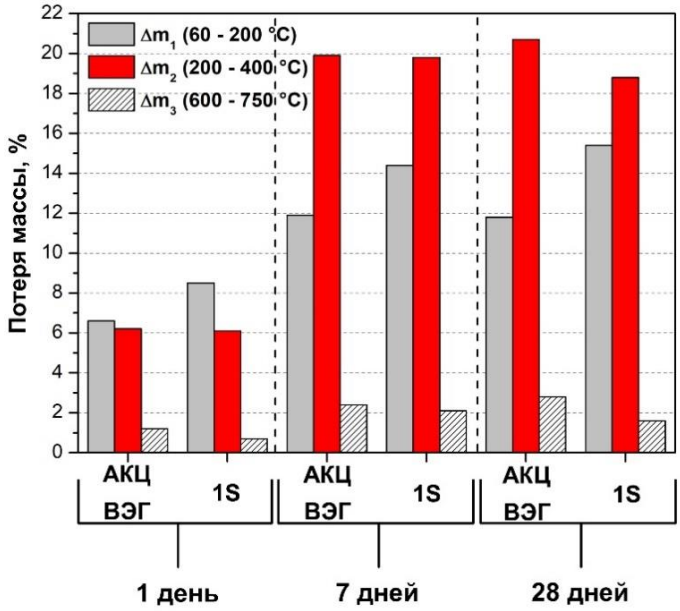


Рисунок 3.18 – Потеря массы в трёх температурных интервалах (Δm_1, Δm_2 и Δm_3) АКЦ и 1S, выраженная в процентах от сухой массы образца, на 1, 7 и 28 день отверждения

Первый эндоэффект, располагающийся в температурном интервале от 60 до 200 °C, связан с испарением свободной воды и разложением АН3 гель ($T_{разл}$ = 90 – 100 °C), САН10 ($T_{разл}$ = 100 – 175 °C) и С2АН8 ($T_{разл}$ = 140 – 200 °C) (рисунок 3.17), которые обладают низкой плотностью и способствуют быстрому заполнению пространства [163]. Как можно видеть, введение 1 масс. % SiO_2 привело к увеличению потери массы, что указывает на возрастание содержания перечисленных выше фаз и, следовательно, степени гидратации. В образце с наноразмерным диоксидом кремния количество метастабильных фаз после 1, 7 и 28 дней на 28, 23 и 32 % соответственно больше в сравнении с АКЦ ВЭГ (рисунок 3.18). К примеру, пики фазы САН10 (рисунок 3.14) были обнаружены только на дифрактограммах образца 1S, кроме того, согласно микроструктурным исследованиям (рисунок 3.15 и 3.16), в цементном камне с 1 масс. % SiO_2 формируется большее количество гелеобразного аморфного АН3, что, по-видимому, также

вносит вклад в увеличение потери массы в интервале от 60 до 200 °С. Увеличение продолжительности гидратации с 1 до 7 дней привело к возрастанию количества гидратированных фаз в первом температурном интервале, для АКЦ ВЭГ и 1S потеря массы увеличилась в 1,8 и 1,7 раза соответственно. Интересно отметить, что существенной разницы между значениями Δm_1 после 7 и 28 дней не наблюдалось, в связи с тем, что АКЦ является быстротвердеющим вяжущим, у которого основная часть гидратированных фаз образуется в первые 7 дней.

Второй интервал потери массы, наблюдаемый при температурах от 200 до 400 °С, связан с дегидратацией стабильных фаз С3АН6 ($T_{разл}$ = 300 – 350 °С) и АН3 (гиббсит) ($T_{разл}$ = 290 – 330 °С) [163, 178], количество которых, исходя из глубины второго эндоэффекта, превышает количество метастабильных фаз (Δm_1) после 7 и 28 дней, что хорошо согласуется с результатами РФА (рисунок 3.14). Введение в состав АКЦ наноразмерного диоксида кремния способствовало образованию большего количества метастабильных фаз и АН3 геля (8,3 %) в сравнении со стабильными (6 %) после 1 дня гидратации (рисунок 3.18). Значения Δm_2 после 1 и 7 дней были практически одинаковыми для обоих образцов (таблица 3.10, рисунок 3.18), после 28 дней потеря массы Δm_2 образца 1S была на 9 % ниже, чем у АКЦ ВЭГ.

Третий эндоэффект, находящийся в интервале от 600 до 700 °С, соответствует разложению AlO(OH) ($T_{разл}$ = 600 – 700 °С) на аморфный Al_2O_3 и H_2O [44, 163]. Дегидратация данной фазы напрямую влияет на пористость и проницаемость цементного камня и огнеупорного бетона при повышенных температурах, что влечёт за собой снижение прочности и огнеупорности. Как можно видеть, добавление наноразмерного диоксида кремния способствовало снижению количества AlO(OH), о чём свидетельствует менее глубокий третий эндоэффект на ДТГ-кривых образца 1S, на 42, 13 и 43 % после 1, 7 и 28 дней гидратации соответственно (таблица 3.10).

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что наиболее существенная потеря массы и заметное увеличение количества гидратированных фаз происходят в течение первых 7 дней, при этом скорость набора прочности максимальна в первые сутки, затем в интервале от 1 до 7 дней немного снижается, после 28 дней потеря массы и количество гидратированных фаз остаются практически на том же уровне, что и после 7 дней гидратации, скорость набора прочности в интервале от 7 до 28 дней также достаточно низкая. Всё это указывает на то, что гидратация АКЦ ВЭГ и 1S протекает довольно интенсивно в течение первых 7 дней, затем процесс существенно замедляется из-за исчерпывания центров зародышеобразования и реагентов (частиц цемента, ионов кальция Ca^{2+}, алюмината $Al(OH)^{4-}$ и воды), для осаждения продуктов гидратации [73]. Учитывая большую потерю массы образца с 1 масс. % SiO_2 в процессе гидратации, можно однозначно заключить, что добавление наноразмерного диоксида

кремния способствует ускорению процесса гидратации безводных фаз CA/CA2 и, следовательно, образованию большего количества гидратированных фаз за аналогичный промежуток времени.

3.4.3 Механизм гидратации АКЦ в присутствии наноразмерного SiO_2

Основываясь на результатах исследований, приведённых выше, предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии 1 масс. % модифицирующей добавки наноразмерного диоксида кремния при комнатной температуре. На рисунке 3.19 схематично представлены механизмы гидратации АКЦ без SiO_2 и в его присутствии. Как было показано в более ранних исследованиях [5], [179], [185], гидратация алюминатно-кальциевого цемента начинается со взаимодействия поверхности частиц моноалюмината и диалюмината кальция с водой и высвобождения ионов кальция Ca^{2+} и алюмината $Al(OH)^{4-}$ в жидкую фазу (рисунок 3.19 а). По достижении предела насыщения в растворе начинается индукционный период гидратации, в ходе которого образуются зародыши гидратов. Когда количество зародышей достигает критического значения, кристаллогидраты начинают активно расти, их количество существенно возрастает, что указывает на завершение индукционного периода и начало периода ускорения. По мере увеличения их количества на поверхности безводных фаз растворение компонентов АКЦ замедляется (период замедления), при полном покрытии поверхности частиц цемента плотными продуктами гидратации преобладает диффузия, что указывает на период стабильности.

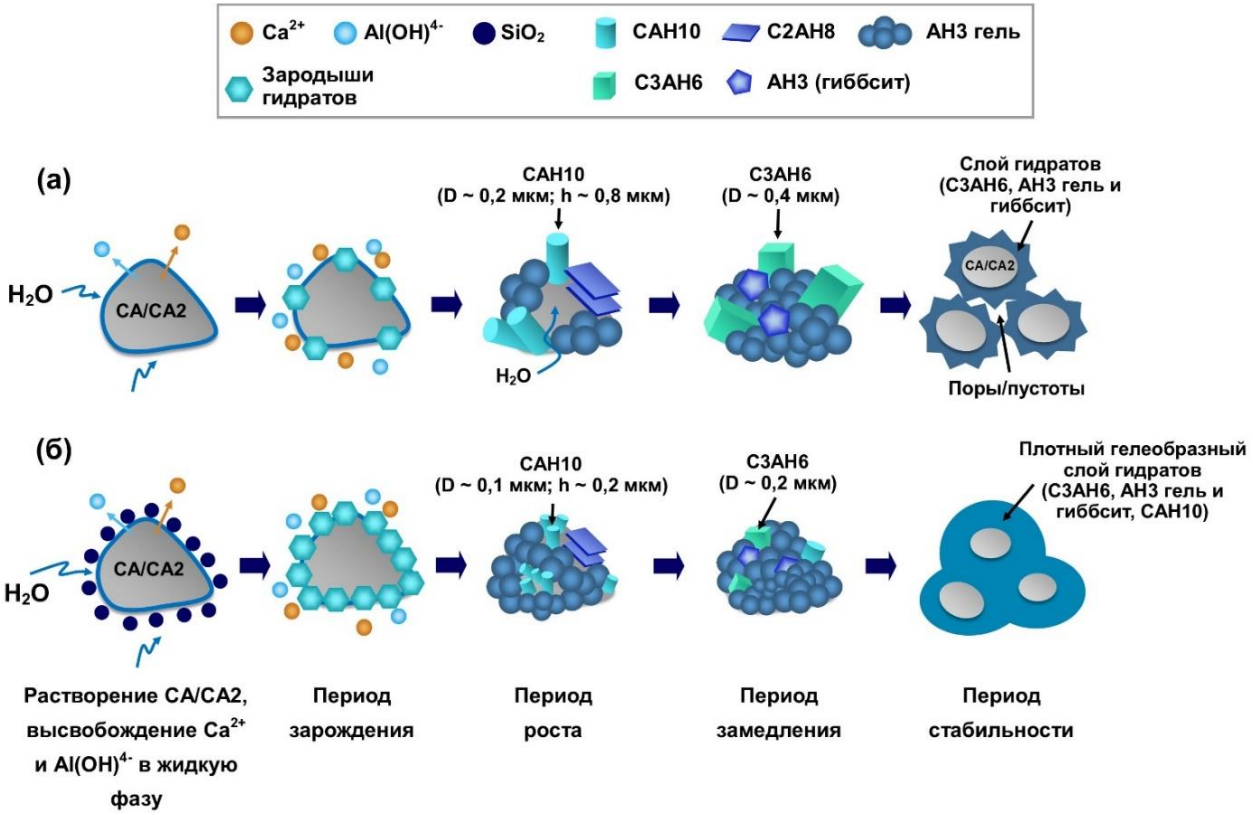


Рисунок 3.19 – Механизм гидратации (а) АКЦ и (б) АКЦ с 1 масс. % SiO_2

Введение оптимального количества (1 масс. %) наноразмерного диоксида кремния приводит к изменению механизма гидратации (рисунок 3.19 б). Равномерно распределённые посредством ВЭГ гидрофильные наночастицы SiO_2 с большой удельной поверхностью (288 $м^2/г$), высвобождая захваченную воду, действуют как центры зародышеобразования и роста гидратов не только на поверхности частиц АКЦ, но и в порах. Это приводит к ускорению гидратации и повышению её степени на стадиях зарождения и роста. В результате за аналогичный промежуток времени в цементном камне с SiO_2 растворяется большее количество безводных минеральных фаз (моноалюмината и диалюмината кальция) и, следовательно, образуется большее количество гидратов в сравнении с АКЦ без нано-SiO_2, индукционный период сокращается. В то же время хорошая дисперсия наночастиц SiO_2 в цементной пасте ограничивает рост продуктов гидратации, из-за чего формируются более мелкие кристаллы, в частности САН10 и С3АН6, линейные размеры которых в несколько раз меньше в сравнении с кристаллами в АКЦ ВЭГ без добавки, структура уплотняется. Поверхность частиц АКЦ покрывается плотным гелеобразным слоем гидратов (рисунок 3.16 а, г), который с увеличением времени гидратации уплотняется (рисунок 3.16 б, в, д, е), препятствуя транспортировке ионов между раствором и АКЦ, процесс гидратации лимитируется диффузией на границах фаз, что приводит к его замедлению, период стабильности наступает быстрее, чем в случае не модифицированного АКЦ. В результате модифицирование АКЦ 1 масс. % SiO_2 способствует формированию более плотной и компактной структуры цементного камня за счёт образования плотного гелеобразного слоя гидратов на поверхности частиц АКЦ и в порах. Дополнительный вклад в уплотнение цементного камня и, следовательно, повышение прочности вносит подавление превращения метастабильных фаз в кристаллогидраты С3АН6, увеличивающих пористость при комнатной температуре [66].

3.5 Влияние наноразмерного диоксида кремния на свойства огнеупорного бетона

3.5.1 Физико-механические характеристики

На рисунке 3.20 и в таблицах 3.11 – 3.13 представлены результаты измерения предела прочности при сжатии, а также плотности и пористости огнеупорных бетонов с различной массовой долей модифицирующей добавки диоксида кремния для опорных блоков телег ЛПЦ (рисунок 3.20 а, б) и фурм УПК (рисунок 3.20 в, г) после сушки при 110 °С и отжига при 1200 °С. Главное отличие данных огнеупорных бетонов заключается в выбранных смесях огнеупорных заполнителей [186]. Смесь, которую использовали в огнеупорах для блоков телег ЛПЦ, преимущественно состоит из муллита (более 50 масс. %), а также включает в себя различные формы оксида алюминия (табулярный, диспергирующий, реактивный) и другие добавки.

Поскольку фурмы УПК используются при непосредственном контакте с расплавом, то при производстве таких огнеупорных бетонов основой смеси заполнителей является боксит разных фракций, количество которого составляет порядка 70 масс. %. В обоих случаях (для блоков телег ЛПЦ и фурм УПК) в качестве вяжущего для базового огнеупора (БО) использовали необработанный в вихревом электромагнитном гомогенизаторе алюминатно-кальциевый цемент, в случае остальных образцов огнеупорных бетонов (АКЦ ВЭГ, 0,4S – 2S) были применены обработанные предварительно в ВЭГ алюмининатно-кальциевый цемент и смеси АКЦ с наноразмерным диоксидом кремния.

Как можно видеть из рисунка 3.20, все образцы огнеупорных бетонов для фурм УПК характеризуются меньшей пористостью и большей прочностью в сравнении с огнеупорными бетонами для блоков телег ЛПЦ. В среднем значения прочности огнеупорных бетонов для фурм УПК после сушки (110 °С) и отжига (1200 °С) на 13 и 8 % выше, чем бетонов для ЛПЦ, разница в пористости менее ощутима и составляет 2,5 (110 °С) и 2,7 % (1200 °С). Также для всех огнеупорных бетонов справедливо заметить, что после отжига при 1200 °С прочность повышается на ~ 35 % (ЛПЦ) и ~ 30 % (УПК), что обусловлено снижением пористости в процессе спекания АН3, С3АН6 и других компонентов [38].

Для огнеупорных бетонов для блоков телег ЛПЦ и фурм УПК прослеживается аналогичная зависимость пористости (рисунок 3.20 а, в) и прочности (рисунок 3.20 б, г) от типа используемого вяжущего (необработанное/обработанное в ВЭГ) и количества модифицирующей добавки. Как и ожидалось из результатов исследований цементного камня (см. подраздел 3.3), предварительная обработка АКЦ в вихревом электромагнитном гомогенизаторе способствовала снижению пористости и закономерному повышению прочности на 10 – 17 % (в зависимости от типа бетона и сушки/отжига) в сравнении с БО. Образцы 0,4S характеризовались примерно такими же пористостью и прочностью, как и у АКЦ ВЭГ, то есть эффект от модифицирования отсутствовал. Увеличение массового содержания наноразмерного диоксида кремния приводит к снижению пористости, наиболее наглядно разница в микроструктурах АКЦ ВЭГ и 1S продемонстрирована на рисунке 3.21, и возрастанию прочности, максимальные значения которой достигаются при 1 масс. % SiO_2. С последующим увеличением массовой доли модифицирующей добавки SiO_2 наблюдается регресс физико-механических характеристик, обусловленный предположительно низкой диспергируемостью SiO_2. Таким образом, введение в состав вяжущего 1 масс. % наноразмерного SiO_2 позволяет повысить прочность огнеупорных бетонов БО и АКЦ ВЭГ на 23 – 40 % и 13 – 26 % соответственно в зависимости от типа используемого наполнителя и сушки/отжига.

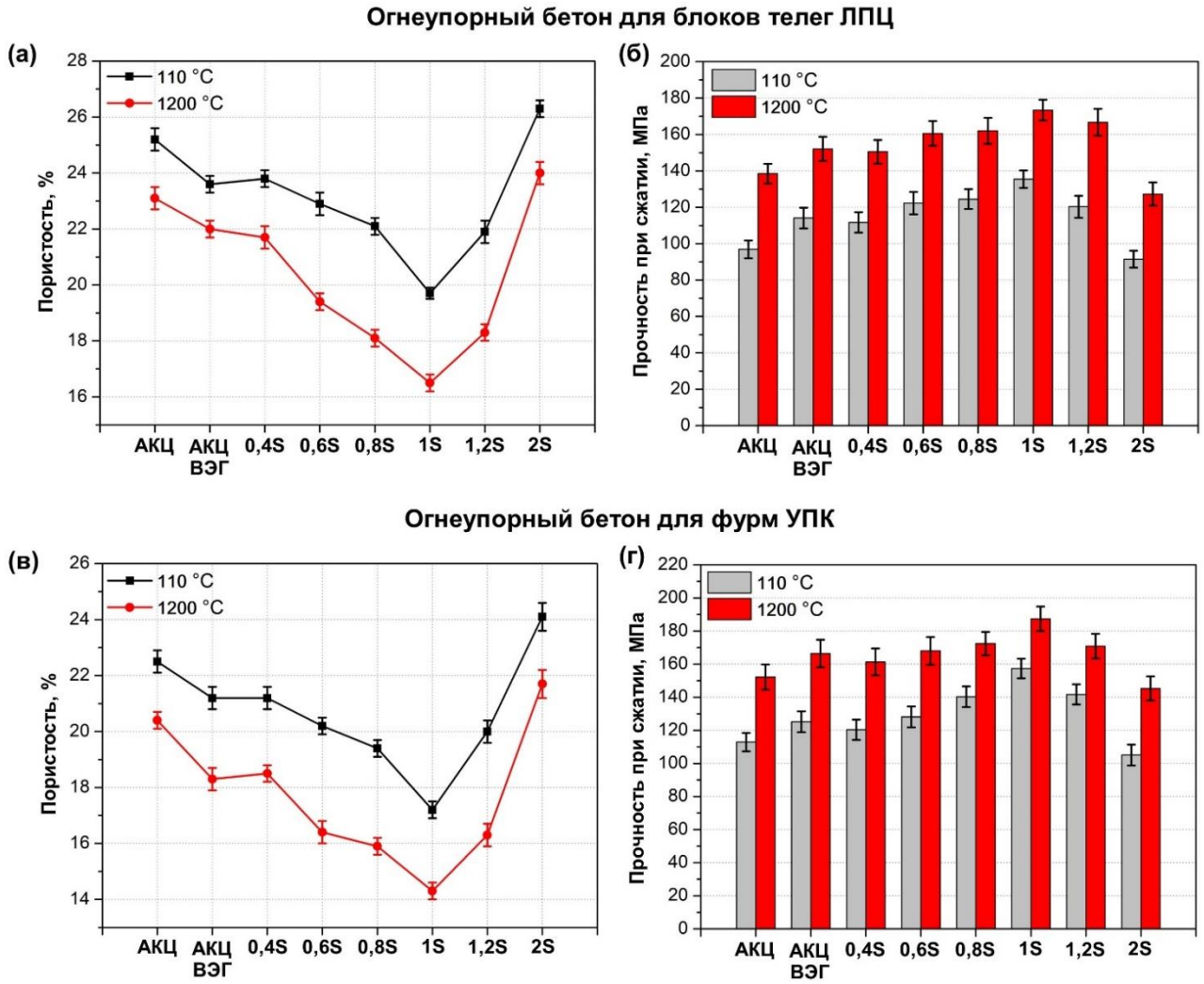


Рисунок 3.20 – (а, в) Пористость и (б, г) прочность при сжатии огнеупорных бетонов для блоков ЛПЦ и фурм УПК после сушки при 110 °С и отжига при 1200 °С с различной массовой долей наноразмерного SiO_2

Таблица 3.11 – Результаты измерения кажущейся плотности огнеупорных бетонов для блоков ЛПЦ и фурм УПК после сушки при 110 °С и отжига при 1200 °С с различной массовой долей наноразмерного SiO_2

Образец	Кажущаяся плотность, г/см^3			
	Огнеупорный бетон для блоков ЛПЦ		Огнеупорный бетон для фурм УПК	
	110 °С	1200 °С	110 °С	1200 °С
БО АКЦ	2,62 ± 0,04	2,87 ± 0,04	2,89 ± 0,04	2,96 ± 0,03
АКЦ ВЭГ	2,72 ± 0,03	2,94 ± 0,03	2,97 ± 0,04	3,07 ± 0,04
0,4S	2,71 ± 0,03	2,94 ± 0,04	2,98 ± 0,04	3,09 ± 0,03
0,6S	2,74 ± 0,04	2,98 ± 0,03	3,02 ± 0,03	3,12 ± 0,04

Продолжение таблицы 3.11

Образец	Кажущаяся плотность, г/см^3			
	Огнеупорный бетон для блоков ЛПЦ		Огнеупорный бетон для фурм УПК	
	110 °С	1200 °С	110 °С	1200 °С
0,8S	2,78 ± 0,03	3,01 ± 0,03	3,05 ± 0,03	3,15 ± 0,03
1S	**2,85 ± 0,02**	**3,10 ± 0,03**	**3,15 ± 0,03**	**3,21 ± 0,03**
1,2S	2,75 ± 0,04	2,98 ± 0,03	3,08 ± 0,04	3,10 ± 0,04
2S	2,57 ± 0,03	2,75 ± 0,04	2,75 ± 0,05	2,94 ± 0,05

Таблица 3.12 – Пористость огнеупорных бетонов для блоков ЛПЦ и фурм УПК после сушки при 110 °С и отжига при 1200 °С с различной массовой долей наноразмерного SiO_2

Образец	Пористость, %			
	Огнеупорный бетон для блоков ЛПЦ		Огнеупорный бетон для фурм УПК	
	110 °С	1200 °С	110 °С	1200 °С
БО АКЦ	25,2 ± 0,4	23,1 ± 0,4	22,5 ± 0,4	20,4 ± 0,3
АКЦ ВЭГ	23,6 ± 0,3	22,0 ± 0,3	21,2 ± 0,4	18,3 ± 0,4
0,4S	23,8 ± 0,3	21,7 ± 0,4	21,2 ± 0,4	18,5 ± 0,3
0,6S	22,9 ± 0,4	19,4 ± 0,3	20,2 ± 0,3	16,4 ± 0,4
0,8S	22,1 ± 0,3	18,1 ± 0,3	19,4 ± 0,3	15,9 ± 0,3
1S	**19,7 ± 0,2**	**16,5 ± 0,3**	**17,2 ± 0,3**	**14,3 ± 0,3**
1,2S	21,9 ± 0,4	18,3 ± 0,3	20,0 ± 0,4	16,3 ± 0,4
2S	26,3 ± 0,3	24,0 ± 0,4	24,1 ± 0,5	21,7 ± 0,5

Таблица 3.13 – Результаты измерения предела прочности при сжатии огнеупорных бетонов для блоков ЛПЦ и фурм УПК после сушки при 110 °С и отжига при 1200 °С с различной массовой долей наноразмерного SiO_2

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа			
	Огнеупорный бетон для блоков ЛПЦ		Огнеупорный бетон для фурм УПК	
	110 °С	1200 °С	110 °С	1200 °С
БО АКЦ	96,9 ± 4,8	138,5 ± 5,4	112,9 ± 5,6	152,2 ± 7,6
АКЦ ВЭГ	114,1 ± 5,7	152,1 ± 6,6	125,2 ± 6,3	166,4 ± 8,3
0,4S	111,7 ± 5,6	150,5 ± 6,5	120,4 ± 6,1	161,3 ± 8,1
0,6S	122,3 ± 6,1	160,6 ± 6,8	128,1 ± 6,3	168,0 ± 8,4
0,8S	124,5 ± 5,4	162,0 ± 7,1	140,3 ± 6,2	172,4 ± 7,1

Продолжение таблицы 3.13

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа			
	Огнеупорный бетон для блоков ЛПЦ		Огнеупорный бетон для фурм УПК	
	110 °С	1200 °С	110 °С	1200 °С
1S	**135,5 ± 4,8**	**173,4 ± 5,7**	**157,4 ± 5,9**	**187,4 ± 7,4**
1,2S	120,3 ± 6,0	166,7 ± 7,3	141,7 ± 6,1	170,9 ± 7,5
2S	91,5 ± 4,6	127,3 ± 6,4	105,1 ± 6,3	145,3 ± 7,3

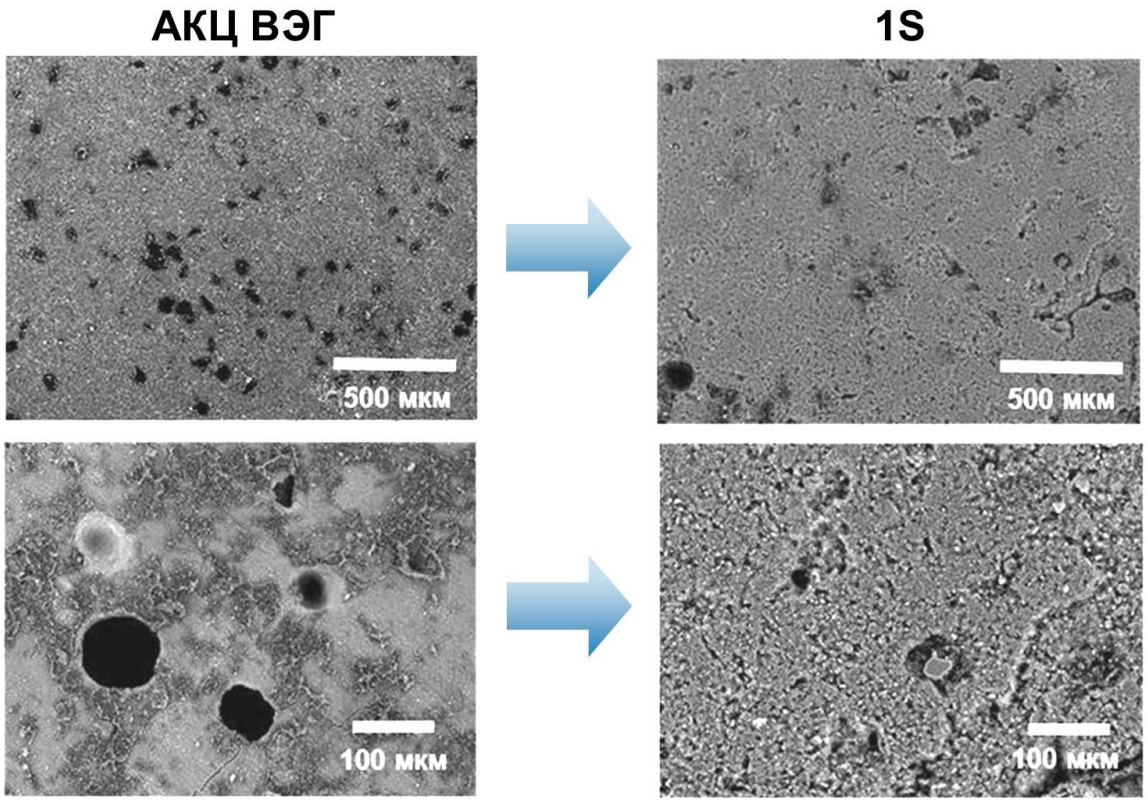


Рисунок 3.21 – Сравнение микроструктур огнеупорных бетонов АКЦ ВЭГ и 1S

3.5.2 Исследование термической стойкости и шлакоустойчивости

На рисунке 3.22 и в таблице 3.14 приведены результаты исследования методом ультразвуковой дефектоскопии образцов огнеупорных бетонов с различным содержанием наноразмерного диоксида кремния после термоциклирования (охлаждение с 1000 °С до комнатной температуры). Проведённые ультразвуковые исследования позволяют оценить процесс деструкции (трещинообразования) бетона, поскольку, согласно Уайтхерсту [187], скорость звука коррелирует с количеством дефектов в материале, её уменьшение свидетельствует об образовании микротрещин.

Результаты исследования ультразвуком образцов до термоциклирования показали, что скорость звука в образце, полученном с использованием АКЦ ВЭГ, выше в сравнении с базовым огнеупором (БО), где в качестве вяжущего использовали необработанный АКЦ. Далее наблюдается увеличение скорости звука с ростом количества модифицирующей добавки вплоть до 1 масс. %, при больших количествах наноразмерного диоксида кремния, как и ожидалось из результатов исследования физико-механических свойств цементного камня, скорость звука падает, указывая на увеличение количества дефектных участков в виде пор в огнеупорных бетонах. Данные результаты хорошо согласуются и результатами исследования пористости огнеупоров (таблица 3.13). В целом, до испытания все образцы обладают достаточно высоким качеством, на что указывают высокие значения скорости звука (более 4500 м/с) [188].

Для всех образцов с увеличением количества циклов нагрев/охлаждение наблюдалось вполне закономерное снижение скорости звука, по наклону кривых, отражающих зависимость скорости звука от количества термических циклов (рисунок 3.22 а), можно судить о скорости деструкции огнеупоров. Наибольшая скорость разрушения в интервале от 0 до 5 циклов наблюдалась у образцов базового огнеупора и 2S, содержащего 2 масс. % модифицирующей добавки SiO_2, кривые остальных образцов демонстрировали более пологий наклон. Так как в образцах возникают термические напряжения, развитие микротрещин происходит сравнительно медленно и поэтапно, что продемонстрировано на графике изменения скорости звука ΔСЗ, выраженного в процентах от исходного значения скорости звука (рисунок 3.22 б), где 0 % характеризует отсутствие микротрещин в образце до испытаний, а 100 % соответствует либо полному разрушению огнеупора, либо снижению массы на 20 %. Примерно после 6 термических циклов во всех образцах скорость образования микротрещин снизилась, в зависимости от состава огнеупора в интервале от 6 до ~ 14 циклов значения ΔСЗ не превышают 15 %, в то время как в интервале от 0 до 5 циклов значения ΔСЗ варьировались от 30 до 40 %, в этот момент в образцах наблюдалось формирование волосяных трещин. Замедление деструкции, по-видимому, связано с релаксацией термических напряжений [189]. Следует отметить, что в образцах БО и АКЦ ВЭГ после 6 – 7 термических циклов наблюдалось выкрашивание отдельных зёрен заполнителя. После 13 - 14-ти циклов практически на всех образцах, кроме 1S, произошёл скачок скорости трещинообразования, волосяные трещины начали активно уширяться и расти, что привело к полному разрушению базового огнеупора и АКЦ ВЭГ после 16 и 18 циклов соответственно. Модифицированные огнеупоры после скачка скорости деструкции не были разрушены, поэтому, в соответствии с ГОСТ 7875.2-2018 [148], [149], испытания были прекращены после снижения массы образцов на 20 %. Среди всех образцов наибольшую термическую стойкость продемонстрировал огнеупорный бетон с 1 масс. % SiO_2, в котором вплоть до 16-го цикла не наблюдались рост и развитие волосяных трещин, а первая сквозная трещина образовалось лишь

после 21-го цикла термического стресса, из-за её возникновения и препятствования измерению скорости распространения ультразвуковых волн в материале испытание было прекращено

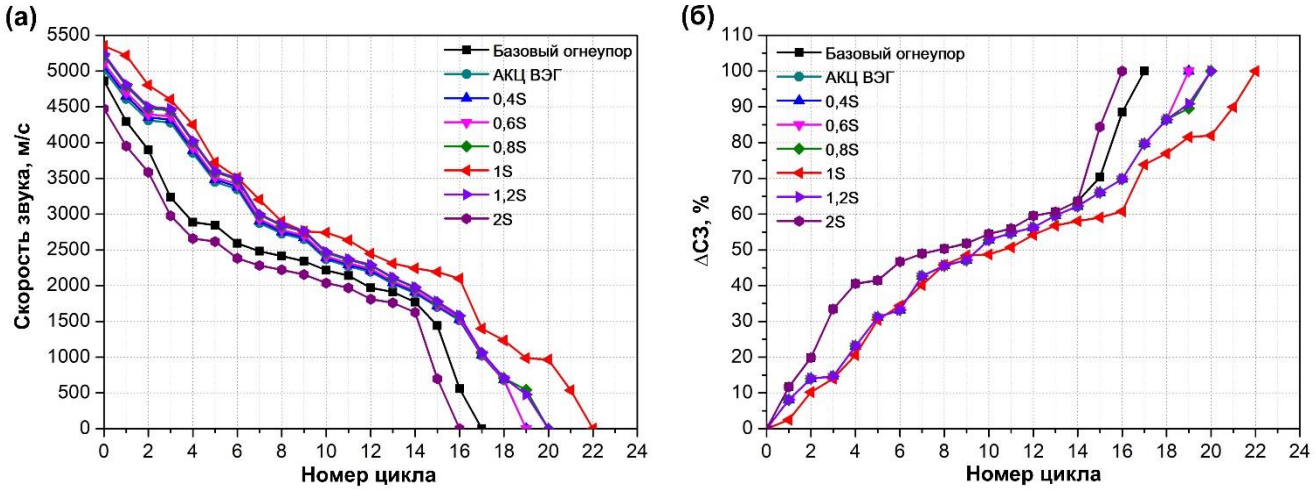


Рисунок 3.22 – Графики зависимости (а) скорости звука и (б) изменения скорости звука ΔСЗ (%) от количества термических циклов для огнеупорных бетонов с различной массовой долей наноразмерного SiO_2

Таблица 3.14 – Результаты ультразвуковой дефектоскопии для огнеупорных бетонов с различной массовой долей наноразмерного SiO_2

№ цикла	Скорость звука, м/с							
	БО	АКЦ ВЭГ	0,4S	0,6S	0,8S	**1S**	1,2S	2S
0	4863	5013	5063	5113	5214	**5351**	5239	4474
1	4295	4608	4654	4700	4792	**5218**	4815	3951
2	3898	4310	4353	4396	4482	**4803**	4504	3586
3	3237	4279	4322	4365	4450	**4602**	4472	2978
4	2890	3855	3894	3932	4009	**4249**	4028	2659
5	2846	3451	3486	3520	3589	**3723**	3606	2618
6	2591	3348	3381	3415	3482	**3509**	3499	2384
7	2482	2875	2904	2933	2990	**3203**	3004	2283
8	2414	2727	2754	2782	2836	**2899**	2850	2221
9	2343	2650	2677	2703	2756	**2759**	2769	2156
10	2213	2366	2390	2413	2461	**2743**	2472	2036
11	2140	2270	2293	2315	2361	**2637**	2372	1969
12	1969	2192	2214	2236	2280	**2449**	2291	1811
13	1913	2024	2044	2064	2105	**2312**	2115	1760
14	1770	1893	1912	1931	1969	**2244**	1978	1628

Продолжение таблицы 3.14

№ цикла	Скорость звука, м/с							
	БО	АКЦ ВЭГ	0,4S	0,6S	0,8S	**1S**	1,2S	2S
15	1443	1701	1718	1735	1769	**2190**	1778	698
16	560	1513	1528	1543	1574	**2099**	1581	0
17	0	1020	1030	1040	1061	**1400**	1066	–
18	–	679	686	693	706	**1234**	710	–
19	–	0	0	0	544	**987**	478	–
20	–	–	–	–	0	**965**	0	–
21	–	–	–	–	–	**538**	–	–
22	–	–	–	–	–	**0**	–	–

Шлакоустойчивость образцов огнеупорных бетонов для фурм УПК, полученных с использованием вяжущего АКЦ ВЭГ и модифицированной смеси 1S, исследовали тигельным методом: в образцах высверливали отверстия глубиной (21,2 ± 0,1) мм, засыпали туда шлак, нагревали и выдерживали в печи при (1300 ± 20) °С в течение 6 часов. На рисунке 3.23 представлены фотографии огнеупоров АКЦ ВЭГ и 1S после испытаний на шлакоустойчивость.

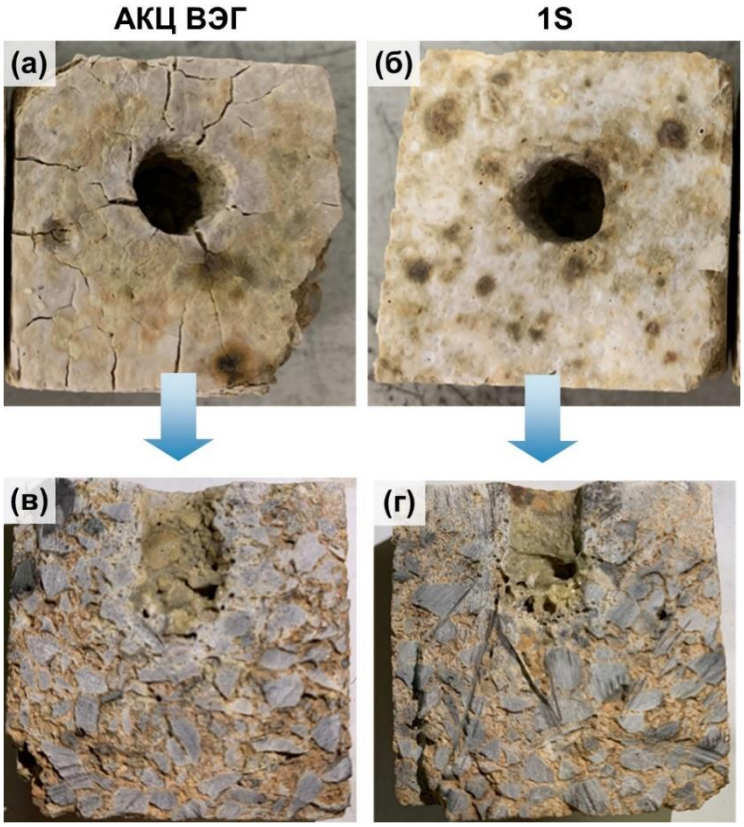


Рисунок 3.23 – Фотографии образцов огнеупорных бетонов (а, в) АКЦ и (б, г) 1S после испытания на шлакоустойчивость

Взаимодействие АКЦ ВЭГ с расплавленным шлаком привело к множественному растрескиванию материала, большая часть трещин берёт своё начало в высверленном отверстии, глубина отверстия в базовом огнеупорном бетоне увеличилась с (21,2 ± 0,1) мм до (26,3 ± 0,1) мм, то есть на ~ 24 %, глубина проникновения шлака составила (6,2 ± 0,1) мм. Введение в состав вяжущего 1 масс. % SiO_2 способствовало повышению шлакоустойчивости огнеупорного бетона, глубина первоначального отверстия увеличилась до (24,1 ± 0,1) мм, что на 10 % меньше в сравнении с АКЦ ВЭГ, а глубина проникновения расплава (3,5 ± 0,1) мм уменьшилась практически в два раза. Наноразмерный диоксид кремния, как было продемонстрировано ранее, способствует значительному уплотнению структуры материала за счёт сокращения количества пор и уменьшения их размера, что, в соответствии с законом Пуазейля [28]−[30], приводит к снижению скорости и, как следствие, глубины проникновения расплава.

3.6 Выводы по третьей главе

1. Установлено оптимальное время обработки алюминатно-кальциевого цемента в ВЭГ (60 с), позволяющее уменьшить средний размер частиц практически в два раза и увеличить удельную поверхность на 55 % в сравнении с исходным АКЦ (D[4,3] = 16 мкм, 2,0 ± 0,2 $м^2/г$). Механическое активирование АКЦ в течение 60 с способствует повышению прочности при сжатии на 11 %.

2. Показано, что обработка в ВЭГ смеси АКЦ с 1 масс. % SiO_2 в течение 60 с способствует уменьшению среднего размера частиц в 2 раза и увеличению удельной поверхности в 3 раза в сравнении с исходным АКЦ, а также позволяет достичь равномерного распределения SiO_2 в объёме АКЦ. Следует отметить, что наноразмерный диоксид кремния выступает в качестве мелющей среды, в результате в процессе ВЭГ АКЦ измельчается более интенсивно. Увеличение продолжительности обработки не приводит к увеличению удельной поверхности из-за достижения предела измельчения и не оказывает существенного влияния на распределение SiO_2.

3. ВЭГ обеспечивает более равномерное распределение SiO_2 в объёме АКЦ, отсутствие крупных агломератов в структуре цементного камня приводит к высокой прочности при сжатии (74,2 ± 2,0 МПа), значение которой на 48 и 11 % выше в сравнении с образцами, полученными с использованием верхнеприводного смесителя и ультразвукового гомогенизатора.

4. Установлена зависимость пористости и прочности при сжатии цементного камня от массовой доли SiO_2. В интервале от 0 до 1 масс. % SiO_2 пористость снижается и, как следствие, увеличивается прочность, достигая максимального значения при 1 масс. %. Увеличение массовой доли диоксида кремния до 1,2 и 2 масс. % из-за образования агломератов приводит к снижению физико-механических характеристик. Определена оптимальная концентрация SiO_2 (1 масс. %),

позволяющая достичь повышения прочности на 34 и 21 % в сравнении с АКЦ и АКЦ ВЭГ соответственно.

5. Изучены кинетика набора прочности, эволюция фазового состава и микроструктуры АКЦ ВЭГ и АКЦ с 1 масс. % SiO_2 в процессе гидратации. Показано, что наибольший набор прочности (51 %) происходит в течение первых суток, после 1, 7 и 28 дней прочность при сжатии образца с 1 масс. % SiO_2 на 23, 35 и 45 % соответственно выше, чем у АКЦ ВЭГ. Образец с диоксидом кремния характеризуется большим содержанием гидратированных фаз в сравнении с АКЦ ВЭГ. После первых суток продуктами гидратации являются метастабильные фазы, в интервале от 1 до 7 дней происходит их превращение в стабильные. После 28 дней в образце с 1 масс. % SiO_2 формируется плотный гелеобразный слой гидратов, состоящий из аморфного АН3, а также кристаллов САН10, С3АН6 и гиббсита, характеризующихся меньшими линейными размерами в сравнении с кристаллами в АКЦ ВЭГ.

6. Предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии 1 масс. % модифицирующей добавки наноразмерного диоксида, заключающийся в том, что наночастицы SiO_2, равномерно распределённые между частицами АКЦ, являются дополнительными центрами зародышеобразования и роста гидратов. Это приводит к ускорению гидратации и образованию большего количества гидратов на стадиях зарождения и роста в сравнении с АКЦ, индукционный период сокращается. Хорошая дисперсия SiO_2 ограничивает рост кристаллогидратов, в результате на поверхности частиц АКЦ формируется плотный гелеобразный слой гидратов, заполняющий поры и препятствующий транспортировке ионов между раствором и АКЦ, процесс гидратации лимитируется диффузией на границах фаз, что приводит к его замедлению. Период стабильности наступает быстрее, чем в случае не модифицированного АКЦ. Образование плотного гелеобразного слоя гидратов на поверхности частиц АКЦ и в порах способствует формированию более плотной и компактной структуры цементного камня.

7. Оптимальное количество SiO_2 (1 масс. %) позволяет повысить прочность огнеупорных бетонов на 23 – 40 % в зависимости от типа используемого наполнителя и сушки/отжига, увеличить термическую стойкость на 24 %, а также уменьшить глубину проникновения расплава в два раза за счёт более плотной структуры и отсутствия растрескивания.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

4.1 Характеризация оксида графена

На рисунке 4.1 приведены спектры комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) оксида графена (GO). С точки зрения комбинационного рассеяния (рисунок 4.1 а) наиболее важными пиками для материалов на основе графита, в том числе, GO являются D и G, а также их обертоны.

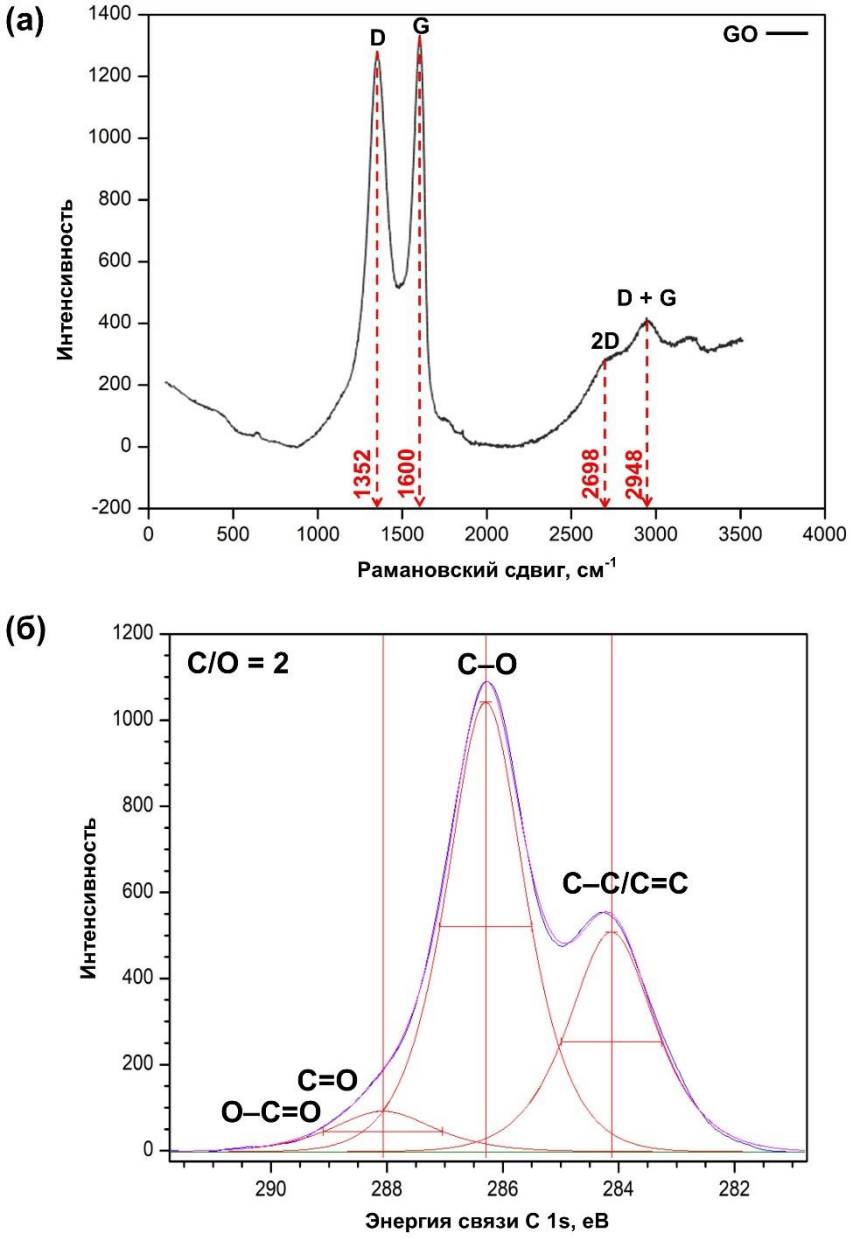


Рисунок 4.1 – Спектры (а) комбинационного рассеяния и (б) РФЭС (для компонентов C 1s) оксида графена

Как можно видеть из рисунка 4.1 а, пики рассеяния первого порядка G и D, которые соответствуют колебаниям углерода sp^2, находятся около 1350 и 1600 $см^{-1}$, что в целом согласуется с работами других авторов [190] – [193]. Незначительные различия в спектрах комбинационного рассеяния GO, использованного в данной работе и полученного другими исследователями, обусловлены тем, что интенсивность пика D зависит от количества дефектов и атомов кислорода, располагающихся на поверхности GO, а его форма и расположение изменяются в зависимости от толщины частиц GO [194]. На присутствие дефектов в структуре также указывает пик D + G, расположенный около 2950 $см^{-1}$. Пик G (~ 1600 $см^{-1}$) соответствует рассеянию первого порядка оптических фононов E_{2g} в зоне Бриллюэна, которые возникают вследствие растяжения связей углерода sp^2 [195]. Также на спектре комбинационного рассеяния около 2700 $см^{-1}$ наблюдается пик 2D, который является обертоном пика D и коррелирует с количеством слоёв графена [193], [196], следует отметить, что его сравнительно невысокая интенсивность является одним из признаков структурного беспорядка в GO.

На рисунке 4.1 б представлен РФЭС спектр используемого в работе GO, который демонстрирует диапазон энергии связи для компонентов C 1s, для сопоставления полученных значений энергии связи в таблице 4.1 приведены значения энергии связи для четырёх типов ковалентно связанного углерода [197] – [199]: C–O, C–C, C=O и O–C=O. Как можно видеть, наиболее интенсивный пик (286,2 eB) соответствует связи C–O (эпоксидные/гидроксильные группы), что указывает на высокую степень окисления углерода [200], согласно количественному анализу, соотношение C к O составляет 2. Другие менее интенсивные пики соответствуют трём оставшимся типам связанного углерода, а именно: sp^2 углерод (284,3 eB, C–C/C=C), карбонильные (288,2 eB, C=O) и карбоксильные (289,3 eB, O–C=O) группы.

Таблица 4.1 – Энергия связи для компонентов C 1s оксида графена

Соединение	Ссылка	Энергия связи C1s, eB			
		C–O	C–C/C=C	C=O	O–C=O
GO	текущая работа	286,2	284,3	288,2	289,3
	[197]	286,3	285,4	288,0	289,0
	[198]	285,5	284,7	286,1	288,7
	[199]	286,2	284,8	287,8	289,0

На рисунке 4.2 а и б представлены ПЭМ-изображение нанолистов оксида графена и распределение частиц GO по размерам соответственно. Как можно видеть из рисунка 4.2 а, нанолисты GO обладают высокой прозрачностью, что указывает на однослойную структуру используемого в работе оксида графена. При этом следует отметить, что нанолисты GO различны

по своей форме и поперечному размеру, для более чем 150 частиц GO диапазон измеренных размеров составил от 0,28 до 9,61 мкм, средний размер – 2,42 мкм при стандартном отклонении (σ) 2,17 мкм. Согласно элементному анализу (таблица 4.2), частицы состоят преимущественно из C и O, соотношение которых составляет 1,8, что хорошо согласуется с результатами РФЭС (рисунок 4.1 б). Также на рисунке 4.2 в качестве примера приведены изображения оксида графена, полученные посредством атомно-силовой микроскопии. Исходя из анализа различных частиц GO, можно заключить, что толщина одного слоя нанолистов GO варьируется от 0,6 до 2,5 нм.

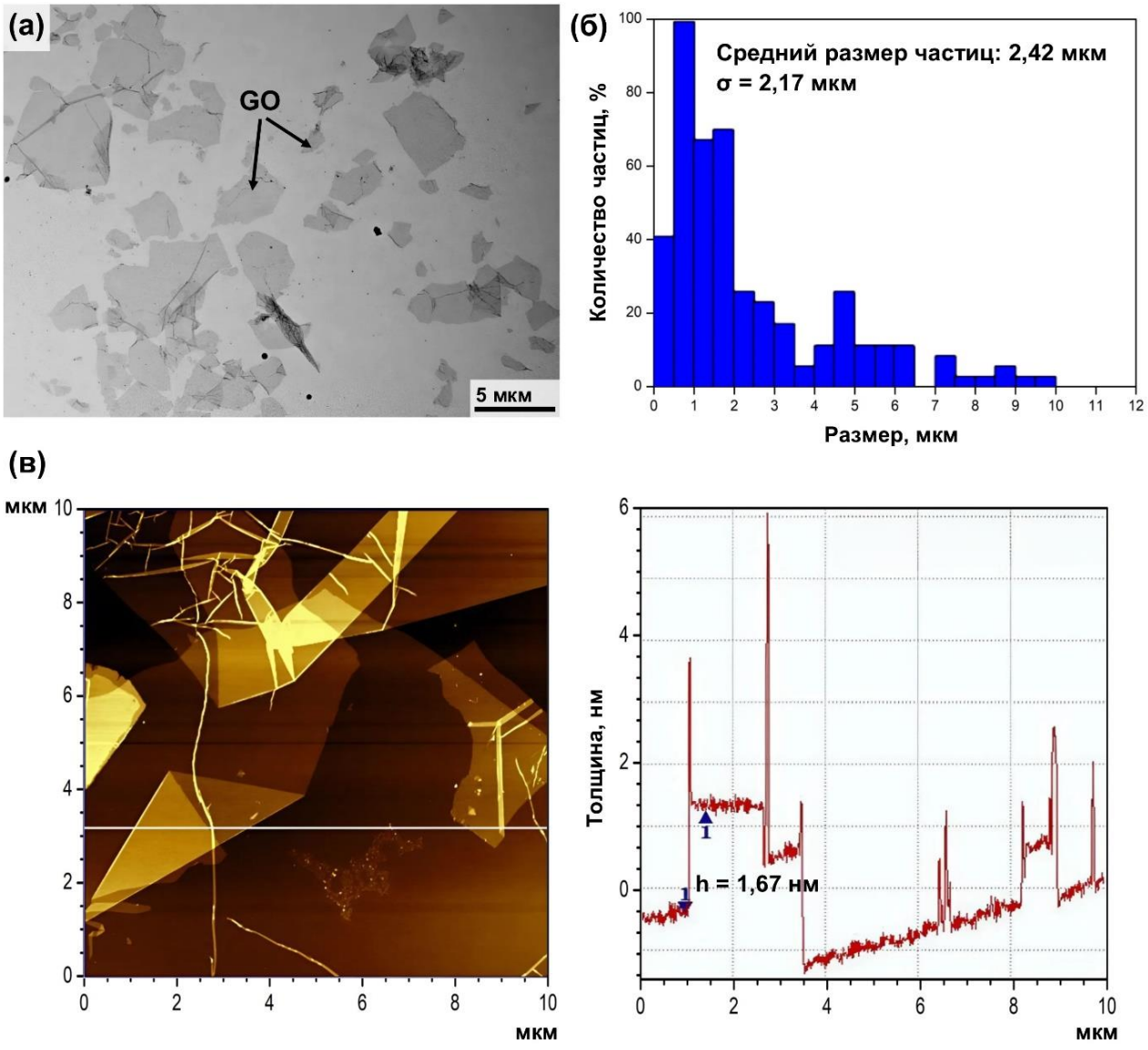


Рисунок 4.2 – (а) ПЭМ-изображение частиц оксида графена, (б) распределение частиц GO по размеру и (в) атомно-силовая микроскопия GO

Таблица 4.2 – Элементный состав частиц GO, полученный посредством ЭДС

Материал	Содержание элементов, ат. %		
	C	O	S
GO	64,1	34,8	1,1

На рисунке 4.3 в качестве примера приведены спектры комбинационного рассеяния АКЦ до введения (чёрная линия) и после введения 0,1 масс. % GO (0,1G, красная линия). Спектр комбинационного рассеяния не модифицированного АКЦ имеет множество пиков, характерных для моноалюмината и диалюмината кальция, которые можно разделить на три группы. Первая группа располагается на низких частотах (ниже 300 $см^{-1}$) и соответствует связям Ca–O. В интервале от 400 до 600 $см^{-1}$ наблюдаются интенсивный пик около 520 $см^{-1}$ и три пика с меньшей интенсивностью, которые обусловлены колебаниями v_1 AlO_4^{5-}. Третья группа пиков, расположенная от 600 до 950 $см^{-1}$, соответствует колебаниям v_3 AlO_4^{5-}. Аналогичные спектры комбинационного рассеяния безводных фаз алюминатно-кальциевого цемента были продемонстрированы в работе [201]. В отличие от чистого АКЦ в образце с 0,1 масс. % GO наиболее интенсивные пики спектра комбинационного рассеяния располагаются около 1350 (D) и 1600 (G) $см^{-1}$ и соответствуют колебаниям углерода sp^2, характерным для оксида графена, также обнаруживаются пики 2D и D+G.

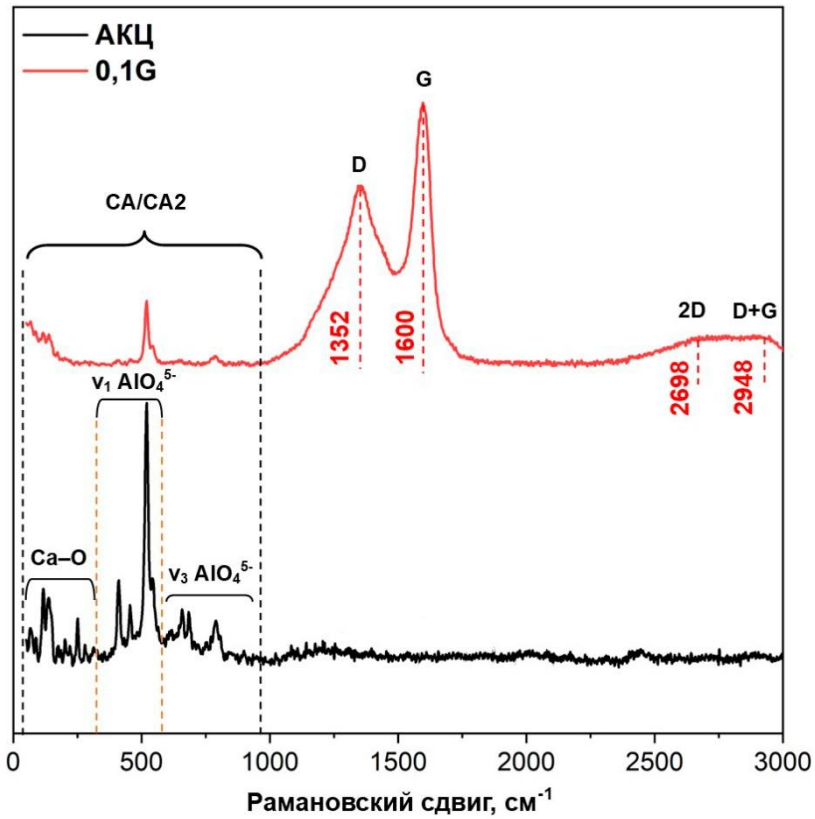


Рисунок 4.3 – Спектры комбинационного рассеяния АКЦ и смеси АКЦ с 0,1 масс. % GO (0,1G)

4.2 Фазовый состав, микроструктура и физико-механические свойства цементного камня в зависимости от концентрации GO

На рисунке 4.4 приведены дифрактограммы образцов цементного камня с различной массовой долей оксида графена 0,025, 0,05 и 0,1 масс. % (0,025G, 0,05G и 0,1G соответственно) после 28 дней гидратации. Как можно видеть из результатов качественного рентгенофазового анализа, все образцы обладают схожим фазовым составом, на дифрактограммах АКЦ ВЭГ, 0,025G, 0,05G и 0,1G наблюдаются пики, соответствующие не гидратированным моноалюминату CA и диалюминату CA2 кальция, а также стабильным фазам C3AH6 и AH3 (гиббсит), в случае АКЦ ВЭГ также присутствуют пики C4AH13. На дифрактограммах цементных камней с оксидом графена обнаруживается низкоинтенсивный пик метастабильной фазы CAH10, интенсивность которого возрастает с увеличением массовой доли GO. Следует отметить, что во всех образцах, содержащих GO, интенсивность пиков CA и CA2 существенно ниже, а интенсивность C3AH6 и AH3, напротив, больше в сравнении с АКЦ ВЭГ.

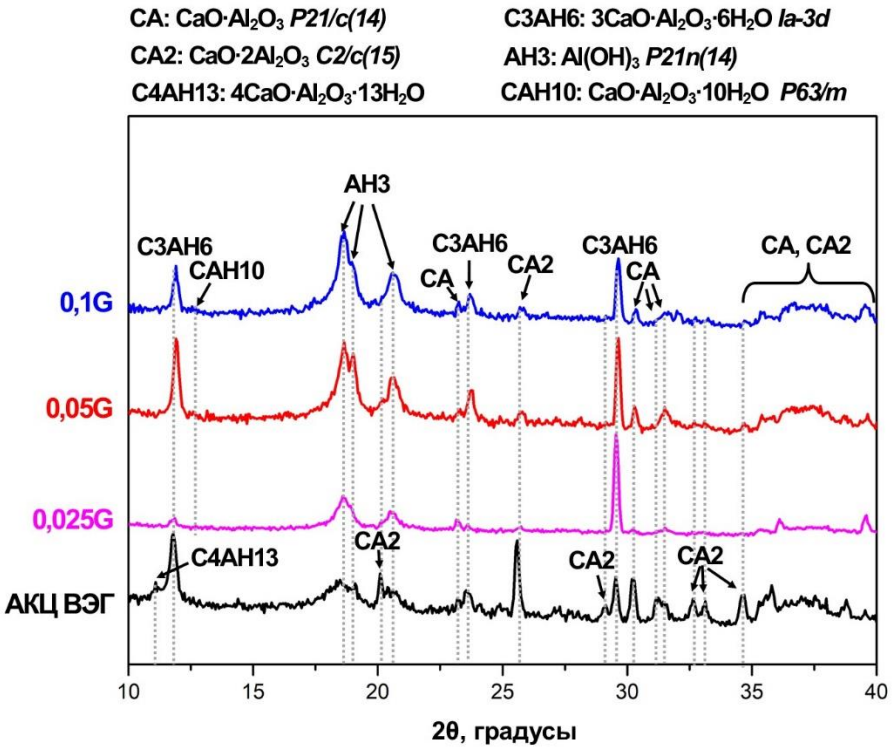


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы образцов цементного камня с различной массовой долей GO после 28 дней гидратации

На рисунке 4.5 приведены столбчатые диаграммы, отражающие зависимость прочности при сжатии и пористости цементного камня от массовой доли модифицирующей добавки GO 0,025, 0,05 и 0,1 масс. % (0,025G, 0,05G и 1G соответственно) после 28 дней гидратации при 25 °C,

а также от выбранной добавки (SiO_2 и GO), численные значения прочности, плотности и пористости приведены в таблице 4.3.

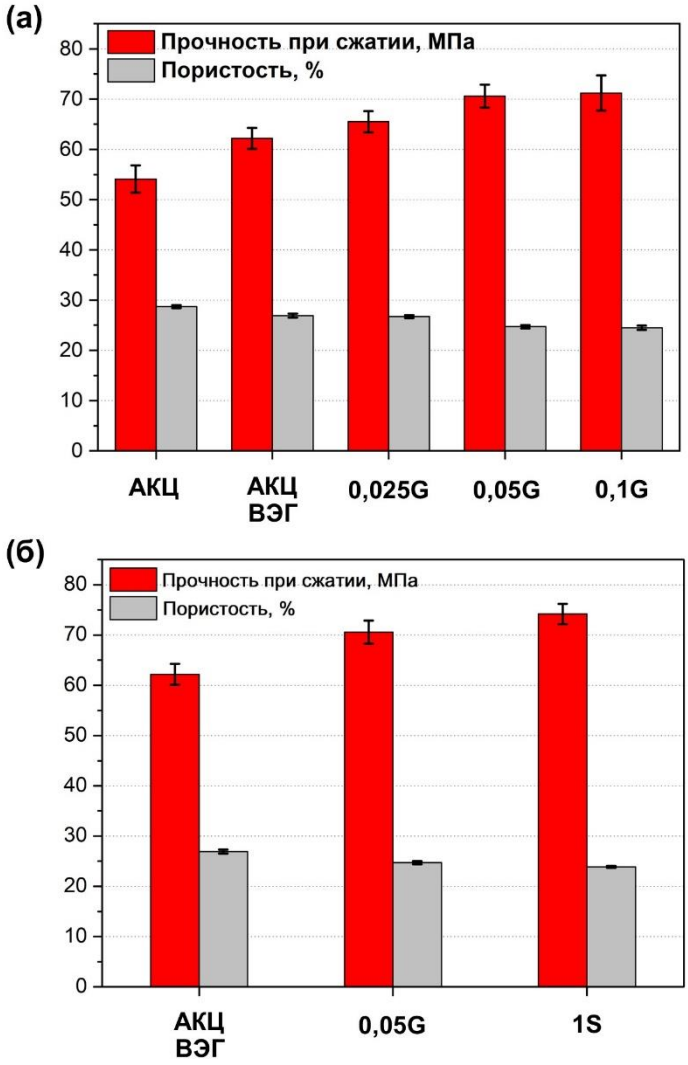
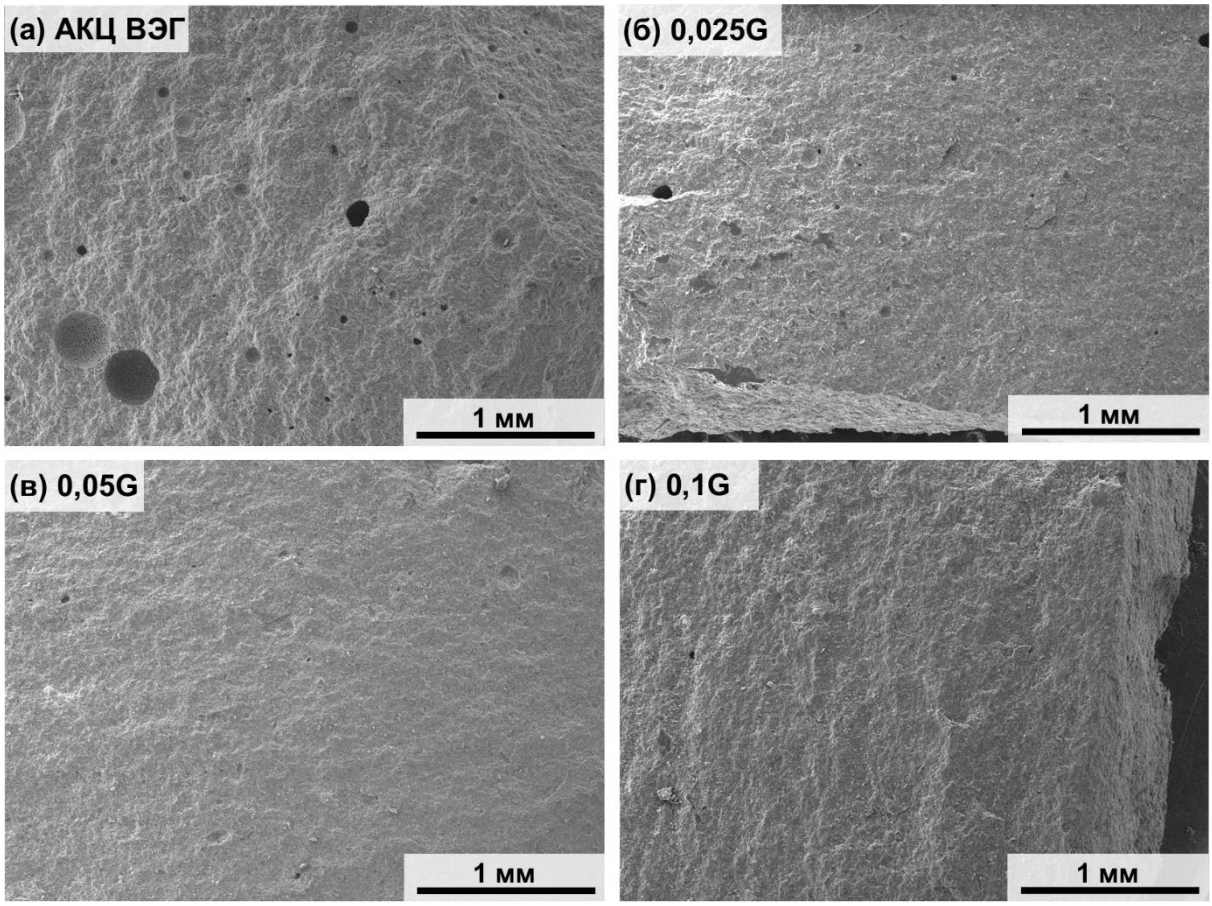


Рисунок 4.5 –Прочность при сжатии и пористость (а) образцов с различной массовой долей оксида графена, (б) АКЦ ВЭГ, 0,05G и 1S

Таблица 4.3 – Результаты измерения предела прочности при сжатии и пористости образцов с различной массовой долей GO

Образец	Предел прочности при сжатии (28 дней, 25 °C), МПа	Плотность, г/см^3		Пористость, %
		Кажущаяся	Пикнометрическая	
АКЦ	54,1 ± 2,7	2,49 ± 0,03	3,49 ± 0,04	28,7 ± 0,3
АКЦ ВЭГ	62,2 ± 2,1	2,63 ± 0,03	3,60 ± 0,04	26,9 ± 0,4
0,025GO	65,5 ± 2,1	2,71 ± 0,04	3,65 ± 0,03	26,7 ± 0,3
0,05GO	**70,6 ±2,3**	**2,81 ± 0,03**	**3,73 ± 0,02**	**24,7 ± 0,2**
0,1GO	**71,2 ±3,5**	**2,79 ± 0,03**	**3,70 ± 0,04**	**24,5 ± 0,4**

Как видно из рисунка 4.5 а и таблицы 4.3 образцы АКЦ ВЭГ и 0,025G характеризуются близкими значениями пористости и прочности. Увеличение массовой доли частиц оксида графена до 0,05 масс. % способствует снижению пористости и повышению прочности при сжатии примерно на 14 % в сравнении с АКЦ ВЭГ. При более высокой концентрации оксида графена (0,1 масс. %) значения пористости и прочности цементного камня остаются практически такими же, как и в случае 0,05 масс. % GO, исходя из этого, можно сделать вывод, что введение 0,1 масс. % GO не является целесообразным. Наиболее наглядно различие в пористости образцов АКЦ ВЭГ, 0,025G, 0,05G и 0,1G продемонстрировано на рисунке 4.6. В АКЦ ВЭГ (рисунок 4.6 а) наблюдается существенное количество пор, диаметр некоторых из них составляет порядка 0,1 – 0,3 мм. Введение 0,025 масс. % GO (рисунок 4.6 б) привело к снижению количества крупных пор, последующее увеличение массовой доли GO до 0,05 и 0,1 масс. % (рисунок 4.6 в, г) способствовало ещё большему уплотнению структуры цементного камня, что хорошо согласуется с результатами измерения плотности (таблица 4.3). Таким образом, среди выбранных концентраций графена оптимальной с точки зрения наименьшей пористости, наибольшей прочности и рентабельности производства является 0,05 масс. %.



а – АКЦ ВЭГ; б – 0,025G; в – 0,05G; г – 0,1G

Рисунок 4.6 – Микроструктуры образцов цементного камня с различной массовой долей оксида графена после 28 дней гидратации

Для сравнения эффекта от введения в состав алюминатно-кальциевого цемента двух модифицирующих добавок (SiO_2 и GO) на рисунке 4.5 б приведены прочность при сжатии и пористость образцов АКЦ ВЭГ, 0,05G и 1S. Оптимальные концентрации оксида графена и наноразмерного диоксида кремния способствовали сокращению количества пор в цементном камне на 8 и 11 %, а также повышению прочности на 14 и 19 % соответственно, из полученных результатов можно сделать вывод, что диоксид кремния оказывает большее влияние на физико-механические характеристики цементного камня в сравнении с GO.

4.3 Влияние оксида графена на процесс гидратации АКЦ

4.3.1 Кинетика набора прочности, эволюция фазового состава и микроструктуры в процессе гидратации

На рисунке 4.7 продемонстрированы кинетика набора прочности и изменение пористости в зависимости от времени гидратации (1, 7 и 28 дней) образцов АКЦ ВЭГ и 0,05G, численные значения прочности, плотности и пористости приведены в таблицах 4.4 и 4.5. Для обоих образцов с увеличением продолжительности гидратации наблюдалось закономерное повышение прочности и снижение пористости, причём наибольший прирост прочности 49 и 53 % для АКЦ ВЭГ и 0,05G соответственно происходил в течение первых суток. Можно заметить, что добавление 0,05 масс. % GO к алюминатно-кальциевому цементу способствовало повышению не только ранней прочности (1 день), но и более поздней, после 7 и 28 дней гидратации её значения на 14 % выше в сравнении с АКЦ ВЭГ. Пористость образцов, содержащих наночастицы оксида графена, после первых суток была на 1,3 % ниже, чем у образцов АКЦ ВЭГ. Увеличение продолжительности гидратации до 7 дней привело к снижению пористости на 2 %, в то время как для АКЦ ВЭГ разница между значениями пористости после 1 и 7 дней гидратации не превышала 1 %. С увеличением продолжительности гидратации количество пор в образцах АКЦ ВЭГ и 0,05G продолжило снижаться, достигнув на 28 сутки 26,9 и 24,7 % соответственно. Таким образом, нанолисты оксида графена способствуют уплотнению структуры цементного камня и, как следствие, повышению его прочности, в том числе ранней.

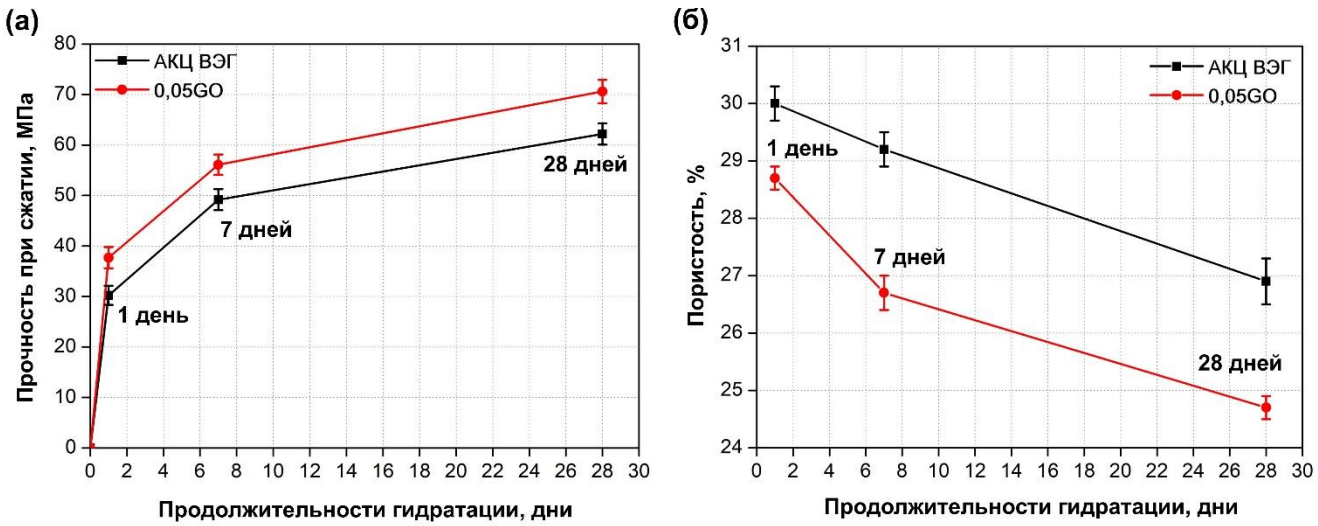


Рисунок 4.7 – (а) Кинетика набора прочности при сжатии и (б) пористость в зависимости от времени гидратации (1, 7 и 28 дней, 25 °C) для образцов АКЦ ВЭГ и 0,05G

Таблица 4.4 – Результаты измерения предела прочности при сжатии образцов АКЦ, АКЦ ВЭГ и 0,05G после 1, 7 и 28 дней гидратации

Образец	Предел прочности при сжатии, МПа		
	1 день	7 дней	28 дней
АКЦ	24,5 ± 2,3	41,2 ± 2,4	54,1 ± 2,7
АКЦ ВЭГ	30,2 ± 1,9	49,2 ± 2,1	62,2 ± 2,1
0,05G	**37,7 ± 2,1**	**56,1 ± 2,0**	**70,6 ±2,3**

Таблица 4.5 – Плотность и пористость образцов АКЦ, АКЦ ВЭГ и 0,05G после 1, 7 и 28 дней гидратации

Образец	Кажущаяся плотность, г/см^3			Пикнометрическая плотность, г/см^3			Пористость, %		
	1 день	7 дней	28 дней	1 день	7 дней	28 дней	1 день	7 дней	28 дней
АКЦ	1,78 ± 0,03	2,12 ± 0,04	2,49 ± 0,03	2,58 ± 0,03	3,07 ± 0,03	3,49 ± 0,04	32,2 ± 0,3	30,9 ± 0,3	28,7 ± 0,3
АКЦ ВЭГ	1,91 ± 0,02	2,27 ± 0,03	2,63 ± 0,03	2,67 ± 0,03	3,20 ± 0,03	3,60 ± 0,04	30,0 ± 0,3	29,2 ± 0,3	26,9 ± 0,4
0,05G	**1,96 ± 0,02**	**2,45 ± 0,03**	**2,81 ± 0,03**	**2,71 ± 0,03**	**3,35 ± 0,03**	**3,73 ± 0,02**	**28,7 ± 0,2**	**26,7 ± 0,3**	**24,7 ± 0,2**

Фрагменты дифрактограмм образцов АКЦ ВЭГ и 0,05G после 1, 7 и 28 дней гидратации в интервале углов 2θ от 10° до 40° представлены на рисунке 4.8. После 1 дня гидратации наиболее

интенсивные дифракционные максимумы соответствуют фазам CA и CA2, массовое соотношение CA:CA2 в АКЦ ВЭГ и 0,05G составляет 1,8:1 и 1,5:1 соответственно, что несколько ниже в сравнении с исходным АКЦ, где CA:CA2 = 2:1, также наблюдаются низкоинтенсивные пики метастабильной фазы C2AH8. Как и в случае образца с 1 масс. % SiO_2, на дифрактограмме цементного камня 0,05G обнаруживается основной пик метастабильной фазы CAH10 низкой интенсивности. Увеличение времени гидратации до 7 дней способствовало образованию стабильных фаз AH3 и C3AH6, а также C4AH13 в образце АКЦ ВЭГ, увеличению интенсивности пика CAH10 на дифрактограмме 0,05G и снижению массовой доли CA, соотношение CA:CA2 в АКЦ ВЭГ и 0,05G составило 1:1. После 28 дней гидратации в цементном камне с 0,05 масс. % оксида графена количество гидратированных стабильных фаз AH3 и C3AH6 существенно возрастает, на их фоне пики CA, CA2 и CAH10 являются низкоинтенсивными, исходя из этого, можно заключить, что в образце 0,05G после 28 дней гидратации преобладают стабильные фазы.

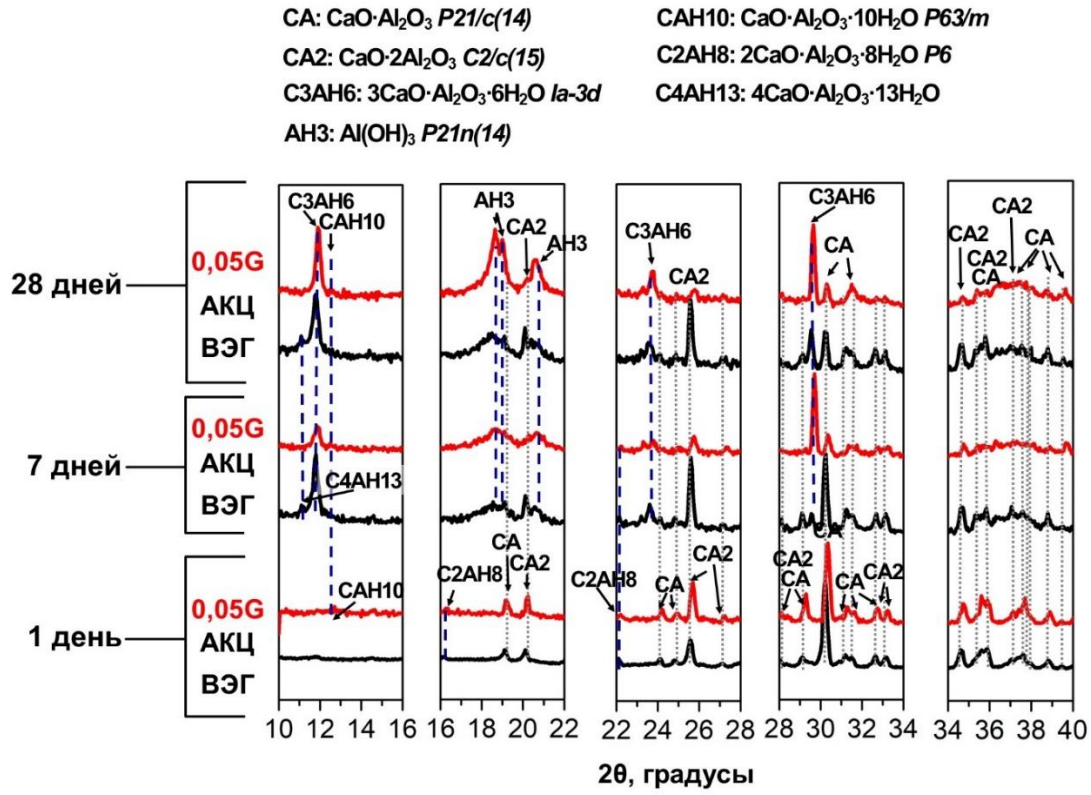
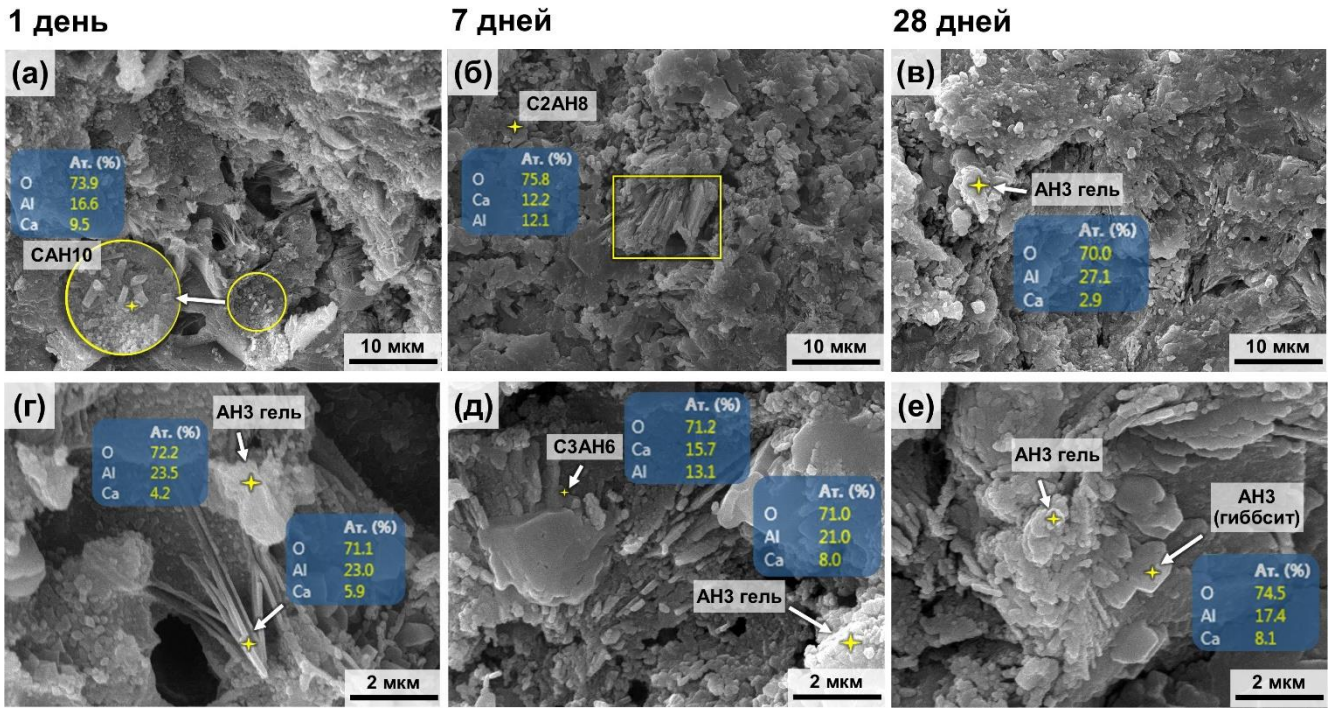


Рисунок 4.8 –Дифрактограммы образцов АКЦ ВЭГ и 0,05G после 1, 7 и 28 дней гидратации

Эволюция микроструктуры АКЦ ВЭГ в процессе гидратации подробно рассмотрена в Главе 3, пункт 3.4.1, поэтому в данном подразделе будет рассмотрена только эволюция микроструктуры цементного камня с 0,05 масс. % GO (рисунок 4.9). Как и в случае наноразмерного диоксида кремния, после первых суток цементный камень с оксидом графена

(рисунок 4.9 а, г) характеризовался более плотной структурой в сравнении с АКЦ ВЭГ (рисунок 3.15 а, г). Однако в отличие от АКЦ ВЭГ и АКЦ с 1 масс. % SiO_2, помимо призматических кристаллов CAH10 (Ca:Al = 1:1,7) и флоккулированного аморфного AH3 в образце 0,05G обнаруживаются пластинчатые кристаллы, перекрывающие поры. Согласно ЭДС, эти пластинчатые структуры имеют аналогичный аморфному AH3 элементный состав, т.е. Al:O = 1:3. Учитывая длину и толщину пластин, можно предположить, что это частицы графена, покрытые слоем гидратов. Кристаллогидраты метастабильной фазы CAH10 в некоторых зонах образца 0,05G имели форму вытянутой гексагональной призмы со средним диаметром ~ 0,3 мкм и высотой ~ 0,6 мкм, т.е. были на 15 % ниже в сравнении с кристаллами CAH10 в образце АКЦ ВЭГ (h ~ 0,8 мкм), в остальных зонах их высота была существенно меньше. Следует отметить, что CAH10 были окружены гелеобразной массой аморфного AH3.



а, г – 1 день; б, д – 7 дней; в, е – 28 дней

Рисунок 4.9 – Эволюция микроструктуры 0,05G в процессе гидратации

После 7 дней гидратации (рисунок 4.9 б, д) в гелеобразной массе также можно было наблюдать пластинчатые структуры, исходя из ЭДС, в некоторых из них соотношение Ca:Al составляло 1:1 (рисунок 4.9 б), что указывает на метастабильную фазу C2AH8. На рисунке 4.9 б (выделенная жёлтым прямоугольником область) вблизи поры наблюдается блок пластин. При детальном рассмотрении этого блока (рисунок 4.10) было обнаружено, что поверхности пластин покрыты гидратами, имеющими различные морфологию и элементный состав, толщина пластин варьируется от 100 до 500 нм. Гидраты с зёренной морфологией, по-видимому, соответствуют

C3AH6 (Ca:Al = 1,5:1), также обнаруживаются области с флоккулированными частицами, которые по составу соответствуют АН3. Можно заметить, что пластинчатые структуры и гелеобразный аморфный АН3 образуют достаточно плотную структуру.

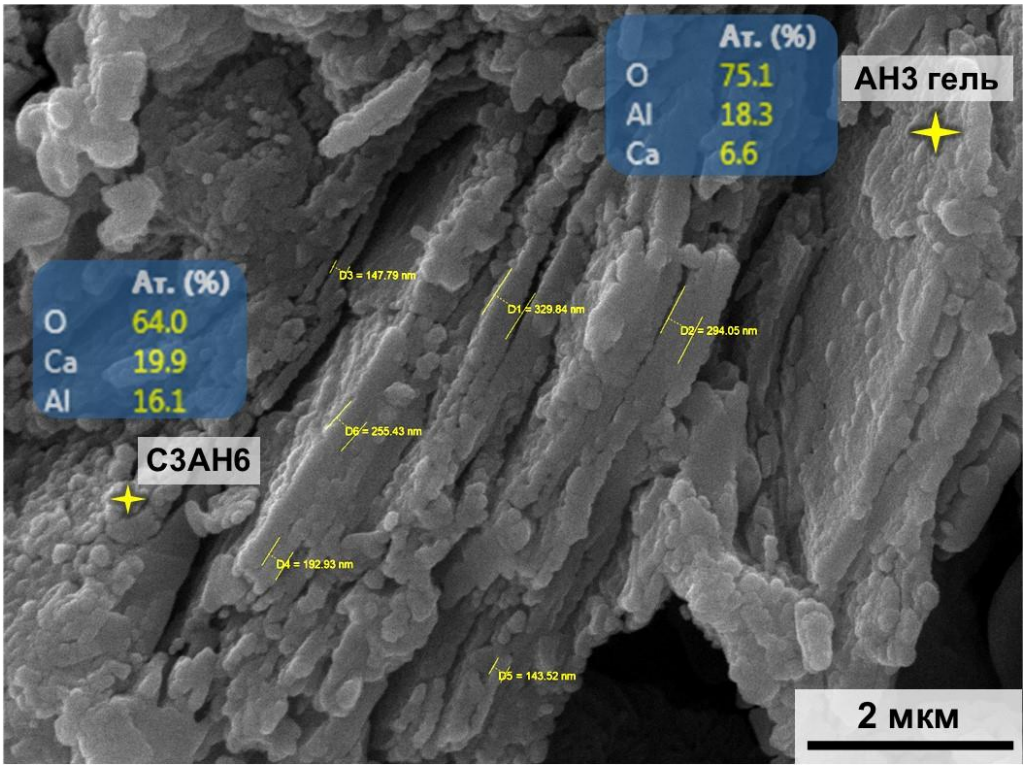


Рисунок 4.10 – Микроструктура блока пластин в образце 0,05G после 7 дней гидратации

После 28 дней вокруг частиц АКЦ и GO образовался плотный слой гидратов (наглядное сравнение микроструктур АКЦ ВЭГ и 0,05G приведено на рисунке 4.6), состоящий преимущественно из гелеобразной массы аморфного АН3, в некоторых зонах которой обнаруживаются зёренные кристаллы C3AH6 и пластинчатые кристаллы в виде округлых шестиугольников, элементный состав которых соответствует гиббситу. Такая форма гиббсита, согласно исследованию [202], указывает на отсутствие непрерывного роста кристаллов в направлении <001> в процессе гидратации.

На рисунке 4.11 приведены микрофотографии изломов образцов с 0,025 и 0,1 масс. % GO после 28 дней гидратации. Как и в случае 0,05G, в микроструктурах 0,025G (рисунок 4.11 а) и 0,1G (рисунок 4.11 б), в частности вблизи пор, обнаруживаются зоны с пластинчатыми структурами. При большем увеличении (рисунок 4.11 в, г) видно, что пластины связаны с CA/CA2 и другими продуктами гидратации и заполняют собой пустоты между частицами АКЦ. На их поверхности наблюдаются кристаллогидраты зёренной морфологии и флоккулированные частицы аморфного АН3.

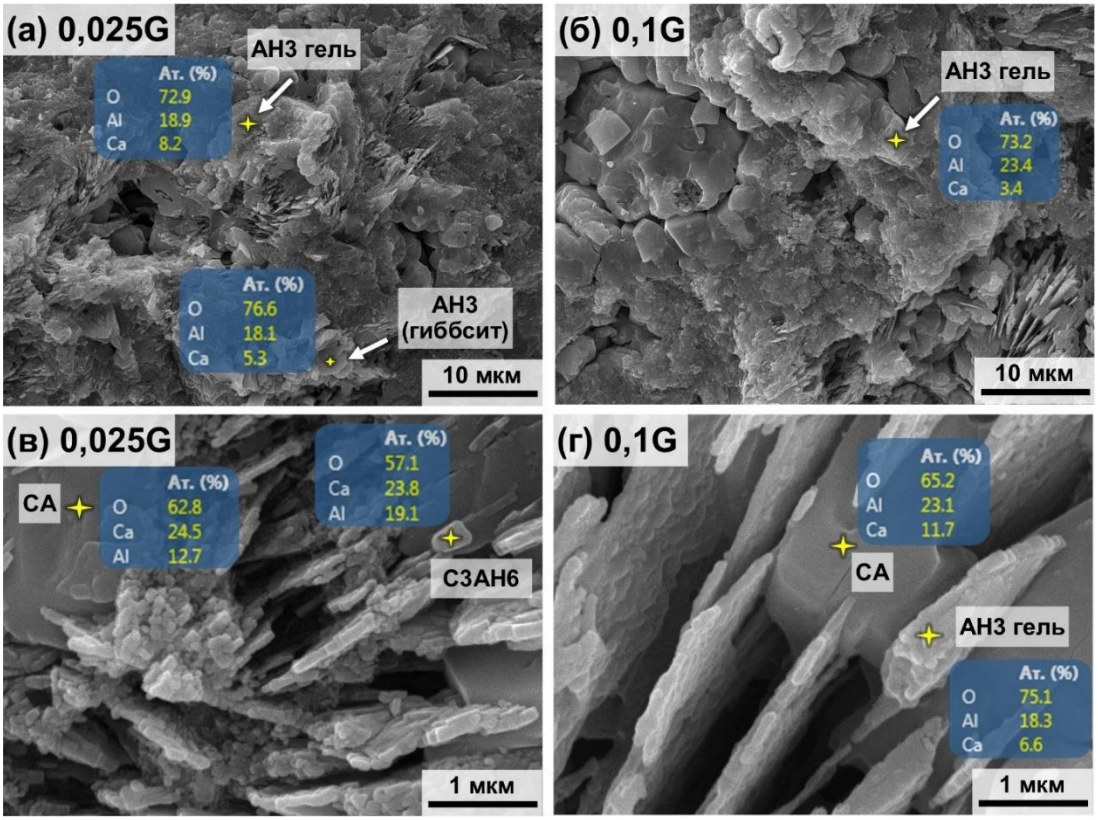


Рисунок 4.11 – Микрофотографии изломов образцов цементного камня с различной массовой долей оксида графена после 28 дней гидратации

В работах [203] – [205] на примере обычных цементов было показано, что даже малое содержание GO (до 0,1 масс. %) способно оказывать существенное влияние на процесс гидратации цементной пасты, поскольку частицы GO служат центрами кристаллизации для образования гидратов. Шероховатая поверхность частиц GO имеет отрицательный заряд из-за высокого содержания на поверхности функциональных групп (–OH, –COOH и –O–), за счёт этого на поверхности GO в процессе гидратации адсорбируется Ca^{2+} [206]. Большая удельная поверхность, высокое сродство к Ca^{2+} увеличивают подвижность ионов в цементной пасте и приводят к образованию ионных кластеров вблизи поверхности частиц цемента и GO, тем самым существенно ускоряя растворение безводных минеральных фаз и способствуя нуклеации и росту гидратов на поверхности GO [207] – [209]. К примеру, в исследовании [205] добавление оксида графена к щелочно-активированному шлаковому цементу привело к образованию пластинчатых гидратов с ромбоэдрической симметрией. Также Lu Z.и др. [210] показали, что нанолисты оксида графена способствуют формированию продуктов гидратации в форме пластин. В этой работе во всех цементных композитах, содержащих оксид графена, в пустотах между частицами цемента были обнаружены структуры пластинчатой формы, поверхности которых покрыты различными гидратированными фазами. Основой этих пластинчатых структур, по всей видимости, являются нанолисты оксида графена, на поверхности которых ввиду описанных выше причин формируются продукты гидратации, включая аморфный АН3 и С3АН6. Можно предположить,

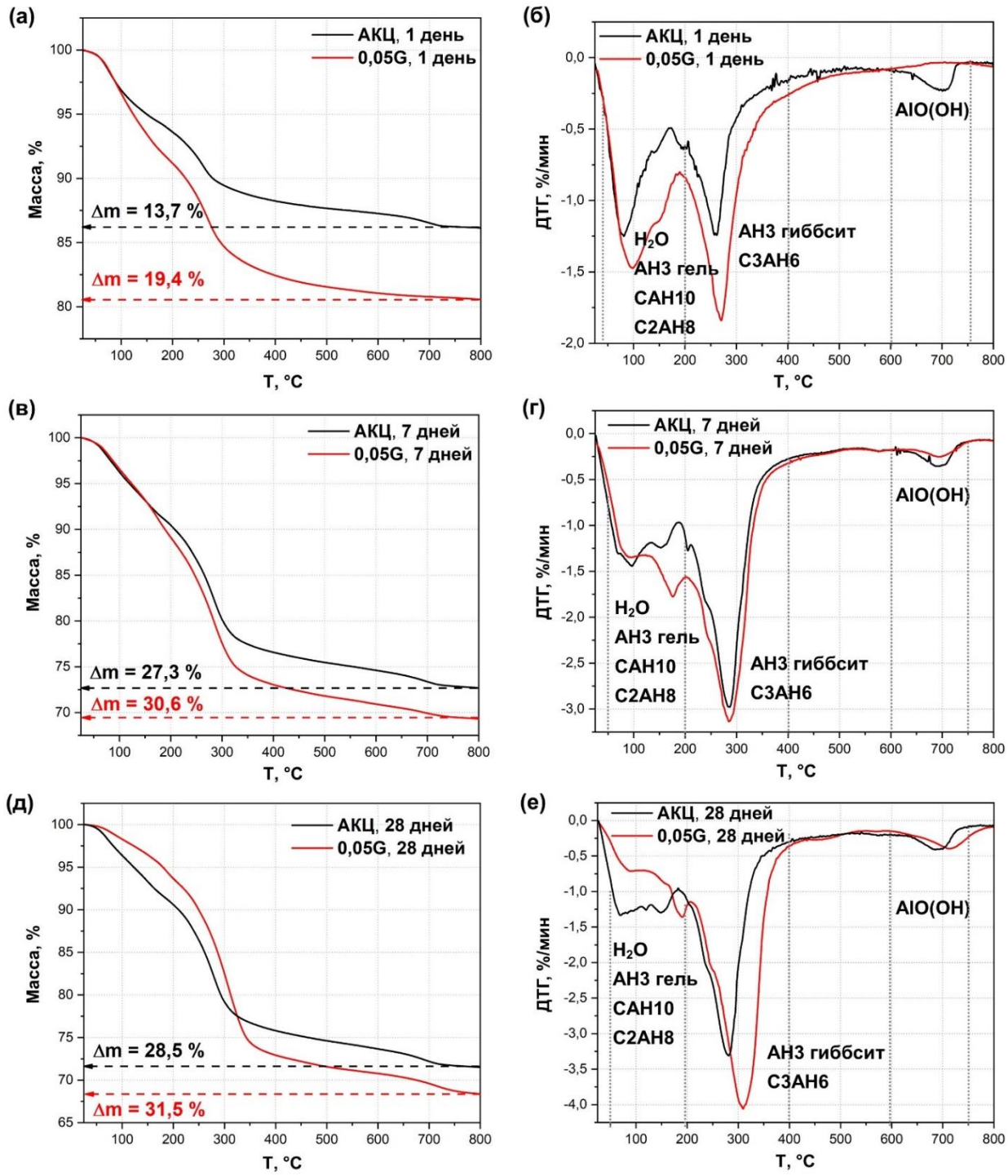
что в процессе смешивания нанолисты оксида графена заполняли пространство между частицами АКЦ, в ходе гидратации GO стимулировал растворение безводных минеральных фаз и образование большего количества гидратов, в том числе на своей поверхности, это привело к заполнению пустот и уплотнению структуры цементного камня.

Кроме того, при взаимодействии функциональных групп с ионами Ca^{2+} образуются прочные ковалентные связи [211], обеспечивающие сильную межфазную адгезию между GO и продуктами гидратации. Следует отметить, что самые прочные связи формируются при взаимодействии Ca^{2+} с –COOH, расположенными по краям нанолистов оксида графена, что приводит к «сшиванию» нанолистов между собой и частицами цемента [211]. Всё это приводит к повышению механической жесткости и прочности.

4.3.2 Термический анализ

На рисунке 4.12 приведены ТГ и ДТГ кривые образцов АКЦ ВЭГ и 0,05G после 1, 7 и 28 дней гидратации. Как и в случае образцов, содержащих 1 масс. % наноразмерного диоксида кремния, введение оксида графена способствовало увеличению общей потери массы ($\Delta m_{общ}$, таблица 4.7) в интервале от 25 до 800 °C (рисунок 4.12 а, в, д), причём наибольшая разница (~ 6 %) между значениями $\Delta m_{общ}$ АКЦ ВЭГ и 0,05G наблюдалась после первых суток гидратации, после 7 и 28 дней потеря массы образца 0,05G была на 3 % выше, чем у АКЦ ВЭГ. В целом, для обоих образцов наибольшие значения $\Delta m_{общ}$ наблюдались после 7 и 28 суток, причём увеличение времени гидратации до 28 суток не оказало особого влияния на степень гидратации, на что указывает крайне незначительная разница (менее 1 %) в значениях $\Delta m_{общ}$.

На ДТГ кривых АКЦ ВЭГ и 0,05G после 1, 7 и 28 дней гидратации (рисунок 4.12 б, г, е соответственно) наблюдается три пика, соответствующих трём температурным интервалам потери массы. Как было сказано в Главе 3, пункт 3.4.3, потеря массы в интервале от 60 до 200 °C связана с испарением свободной воды, а также с разложением трёх метастабильных фаз AH3 гель, CAH10 и C2AH8 [214]. Второй ДТГ пик в интервале от 200 до 400 °C обусловлен разложением стабильных фаз C3AH6 на C12A7, CaO и H_2O, AH3 на AlO(OH) и H_2O, третий пик, наблюдаемый между 600 и 700 °C, соответствует разложению AlO(OH). Расчёт потери массы, выраженной в процентах от сухой массы образца ($\Delta m_{общ}$), в каждом температурном интервале осуществляли по уравнениям (3.1), (3.2) и (3.3) [164], [165] (см. Глава 3, пункт 3.4.2). Полученные значения Δm_1, Δm_2 и Δm_3 приведены в таблице 4.6 и на рисунке 4.13, они отражают количество гидратированных фаз в том или ином температурном интервале.



а, б – 1 день; в, г – 7 дней; д, е – 28 дней

Рисунок 4.12 – ТГ и ДТГ кривые исходного АКЦ и с 0,05 масс. % GO после 1, 7 и 28 дней гидратации

Согласно исследованиям [66], [214], первый температурный интервал демонстрирует количество фаз AH3 (гель), CAH10 и C2AH8 с низкой плотностью. Как видно из рисунка 4.13, после 1 и 7 суток гидратации потеря массы в интервале от 60 до 200 °C (Δm_1) образца, содержащего 0,05 масс. % оксида графена, примерно на 3 % выше по сравнению с АКЦ ВЭГ, что, в свою очередь, указывает на большее количество метастабильных и аморфных гелеобразных фаз в 0,05G. Это хорошо согласуется с результатами РФА (рисунок 4.8), демонстрирующими

пики CAH10 и C2AH8 на дифрактограммах 0,05G после 1 и 7 дней гидратации, в том время как на дифрактограммах образца АКЦ ВЭГ основной пик CAH10 не был обнаружен ввиду более низкого содержания. Интересно, что после 28 дней потеря массы образца 0,05G в первом температурном интервале снизилась на 1,4 и 6 % в сравнении с 1 и 7 сутками, при этом в случае АКЦ ВЭГ разница между значениями Δm_1 после 7 и 28 дней фактически отсутствовала. Следует отметить, что прочность образцов 0,05G после 28 дней отверждения была на 14 % выше, чем у АКЦ ВЭГ, т.е. низкое содержание метастабильных фаз в 0,05G после 28 дней гидратации не привело к снижению прочности.

Таблица 4.6 – Общая потеря массы ($\Delta m_{общ}$) и потеря массы в трёх температурных интервалах (Δm_1, Δm_2 и Δm_3) АКЦ и 0,05G, выраженная в процентах от сухой массы образца ($\Delta m_{общ}$), на 1, 7 и 28 день отверждения

Образец	Δm_1, % (60 – 200 °C)			Δm_2, % (200 – 400 °C)			Δm_3, % (600 – 750 °C)			$\Delta m_{общ}$, %		
	1	7	28	1	7	28	1	7	28	1	7	28
АКЦ ВЭГ	6,6	11,9	**11,8**	6,2	19,9	20,7	**1,2**	**2,4**	**2,8**	13,7	27,3	28,5
0,05G	**10,1**	**14,6**	8,7	**10,8**	**23,2**	**30,3**	-	2	2,3	**19,4**	**30,6**	**31,5**

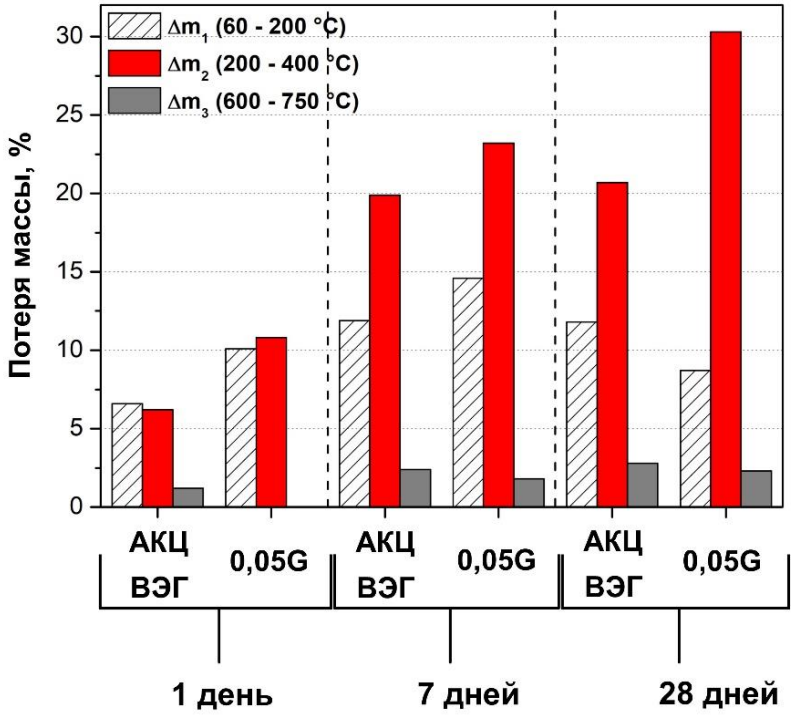


Рисунок 4.13 – Потеря массы в трёх температурных интервалах (Δm_1, Δm_2 и Δm_3) АКЦ и 0,05GO, выраженная в процентах от сухой массы образца, на 1, 7 и 28 день отверждения

Второй температурный интервал характеризует количество стабильных фаз (Δm_2): C3AH6 и AH3 (гиббсит). После 1 дня гидратации в случае АКЦ ВЭГ и 0,05G количество метастабильных

и стабильных фаз примерно одинаково. Увеличение времени гидратации до 7 дней приводит к увеличению глубины второго ДТГ пика по сравнению с первым, что указывает на преобладание стабильных фаз в образцах. После 28 дней их количество в АКЦ ВЭГ остаётся примерно таким же, как и после 7 дней гидратации, в образце 0,05G, напротив, потеря массы увеличивается примерно на 7 %, на дифрактограмме 0,05G (рисунок 4.8) после 28 дней также наблюдалось существенное возрастание интенсивности пиков, отнесённых к стабильным фазам, в частности АН3 (гиббсит). В целом, в образец 0,05G вне зависимости от времени гидратации потеря массы во втором температурном интервале была выше в сравнении с АКЦ ВЭГ, что хорошо согласуется с результатами РФА (рисунок 4.8). В исследовании [214] было высказано предположение, что высокое содержание стабильных фаз в алюминатно-кальциевом цементе приводит к повышению пористости и, как следствие, снижению прочности. При этом в данной работе, напротив, после 28 дней гидратации пористость образца с GO была на 2 % ниже, а прочность на 14 % выше в сравнении с АКЦ ВЭГ.

Третий температурный интервал соответствует разложению фазы AlO(OH). После 1 суток эндоэффект между 600 и 700 °С наблюдался только у образца АКЦ ВЭГ. После 7 и 28 дней глубина ДТГ пика образца, содержащего частицы оксида графена, несколько меньше по сравнению с АКЦ ВЭГ, однако рассчитанные значения Δm_3 для обоих образцов примерно одинаковы. Исходя из этого, можно заключить, что АКЦ ВЭГ и 0,05G характеризуются примерно одинаковым содержанием AlO(OH) после 7 и 28 дней гидратации.

На рисунке 4.14 приведены ТГ и ДТГ кривые образцов с различным содержанием наночастиц оксида графена после 28 дней гидратации, в таблице 4.7 приведены значения общей потери массы $\Delta m_{общ}$ (%) в интервале от 25 до 800 °С, а также потери массы в трёх температурных интервалах (Δm_1, Δm_2 и Δm_3) АКЦ ВЭГ и 0,05. По ТГ-кривым (рисунок 4.14 а) видно, что образцы АКЦ ВЭГ и 0,025G демонстрируют практически одинаковую потерю массы в интервале от 25 до 800 °С (28,5 и 28,1 % соответственно). Увеличение массовой доли частиц оксида графена до 0,05 и 0,1 масс. % привело к большей потере массы: 31,6 и 30,1 % соответственно, что указывает на большую степень гидратации 0,05G и 0,1G после 28 дней в сравнении с АКЦ ВЭГ и 0,025G.

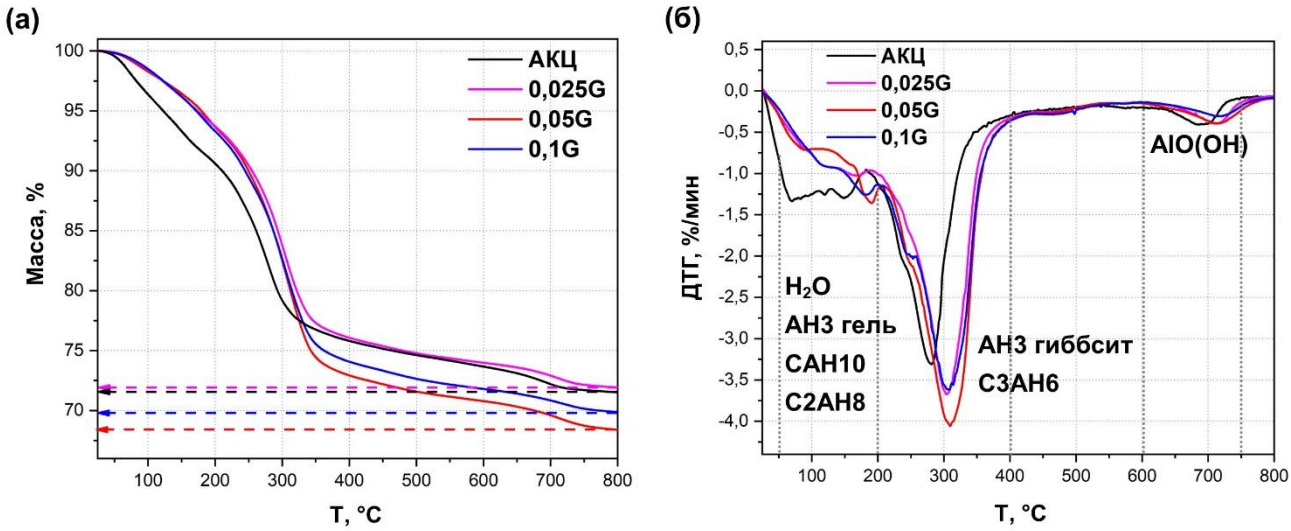


Рисунок 4.14 – (а) ТГ и (б) ДТГ кривые АКЦ ВЭГ и с 0,025, 0,05 и 0,1 масс. % GO после 28 дней гидратации

Таблица 4.7 – Общая потеря массы ($\Delta m_{общ}$) и потеря массы в трёх температурных интервалах (Δm_1, Δm_2 и Δm_3) образцов с различной массовой долей GO, выраженная в процентах от сухой массы образца, на 28 день отверждения

Образец	Δm_1, % (60 – 200 °C)	Δm_2, % (200 – 400 °C)	Δm_3, % (600 – 750 °C)	$\Delta m_{общ}$, %
АКЦ ВЭГ	11,8	20,7	2,8	28,5
0,025G	8,3	**24,5**	1,8	28,1
0,05G	8,7	**30,3**	2,3	**31,6**
0,1G	9,1	**27,5**	1,7	**30,1**

АКЦ ВЭГ и образцы, содержащие наночастицы оксида графена, демонстрируют три интервала потери массы (рисунок 4.14 б), причём наибольшая потеря массы в случае всех образцов наблюдается в интервале от 200 до 400 °C, то есть, как было сказано ранее, преобладают стабильные фазы. После 28 дней содержание метастабильных и аморфных фаз в образцах с оксидом графена ниже в сравнении с АКЦ ВЭГ (рисунок 4.15), о чём свидетельствуют менее глубокие ДТГ пики в интервале от 60 до 200 °C, с увеличением массовой доли GO потеря массы в первом температурном интервале увеличивается, что указывает на возрастание количества метастабильных фаз. Образцы с оксидом графена демонстрируют большую потерю массы в интервале от 200 до 400 °C в сравнении АКЦ ВЭГ, это обусловлено более высоким содержанием стабильных фаз, что согласуется с результатами РФА (рисунок 4.4). Их количество возрастает с увеличением массовой доли оксида графена, достигая максимального значения при 0,05 масс. % GO, при 0,1 масс. % GO потеря массы во втором температурном интервале немного снижается, то есть введение 0,1 масс. % GO замедляет преобразование метастабильных фаз в стабильные.

Исходя из значений Δm_3, можно сделать вывод, что все образцы характеризуются примерно одинаковым содержанием AlO(OH).

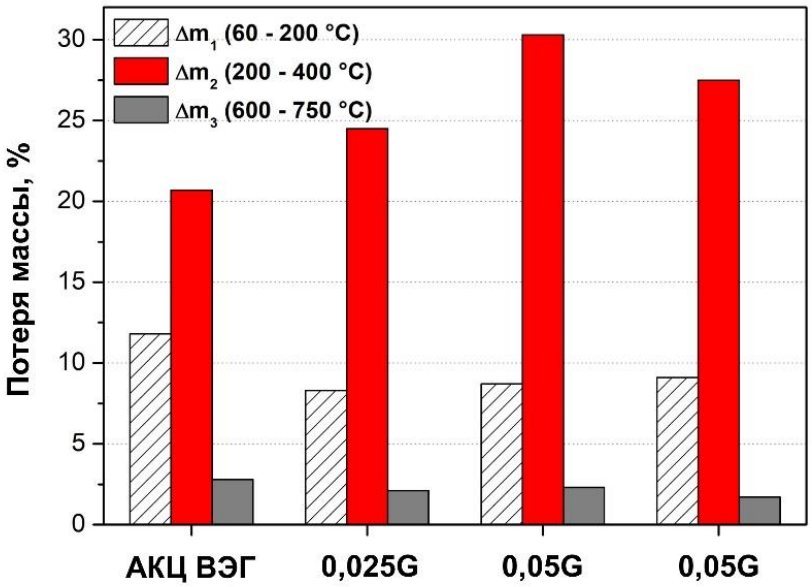


Рисунок 4.15 – Потеря массы в трёх температурных интервалах (Δm_1, Δm_2 и Δm_3) образцов с различной массовой долей GO, выраженная в процентах от сухой массы образца, на 28 день отверждения

Таким образом, можно заключить, что оксид графена, в отличие от диоксида кремния, приводит к существенному ускорению гидратации и активному растворению безводных минеральных фаз CA и CA2 не только на стадиях зарождения и роста (большее значение Δm_1 после 1 суток), но и на поздних стадиях (периоды ускорения и замедления). На это указывает более высокое содержание стабильных кристаллогидратов (таблицы 4.6 и 4.7), в частности гиббсита (рисунки 4.7 и 4.8), в сравнении с АКЦ ВЭГ и АКЦ ВЭГ с 1 масс. % SiO_2 (таблица 3.10) на всех этапах отверждения.

4.3.3 Механизм гидратации АКЦ в присутствии оксида графена

Основываясь на вышеизложенных результатах и предыдущих исследованиях [203]–[213], механизм гидратации АКЦ в присутствии оксида графена при комнатной температуре может быть представлен следующим образом (рисунок 4.16). При приготовлении цементной пасты нанолисты оксида графена заполняют пространство между частицами АКЦ. Процесс гидратации начинается с растворения частиц моноалюмината и диалюмината кальция и высвобождения Ca^{2+} и $Al(OH)^{4-}$ в жидкую фазу. Поскольку поверхность нанолистов GO имеет отрицательный заряд, это приводит к адсорбции положительно заряженных ионов Ca^{2+}, при этом в окружающей их жидкой фазе остаются отрицательно заряженные ионы $Al(OH)^{4-}$. Непрерывная реакция между

ионами Ca^{2+}и $Al(OH)^{4-}$ и водой приводит к нуклеации и росту гидратов на поверхности GO. Поскольку оксид графена характеризуется большой удельной поверхностью, то количество центров кристаллизации в цементном композите значительно возрастает, что приводит к существенному ускорению гидратации и образованию большего количества гидратов в сравнении с не модифицированным АКЦ, это подтверждается результатами РФА и ТГ. За счёт взаимодействия Ca^{2+} с –COOH, расположенными по краям нанолистов оксида графена, образуются прочные межфазные связи, способствующие «сшиванию» нанолистов между собой, частицами цемента и другими продуктами гидратации. Сформировавшиеся пластинчатые структуры заполняют пустоты между частицами АКЦ и перекрывают поры. В результате структура цементного камня уплотняется, прочность повышается, как за счёт эффекта армирования, так и за счёт эффективного переноса нагрузки с цементной матрицы на нанолисты GO.

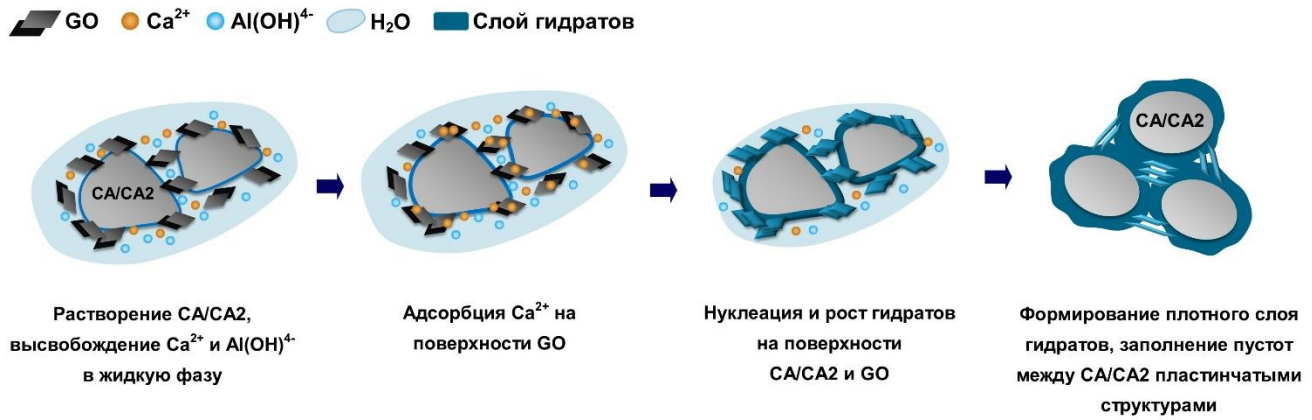


Рисунок 4.16 – Механизм гидратации АКЦ в присутствии GO

4.4 Выводы по четвёртой главе

1. Установлена зависимость пористости и прочности цементного камня от массового содержания оксида графена (0,025, 0,05 и 0,1 масс. %). Показано, что оптимальная концентрация оксида графена (0,05 масс. %) способствовала сокращению пористости на 8 % и повышению прочности при сжатии на 14 % в сравнении с АКЦ ВЭГ.

2. Изучены кинетика набора прочности, эволюция фазового состава и микроструктуры АКЦ с 0,05 масс. % GO в процессе гидратации. Показано, что наибольшая скорость набора прочности наблюдается в течение первых суток, прирост составляет порядка 53 %. После 1, 7 и 28 дней прочность при сжатии образца с 0,05 масс. % оксида графена на 25 и 14 % соответственно выше в сравнении с АКЦ ВЭГ. Введение оксида графена способствовало ускорению гидратации и активному растворению безводных минеральных фаз не только на стадиях зарождения и роста,

но и на поздних стадиях (периоды ускорения и замедления), что привело к образованию большего количества гидратов, в том числе стабильных. После первых суток продуктами гидратации являются AH3 гель, CAH10 и C2AH8. Увеличение продолжительности гидратации приводит к частичному превращению метастабильных фаз в C3AH6 и гиббсит, количество которых возрастает с увеличением массовой доли GO. Нанолисты оксида графена являются субстратами для нуклеации и роста гидратов, в результате формируются пластинчатые структуры, перекрывающие поры и заполняющие пустоты между частицами АКЦ, уплотняется структура цементного камня.

3. Предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии оксида графена, заключающийся в том, что нанолисты оксида графена, заполняющие пространство между частицами АКЦ, в процессе гидратации адсорбируют на своей поверхности положительно заряженные ионы Ca^{2+}. Непрерывная реакция между ионами Ca^{2+}и $Al(OH)^{4-}$ и водой приводит к нуклеации и росту гидратов на поверхности GO, гидратация значительно ускоряется. Сформировавшиеся между частицами АКЦ пластинчатые структуры, покрытые плотным слоем гидратов, заполняют пустоты и перекрывают поры, а также образуют прочную межфазную связь с АКЦ и другими продуктами гидратации. В результате структура цементного камня уплотняется, прочность повышается, в том числе за счёт эффекта армирования.

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ДОБАВКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

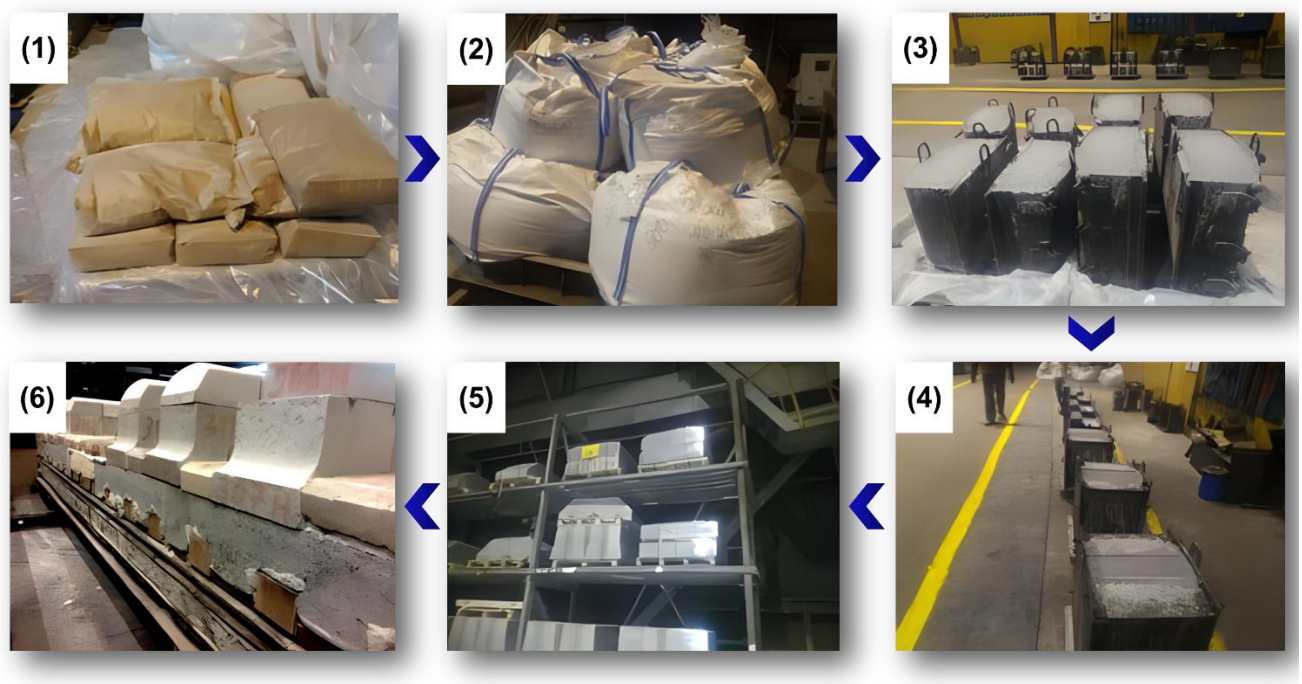
По результатам исследований была проведена опытно-промышленная апробация огнеупорных изделий (опорные блоки телег нагревательной печи ЛПЦ-3: 125 шт, фурмы верхней продувки аргоном установки печь-ковш (фурмы УПК): 100 шт), полученных в условиях сервисного огнеупорного производства ПАО «Северсталь» с использованием алюминатно-кальциевого цемента и оптимального количества (1 масс. %) модифицирующей добавки наноразмерного диоксида кремния. Изделия изготавливали в соответствии с рецептурой и ТУ 23.30.13.130-001-00186217-2021 «Огнеупорный виброуплотняемый бетон на основе боксита с огнеупорностью более 1750 °С». Введение наноразмерного диоксида кремния в состав высокоглиноземистого вяжущего осуществляли с использованием вихревого электромагнитного гомогенизатора ВЭГ – 160 (НПП «Интор», Россия), который, как было показано в Главе 3, раздел 3.2, обеспечивает более равномерное распределение SiO_2 в сравнении с верхнеприводной мешалкой и ультразвуковым гомогенизатором, а также позволяет реализовывать модифицирование в промышленных масштабах. За один цикл проводилась обработка смеси алюминатного цемента и наноразмерной добавки общей массой 1515 г в течение 1 минуты. После чего готовое вяжущее выгружали из установки и упаковывали в мешки массой 20 – 30 кг. Необходимо отметить, что для ускорения процесса и перспективы внедрения разработанного способа в технологический процесс производства огнеупорных изделий возможна автоматизация системы загрузки исходных компонентов и выгрузки готового продукта. А для увеличения производительности возможно применение каскадной технологии с использованием нескольких параллельных установок. Для производства всех запланированных изделий, а именно четырёх различных типов блоков телег ЛПЦ-3 и фурм УПК (таблица 5.1), потребовалось порядка 3 тонн модифицированного вяжущего.

Таблица 5.1 – Перечень огнеупорных изделий, полученных в рамках опытно-промышленной апробации

Вид изделия	Марка бетона	Тип	Количество, шт
Блоки телег ЛПЦ-3	NORTH CAST BL 70.022	412	45
		414	44
		415	24
		416	12
Фурмы УПК	NORTH CAST 80.023	–	100

5.1 Опорные блоки телег нагревательной печи ЛПЦ-3

Производство опорных блоков телег нагревательной печи ЛПЦ-3 осуществляли в несколько этапов: (1) получение вяжущего, модифицированного наноразмерным диоксидом кремния, с использованием ВЭГ – 160 (НПП «Интор», Россия); (2) приготовление сухой огнеупорной смеси на основе заполнителей и модифицированного высокоглиноземистого вяжущего в стандартном режиме в соответствии с внутренним регламентом ПАО «Северсталь»; (3) заливка бетонного раствора в специализированные формы; (4) высушивание готовых блоков при температуре 110 °С; (5) складирование готовых изделий; (6) установка изготовленных блоков на рабочие телеги. Технологический цикл изготовления блоков телег более наглядно продемонстрирован на рисунке 5.1. В представленной работе основой огнеупорного бетона является смесь заполнителей, состоящая из муллита (> 60 масс. %) разных фракций, табулярного, диспергирующего и реактивного глинозема, а также других добавок.



1 – получение вяжущего, модифицированного наноразмерным диоксидом кремния; 2 – приготовление сухой смеси; 3 – заливка бетонного раствора в формы; 4 – высушивание бетонных изделий; 5 – складирование готовых изделий; 6 – установка блоков на телегу

Рисунок 5.1 – Технологическая цепочка изготовления блоков телег нагревательной печи ЛПЦ-3

Параллельно с модифицированными изделиями были изготовлены базовые блоки сравнения на основе базового вяжущего без наноразмерной добавки с целью оценки влияния наноразмерного диоксида кремния на эксплуатационные характеристики конечных изделий. В процессе изготовления блоков осуществляли отбор не менее 6 контрольных образцов размером 70 × 70 × 70 мм (базовый: без наноразмерной добавки; модифицированный: 1 масс. % SiO_2) для

определения предела прочности при сжатии и плотности после высушивания при 110 °С и обжига при 1200 °С. Исследование физико-механических характеристик образцов огнеупорных бетонов проводили в лаборатории центра «Промсервис» сервисного производства ПАО «Северсталь» в соответствии с методикой, описанной в Главе 2, пункт 2.4.2. Были получены протоколы испытаний. Результаты испытаний предела прочности контрольных образцов огнеупорного бетона приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Испытание предела прочности при сжатии контрольных образцов после высушивания при 110 °С и обжига при 1200 °С

Контрольный образец	Высушивание при 110 °С		Обжиг при 1200 °С	
	Предел прочности при сжатии, МПа	Прирост прочности, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Прирост прочности, %
Базовый	95,4 ± 5,5	-	130,4 ± 9,1	-
1 % SiO_2	127,4 ± 6,3	33	162,2 ± 8,2	24

Как можно видеть из таблицы 5.2, введение 1 масс. % наноразмерного диоксида кремния способствовало повышению предела прочности при сжатии огнеупорных бетонов как после высушивания, так и после отжига практически на 24 и 33 % соответственно. Предел прочности при сжатии для базовых образцов огнеупорных бетонов после высушивания и высокотемпературного обжига составил 95,4 ± 5,5 и 130,4 ± 9,1 МПа соответственно, для модифицированных – 127,4 ± 6,3 и 162,2 ± 8,2 МПа соответственно.

Результаты измерения кажущейся плотности контрольных образцов огнеупорного бетона представлены в таблице 5.3. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами лабораторных исследований, которые приведены в Главе 3, подраздел 3.5. Также контрольные образцы базовых и модифицированных огнеупорных бетонов были исследованы посредством ультразвуковой дефектоскопии, относящейся к методам неразрушающего контроля, результаты приведены в таблице 5.4. Данным методом были исследованы и огнеупорные изделия непосредственно перед установкой на нагревательную телегу листопрокатного цеха и введением в эксплуатацию. Как видно, вне зависимости от типа опорного блока средние значения скорости звука в модифицированных блоках примерно на 10 % выше, чем в базовых блоках, в которых отсутствует наноразмерный диоксид кремния. Это обусловлено тем, что модифицированные

огнеупорные блоки обладают меньшим количеством дефектов и, как следствие, большей плотностью в сравнении с базовыми блоками.

Таблица 5.3 – Испытание кажущейся плотности контрольных образцов после высушивания при 110 °С и обжига при 1200 °С

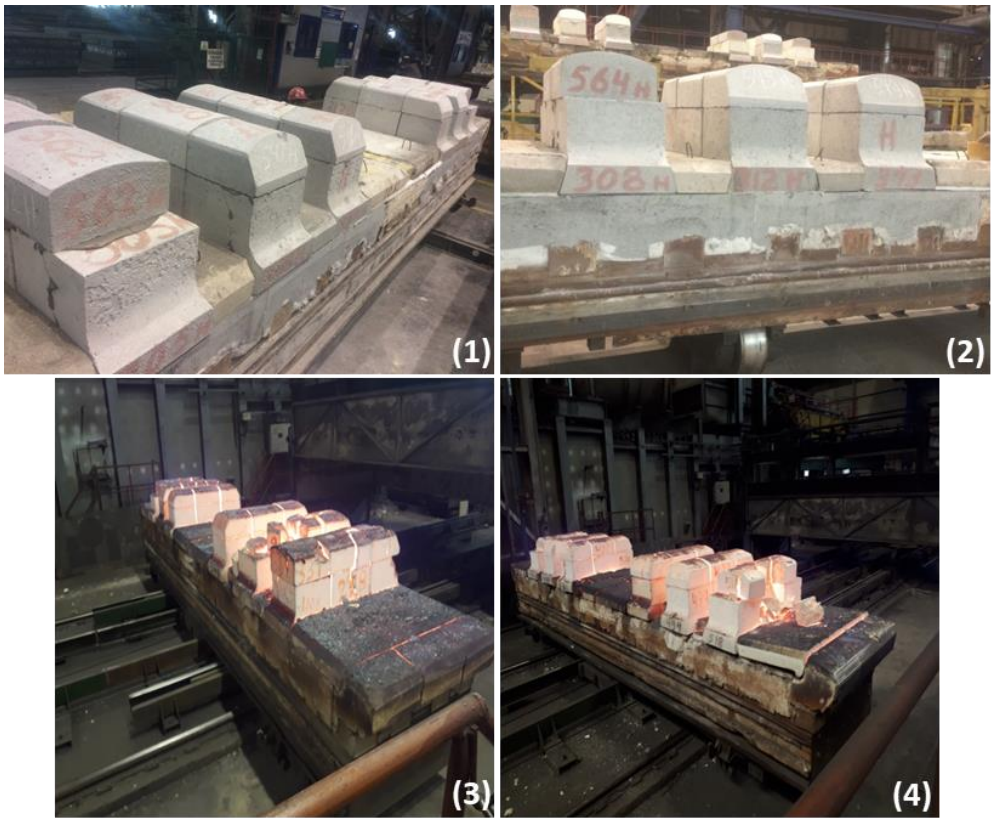
Контрольный образец	Кажущаяся плотность, г/см^3	
	Высушивание при 110 °С	Обжиг при 1200 °С
Базовый	2,64 ± 0,02	2,84 ± 0,02
1 % SiO_2	2,81 ± 0,02	3,01 ± 0,02

Таблица 5.4 – Результаты ультразвуковой дефектоскопии базовых и модифицированных огнеупорных блоков опорных телег нагревательной печи ЛПЦ-3

Тип блока	Среднее значение скорости звука, м/с	
	Базовый	1 % SiO_2
412	5036 ± 176	5485 ± 95
414	5046 ± 106	5517 ± 71
415	5075 ± 139	5555 ± 104
416	5027 ± 211	5529 ± 114
Средние значения по всем блокам	5046 ± 158	5521 ± 96

С целью оценки стойкости модифицированных блоков для ЛПЦ-3 были полностью сформированы две телеги, которым была присвоенная внутренняя нумерация (№ 36 и 39), а также изготовлена партия базовых блоков, часть из которых была установлена на другие телеги и участвовала в испытаниях. Часть блоков, оставшихся после формирования готовых телег, были установлены на другие телеги вместе с контрольными образцами. Фото телег с опытными огнеупорными блоками до и после эксплуатации представлены на рисунке 5.2. В процессе эксплуатации огнеупорные блоки подвержены значительным тепловым нагрузкам при прохождении нагревательных печей с максимальной температурой около 1000 °С, при этом в данном процессе также происходит резкий перепад температур вплоть до комнатной температуры. Помимо тепловой нагрузки огнеупорные блоки подвержены механической нагрузке, вызванной погрузкой на прокатную телегу сляба толщиной 20 см, причем довольно

часто возникают ударные нагрузки. Таким образом, в процессе эксплуатации наблюдался типичный характер разрушений опорных блоков, наблюдалось образование трещин в огнеупорном бетоне, в некоторых случаях приводящее к полному разрушению наиболее нагруженных частей нагревательной телеги (Рисунок 5.2, 4).



1, 2 – нагревательная телега ЛПЦ с установленными огнеупорными блоками;
3, 4 – нагревательная телега в процессе эксплуатации
Рисунок 5.2 – Фото нагревательных телег ЛПЦ с опытными огнеупорными блоками до и после эксплуатации

В таблице 5.5 приведены результаты исследования стойкости базовых и модифицированных блоков. Введение 1 масс. % наноразмерного SiO_2 способствовало увеличению стойкости блоков с 65 – 70 до 75 – 84 дней, т.е. прирост стойкости составляет порядка 15 – 20 %.

Таблица 5.5 – Стойкость базовых и модифицированных огнеупорных блоков телег нагревательной печи ЛПЦ-3

Контрольный образец	Стойкость, дней	Прирост стойкости, %
Базовый	65 – 70	-
1 % SiO_2	75 – 84	15 – 20

5.2 Фурмы продувки УПК

Также из базовой и модифицированной наноразмерным диоксидом кремния смесей были изготовлены фурмы продувки УПК. Изготовление бетона и последующую заливку фурм УПК проводили согласно стандартным внутренним регламентам ПАО «Северсталь». Предварительно была получена сухая смесь марки бетона NC BL 80.023/01, включающая в себя огнеупорное связующее и прочие стандартные компоненты (огнеупорные заполнители). Основным компонентом данной смеси заполнителей для производства фурм продувки является боксит разных фракций (~ 70 масс. %). На рисунке 5.3 продемонстрирован процесс их изготовления, который включал в себя (1) загрузку готовой сухой смеси в смеситель, (2) подготовку конструкции и опалубки фурм, (3) заливку в форму с виброуплотнением и (4) сушку готовых изделий.



1 – загрузка готовой сухой смеси в смеситель; 2, 3 – заливка смеси в форму; 4 – готовые фурмы перед сушкой; 5 – готовые фурмы перед эксплуатацией

Рисунок 5.3 – Процесс изготовления и внешний вид фурм продувки УПК

Как и в случае блоков для ЛПЦ-3, при изготовлении осуществляли отбор контрольных образцов базового и модифицированного огнеупорных бетонов в виде кубов с ребром 70 мм согласно регламенту огнеупорного производства ПАО «Северсталь», на контрольных образцах были измерены предел прочности при сжатии и кажущаяся плотность, результаты приведены в таблице 5.6. Представленные результаты подтверждены протоколами группы по техническим исследованиям ПАО «Северсталь» центра «Промсервис», которые приведены в Приложении А. Модифицирование наноразмерным диоксидом кремния способствовало повышению предела прочности при сжатии после высушивания с 120,8 ± 5,5 до 164,4 ± 6,3 МПа и отжига с 168,0 ± 9,1 до 225,2 ± 11,2 МПа, что на 35 и 34 % соответственно выше в сравнении с базовыми контрольными образцами.

Таблица 5.6 – Испытание кажущейся плотности и предела прочности при сжатии контрольных образцов после высушивания при 110 °С и обжига при 1200 °С

Контрольный образец	Высушивание при 110 °С			Обжиг при 1200 °С		
	Кажущаяся плотность, г/см^3	Предел прочности при сжатии, МПа	Прирост прочности, %	Кажущаяся плотность, г/см^3	Предел прочности при сжатии, МПа	Прирост прочности, %
Базовый	2,91 ± 0,02	120,8 ± 5,5	-	2,91 ± 0,02	168,0 ± 9,1	-
1 % SiO_2	2,92 ± 0,02	164,4 ± 6,3	35	2,91 ± 0,02	225,2 ± 11,2	34

Эксплуатация фурм продувки УПК осуществлялась в конвертерном цехе производственной площадки Череповецкого металлургического комбината ПАО «Северсталь». После окончания эксплуатации был проведен сравнительный анализ показателей модифицированных наноразмерным диоксидом кремния фурм продувки УПК в сравнении с базовыми изделиями. Результаты анализа стойкости фурм представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Стойкость базовых и модифицированных фурм продувки УПК

Контрольный образец	Стойкость, мин	Прирост стойкости, %	Расход фурм, шт/месяц
Базовый	133	-	30 – 50
1 % SiO_2	172	30	21 – 30

Показано, что среднее время работы фурм УПК, которые были модифицированы наноразмерным диоксидом кремния, составило 172 мин, что на 30 % выше, чем показатель стойкости базовых изделий. Опытно-промышленные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований и показали, что введение наноразмерного диоксида кремния способствует уплотнению структуры огнеупорного бетона, что оказывает положительное влияние на шлакоустойчивость изделий, а соответственно увеличивает их срок службы и снижает среднемесячный расход. В Приложениях Б и В представлены акты испытаний огнеупорных изделий на производственной площадке ПАО «Северсталь».

6.3 Выводы по пятой главе

Исследовано влияние наноразмерного диоксида кремния на эксплуатационные характеристики неформованных огнеупорных изделий. Установлено, что введение 1 масс. % SiO_2 способствует повышению эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий на 20 – 30 %. Таким образом, опытно-промышленные испытания подтвердили эффективность наноразмерного диоксида кремния, малые количества которого позволят сократить расход огнеупорных изделий и повысить рентабельность производства за счёт увеличения срока службы.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Определен оптимальный режим обработки алюминатно-кальциевого цемента с добавкой наноразмерного SiO_2 в вихревом электромагнитном гомогенизаторе, который способствует уменьшению среднего размера частиц с 19,5 ± 1,0 до 8 ± 0,5 мкм и увеличению удельной поверхности с 2,0 ± 0,2 до 5,2 ± 0,3 $м^2/г$, а также позволяет достичь равномерного распределения SiO_2 в объёме АКЦ.

2. Исследовано влияние способа введения наноразмерных добавок на структурные и физико-механические характеристики алюминатно-кальциевого цемента, установлено, что ВЭГ обеспечивает более равномерное распределение SiO_2 в объёме АКЦ, отсутствие крупных агломератов в структуре цементного камня приводит к высокой прочности при сжатии (74,2 ± 2,0 МПа), значение которой на 48 и 11 % выше в сравнении с образцами, полученными с использованием верхнеприводного смесителя и ультразвукового гомогенизатора.

3. Установлена зависимость микроструктуры и физико-механических характеристик цементного камня от массовой доли SiO_2. В интервале от 0 до 1 масс. % SiO_2 пористость снижается и, как следствие, увеличивается прочность, достигая максимального значения при 1 масс. %. Увеличение массовой доли диоксида кремния до 1,2 и 2 масс. % из-за образования агломератов приводит к снижению физико-механических характеристик. Определена оптимальная концентрация SiO_2 (1 масс. %), позволяющая достичь повышения прочности на 34 и 21 % в сравнении с АКЦ и АКЦ ВЭГ соответственно.

4. Установлена зависимость микроструктуры и физико-механических характеристик цементного камня от массового содержания оксида графена (0,025, 0,05 и 0,1 масс. %). Показано, что оптимальная концентрация оксида графена (0,05 масс. %) способствовала сокращению пористости на 8 % и повышению прочности при сжатии на 14 % в сравнении с АКЦ ВЭГ. Также выявлено, что во всех образцах, содержащих GO, доля фазовых составляющих исходного цемента CA и CA2 существенно ниже, а содержание стабильных гидратированных фаз C3AH6 и AH3, напротив, больше в сравнении с АКЦ.

5. Исследование кинетики набора прочности, эволюции фазового состава и микроструктуры АКЦ ВЭГ и АКЦ с 1 масс. % SiO_2 в процессе гидратации, показало, что наибольший набор прочности (51 %) происходит в течение первых суток, после 1, 7 и 28 дней прочность при сжатии образца с 1 масс. % SiO_2 на 23, 35 и 45 % соответственно выше, чем у АКЦ ВЭГ. Образец с диоксидом кремния характеризуется большим содержанием гидратированных фаз в сравнении с АКЦ ВЭГ. После первых суток продуктами гидратации являются метастабильные фазы, в интервале от 1 до 7 дней происходит их превращение в стабильные. После 28 дней в образце с 1 масс. % SiO_2 формируется плотный гелеобразный слой гидратов,

состоящий из аморфного АН3, а также кристаллов САН10, С3АН6 и гиббсита, характеризующихся меньшими линейными размерами в сравнении с кристаллами в АКЦ ВЭГ.

6. Изучение кинетики набора прочности, эволюции фазового состава и микроструктуры АКЦ с 0,05 масс. % GO в процессе гидратации, показало, что наибольшая скорость набора прочности наблюдается в течение первых суток, прирост составляет порядка 53 %. После 1, 7 и 28 дней прочность при сжатии образца с 0,05 масс. % оксида графена на 25 и 14 % соответственно выше в сравнении с АКЦ ВЭГ. Введение оксида графена способствовало ускорению гидратации и активному растворению безводных минеральных фаз не только на стадиях зарождения и роста, но и на поздних стадиях, что привело к образованию большего количества гидратированных фаз, в том числе стабильных. Нанолисты оксида графена являются субстратами для нуклеации и роста гидратов, в результате формируются пластинчатые структуры, перекрывающие поры и заполняющие пустоты между частицами АКЦ, уплотняется структура цементного камня.

7. Предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии 1 масс. % наноразмерного диоксида кремния, заключающийся в том, что наночастицы SiO_2, равномерно распределённые между частицами АКЦ, являются дополнительными центрами зародышеобразования и роста гидратов. Это приводит к ускорению гидратации и образованию большего количества гидратов на стадиях зарождения и роста в сравнении с АКЦ, индукционный период сокращается. Дисперсия SiO_2 ограничивает рост кристаллогидратов, в результате на поверхности частиц АКЦ формируется плотный гелеобразный слой гидратов, заполняющий поры и препятствующий транспортировке ионов между раствором и АКЦ, процесс гидратации лимитируется диффузией на границах фаз, что приводит к его замедлению. Образование плотного гелеобразного слоя гидратов на поверхности частиц АКЦ и в порах способствует формированию более плотной и компактной структуры цементного камня.

8. Предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии оксида графена, заключающийся в том, что нанолисты оксида графена, заполняющие пространство между частицами АКЦ, в процессе гидратации адсорбируют на своей поверхности продукты гидратации. Сформировавшиеся между частицами АКЦ пластинчатые структуры, покрытые плотным слоем гидратов, заполняют пустоты и перекрывают поры, а также образуют прочную межфазную связь с АКЦ и другими продуктами. В результате структура цементного камня уплотняется, прочность повышается, в том числе за счёт эффекта армирования.

9. Определено, что введение в состав огнеупорных бетонов наноразмерного SiO_2 позволяет повысить прочность огнеупорных бетонов на 23 – 40 % в зависимости от типа используемого наполнителя и сушки/отжига, увеличить термическую стойкость на 24 %, а также уменьшить глубину проникновения расплава в два раза за счёт более плотной структуры и отсутствия растрескивания.

10. В результате опытно-промышленных испытаний на производственной площадке ПАО «Северсталь» установлено, что введение 1 масс. % SiO_2 способствует повышению эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий на 20 – 30 %. Таким образом, была подтверждена эффективность вихревого электромагнитного гомогенизатора и наноразмерного диоксида кремния, применение которых позволит сократить расход огнеупорных изделий и повысить рентабельность производства за счёт увеличения срока службы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Amathieu L., Bier T. A., Scrivener K. L. Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition // International conference on calcium aluminate cements. – 2001. – С. 303-317.

2. Neville A. History of high-alumina cement. Part 1: problems and the stone report // Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Engineering History and Heritage. – 2009. – Т. 162. – №. 2. – С. 81-91.

3. Sarkar R. Binders for refractory castables: an overview // Interceram-International Ceramic Review. – 2020. – Т. 69. – №. 4. – С. 44-53.

4. Ideker J. H. et al. Calcium aluminate cements // Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 5th ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK. – 2019. – С. 537-584.

5. Luz A. P., Pandolfelli V. C. Halting the calcium aluminate cement hydration process //Ceramics International. – 2011. – Т. 37. – №. 8. – С. 3789-3793.

6. Newman J., Choo B. S. (ed.). Advanced concrete technology set. – Elsevier, 2003.

7. Fryda H. et al. Relevance of laboratory tests to field applications of calcium aluminate cement concretes // International conference on calcium aluminate cements. – 2001. – С. 227-246.

8. Scrivener K. Calcium aluminate //Advanced Concrete Technology. – 2003. – Т. 1. – С. 2.

9. Cardoso F. A. et al. Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – Т. 24. – №. 7. – С. 2073-2078.

10. C. Parr, D. Verat, C. Wöhrmeyer et al., "High purity calcium aluminate binders for demanding high temperature applications," in Proceedings of International Conference on Calcium Aluminate Cements, pp. 417–428, Avignon, France, June 2008.

11. Yudiarto K. et al. Study of recycle spent brick lining as refractory castable product //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 801. – №. 1. – С. 012044.

12. Yang H. J., Ann K. Y., Jung M. S. Development of strength for calcium aluminate cement mortars blended with GGBS // Advances in Materials Science and Engineering. – 2019. – Т. 2019.

13. Adams M. P., Ideker J. H. Volume stability of calcium aluminate cement and calcium sulfoaluminate cement systems //Factors Influencing Conversion and Volume Stability in Calcium Aluminate Cement Systems; Oregon State University: Corvallis, OR, USA. – 2014. – С. 159.

14. Gessner W., Trettin R., Rettel A. et al. On the change of microstructure during the hydration of monocalcium aluminate at 20 °C and 50 °C // Calcium Aluminate Cements, Proc. Int. Symp. – 1990. – P. 96 – 109.

15. Klaus S., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffer F. Hydration kinetics of CA_2 and CA – investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement // Cement and Concrete Research. – 2013. – № 43. – P. 62 – 69.

16. Guirado F., Gali S., Chinchon J. S. Thermal decomposition of hydrated alumina cement (CAH_{10}) // Cement and Concrete Research. – 1998. – № 28. – P. 381–390.

17. Rettel A., Gessner W., Mueller D., Scheler G. On the hydration of calcium aluminate ($CaAl_2O_4$) at various temperatures // British Ceramics Transactions. – 1985. – № 84. – P. 25 – 28.

18. Klaus S., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffer F. How to increase the hydration degree of CA – the influence of CA particle fineness // Cement and Concrete Research. – 2015. – № 67. – P. 11 – 20.

19. Gu W., Zhu L., Shang X., Ding D., Liu L., Chen L., Ye G. Effect of particle size of calcium aluminate cement on volumetric stability and thermal shock resistance of CAC-bonded castables // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – № 772. – P. 637 – 641.

20. Lute R. D. et al. Durability of calcium-aluminate based binders for rapid repair applications : дис. – 2016.

21. Zaidan S. A. Manufacturing of porous refractories from Iraqi Kaolin by adding expanded polystyrene waste //Iraqi Journal of Physics. – 2018. – Т. 16. – №. 37. – С. 118-126.

22. Kazemi N. Reasons for crack propagation and strength loss in refractory castables based on changes in their chemical compositions and micromorphologies with heating: special focus on the large blocks //Journal of Asian Ceramic Societies. – 2019. – Т. 7. – №. 2. – С. 109-126.

23. Myhre B. The effect of particle-size distribution on flow of refractory castables //The American Ceramic Society 30th Annual Refractories Symposium. March. – 1994. – Т. 25. – С. 3-17.

24. Otroj S., Daghighi A. Microstructure and phase evolution of alumina–spinel self-flowing refractory castables containing nano-alumina particles //Ceramics International. – 2011. – Т. 37. – №. 3. – С. 1003-1009.

25. Zou Y. et al. Effects of particle distribution of matrix on microstructure and slag resistance of lightweight Al2O3–MgO castables //Ceramics International. – 2016. – Т. 42. – №. 1. – С. 1964-1972.

26. Alireza S., Fatemeh K. N., Hossein S. Improving thermo-mechanical properties of tabular alumina castables via using nano structured colloidal silica : дис. – Sumy State University, 2011.

27. Zacherl D. P. et al. New coarse tabular aggregates for improved castables //11th Biennial Worldwide Conference on Unified International Technical Conference Refractories. – 2009. – Т. 2009. – С. 13-16.

28. Ramezani A., Mohebi M. M., Souri A. Incorporating nano-silica as a binder to improve corrosion resistance of high alumina refractory castables //Journal of materials engineering and performance. – 2013. – Т. 22. – С. 1010-1017.

29. Falsetti L. O. Z., Muche D. N. F., Pandolfelli V. C. Development of porous refractory ceramic plugs: Will the next generation be 3D printed? //Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 18. – С. 26350-26356.

30. Brosnan D. A. Corrosion of refractories // Mechanical engineering - New York and basel-marcel dekker then crc press/taylor and francis. – 2004. – Т. 178. – С. 39.

30. Sankaranarayanane K., Balamurugan K., Rigaud M. Mechanical properties up to 1100° C of Al2O3–MgO-extruded graphite pellets castables reinforced with steel fibres //Ceramics International. – 2009. – Т. 35. – №. 1. – С. 359-362.

31. Martinović S. et al. Influence of sintering temperature on thermal shock behavior of low cement high alumina refractory concrete //Composites Part B: Engineering. – 2014. – Т. 60. – С. 400-412.

32. Bowen D. H. Fibre-reinforced ceramics //Fibre Science and Technology. – 1968. – Т. 1. – №. 2. – С. 85-112.

33. Schnieder J. et al. Crack formation and shape of fracture surface in tabular-alumina-based castables with addition of specific aggregates //J Ceram Sci Technol. – 2014. – Т. 5. – С. 131-136.

34. Salomão R., Pandolfelli V. C. The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: calcium aluminate cement and hydratable alumina //Ceramics International. – 2009. – Т. 35. – №. 8. – С. 3117-3124.

35. Gungor A., Celikcioglu O., Sahin S. The physical and mechanical properties of alumina-based ultralow cement castable refractories //Ceramics International. – 2012. – Т. 38. – №. 5. – С. 4189-4194.

36. Sakai E., Sugiyama T., Saito T., Daimon M. Mechanical properties and microstructures of calcium aluminate based ultra-high strength cement // Cement and Concrete Research. – 2010. – № 40. – P. 966 – 970.

37. Banerjee S. Monolithic refractories: a comprehensive handbook. – John Wiley & Sons, 1998.

38. Zhang P. et al. Relationship between the strength and microstructure of CAC-bonded castables under intermediate temperatures //Ceramics International. – 2020. – Т. 46. – №. 1. – С. 888-892.

39. Khaliq W., Khan H. A. High temperature material properties of calcium aluminate cement concrete // Construction and Building Materials. – 2015. – № 94 – P. 475 – 487.

40. Braulio M. A. L., Bittencourt L. R. M., Pandolfelli V. C. Selection of binders for in situ spinel refractory castables //Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Т. 29. – №. 13. – С. 2727-2735.

41. Alireza S., Fatemeh K. N., Hossein S. Improving thermo-mechanical properties of tabular alumina castables via using nano structured colloidal silica : дис. – Sumy State University, 2011.

42. Badiee S. H., Otroj S. Non-cement refractory castables containing nano-silica: performance, microstructure, properties //Ceramics–Silikáty. – 2009. – Т. 53. – С. 1-4.

43. Díaz L. A. et al. Alumina-rich refractory concretes with added spinel, periclase and dolomite: A comparative study of their microstructural evolution with temperature // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Т. 25. – №. 9. – С. 1499-1506.

44. Wang Y. et al. Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables //Ceramics International. – 2016. – Т. 42. – №. 9. – С. 11355-11362.

45. Kazemi N. Reasons for crack propagation and strength loss in refractory castables based on changes in their chemical compositions and micromorphologies with heating: special focus on the large blocks //Journal of Asian Ceramic Societies. – 2019. – Т. 7. – №. 2. – С. 109-126.

46. Salomão R., Pandolfelli V. C. The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: calcium aluminate cement and hydratable alumina //Ceramics International. – 2009. – Т. 35. – №. 8. – С. 3117-3124.

47. Cardoso F. A. et al. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables //Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – Т. 24. – №. 5. – С. 797-802.

48. Ismael M. R. et al. Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables //Refract. Appl. News. – 2006. – Т. 11. – №. 4. – С. 16-20.

49. Nouri-Khezrabad M. et al. Developing nano-bonded refractory castables with enhanced green mechanical properties //Ceramics International. – 2015. – Т. 41. – №. 2. – С. 3051-3057.

50. Martinez A. G. T. et al. Al2O3-based binders for corrosion resistance optimization of Al2O3–MgAl2O4 and Al2O3–MgO refractory castables //Ceramics International. – 2015. – Т. 41. – №. 8. – С. 9947-9956.

51. Wang L. et al. Enhancing the green mechanical strength of colloidal silica-bonded alumina castables using a silane coupling agent //Ceramics International. – 2016. – Т. 42. – №. 9. – С. 11496-11499.

52. Burgos-Montes O. et al. The main role of silica-Based cement free binders on the microstructural evolution and mechanical behaviour of high alumina castables // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Т. 38. – №. 11. – С. 4137-4148.

53. Deng G. et al. Evolution of aluminate hydrate phases in fly ash-cement system under the sulfate conditions //Construction and Building Materials. – 2020. – Т. 252. – С. 119045.

54. López-Zaldívar O. et al. Effects of the addition of inertized MSW fly ash on calcium aluminate cement mortars //Construction and Building Materials. – 2017. – Т. 157. – С. 1106-1116.

55. Lopez-Perales J. F. et al. Partial replacement of a traditional raw material by blast furnace slag in developing a sustainable conventional refractory castable of improved physical-mechanical properties // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Т. 306. – С. 127266.

56. Moudio A. M. N. et al. Influence of the synthetic calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates on the compressive strengths and the microstructure of metakaolin-based geopolymer cements // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – Т. 264. – С. 124459.

57. Díaz A., Hampshire S. Characterisation of porous silicon nitride materials produced with starch // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – Т. 24. – №. 2. – С. 413-419.

58. Kumar V. et al. Mechanochemically synthesized high alumina cement and their implementation as low cement castables with some micro-fine additives // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2015. – № 3. – P. 92 – 102.

59. Oltulu M., Şahin R. Effect of nano-SiO2, nano-Al2O3 and nano-Fe2O3 powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: A comparative study //Energy and Buildings. – 2013. – Т. 58. – С. 292-301.

60. Kawashima S. et al. Modification of cement-based materials with nanoparticles //Cement and concrete composites. – 2013. – Т. 36. – С. 8-15.

61. Reddy P., Prasad D. R. Nano-reinforced cement composites and novel insights from graphene oxide: a review //Bulletin of Materials Science. – 2024. – Т. 47. – №. 1. – С. 17.

62. Lu D., Zhong J. Carbon-based nanomaterials engineered cement composites: a review //Journal of Infrastructure Preservation and Resilience. – 2022. – Т. 3. – №. 1. – С. 2.

63. Ji T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO_2 // Cement and Concrete Research. –2005. – № 35. – P. 1943 – 1947.

64. Qing Y., Zenan Z., Deyu K., Rongshen C. Influence of nano-SiO_2 addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume // Construction and Building Materials. – 2007. – № 21. – P. 539 – 545.

65. Bahadori H., Hosseini P. Reduction of cement consumption by the aid of silica nano-particles (investigation on concrete properties) // Journal of Civil Engineering and Management. – 2012. – № 18. – P. 416 – 425.

66. Son H. M. et al. Effect of nano-silica on hydration and conversion of calcium aluminate cement // Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 169. – С. 819-825.

67. Quercia G., Hüsken G., Brouwers H. J. H. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste // Cement and concrete research. – 2012. – Т. 42. – №. 2. – С. 344-357.

68. Du H., Du S., Liu X. Effect of nano-silica on the mechanical and transport properties of lightweight concrete // Construction and Building Materials. – 2015. – T. 82. – C. 114-122.

69. Zhang M. H., Islam J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag // Construction and Building Materials. – 2012. – T. 29. – C. 573-580.

70. Scrivener K. L., Cabiron J. L., Letourneux R. High-performance concretes from calcium aluminate cements // Cement and concrete research. – 1999. – T. 29. – №. 8. – C. 1215-1223.

71. Chavda M. A., Kinoshita H., Provis J. L. Modification of a calcium aluminate cement system to prevent conversion to cubic hydrates and minimise corrosion of encapsulated aluminium metal // 32nd Cement and Concrete Science Conference. – 2012.

72. Okoronkwo M. U., Glasser F. P. Stability of strätlingite in the CASH system // Materials and Structures. – 2016. – T. 49. – №. 10. – C. 4305-4318.

73. Mohammadi H., Nilforoushan M. R., Tayebi M. Effect of nanosilica addition on bioactivity and in vivo properties of calcium aluminate cement // Ceramics International. – 2020. – T. 46. – №. 4. – C. 4335-4343.

74. Haruehansapong S. et al. Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO2 // Construction and Building Materials . –2014. – № 50. – P. 471 – 477.

75. Hani N. et al. The effect of different water/binder ratio and nano-silica dosage on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete // Construction and Building Materials. – 2018. – № 165. – P. 504 – 551.

76. Lu D., Zhong J. Carbon-based nanomaterials engineered cement composites: a review //Journal of Infrastructure Preservation and Resilience. – 2022. – T. 3. – №. 1. – C. 2.

77. Arya S., Seena P. Mechanical Properties and Micro Structure of Graphene Oxide (GO) Cement Composites: A Review //International Conference on Structural Engineering and Construction Management. – Cham : Springer Nature Switzerland, 2023. – C. 737-745.

78. Lv S. et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites //Construction and building materials. – 2013. – T. 49. – C. 121-127.

79. Shamsaei E. et al. Graphene-based nanosheets for stronger and more durable concrete: A review //Construction and Building Materials. – 2018. – T. 183. – C. 642-660.

80. Mohammed A. et al. Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties //Construction and Building Materials. – 2015. – T. 84. – C. 341-347.

81. Kang D. et al. Experimental study on mechanical strength of GO-cement composites //Construction and Building Materials. – 2017. – T. 131. – C. 303-308.

82. Li W. et al. Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste //Construction and Building Materials. – 2017. – Т. 136. – С. 506-514.

83. Reddy P., Prasad D. R. Nano-reinforced cement composites and novel insights from graphene oxide: a review //Bulletin of Materials Science. – 2024. – Т. 47. – №. 1. – С. 17.

84. Qureshi T. S., Panesar D. K. Impact of graphene oxide and highly reduced graphene oxide on cement based composites //Construction and Building Materials. – 2019. – Т. 206. – С. 71-83.

85. Yang H. et al. Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2017. – Т. 102. – С. 263-272.

86. Lv S. et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites //Construction and building materials. – 2013. – Т. 49. – С. 121-127.

87. Lv S. et al. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process //Construction and Building Materials. – 2014. – Т. 64. – С. 231-239.

88. Li X. et al. Effects of graphene oxide agglomerates on workability, hydration, microstructure and compressive strength of cement paste //Construction and Building Materials. – 2017. – Т. 145. – С. 402-410.

89. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives //Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 175. – С. 483-495.

90. Li H. et al. Microstructure of cement mortar with nano-particles //Composites part B: engineering. – 2004. – Т. 35. – №. 2. – С. 185-189.

91. Li G. Y., Wang P. M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes //Carbon. – 2005. – Т. 43. – №. 6. – С. 1239-1245.

92. Li G. Y., Wang P. M., Zhao X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites //Cement and Concrete Composites. – 2007. – Т. 29. – №. 5. – С. 377-382.

93. Reches Y. et al. Agglomeration and reactivity of nanoparticles of SiO2, TiO2, Al2O3, Fe2O3, and clays in cement pastes and effects on compressive strength at ambient and elevated temperatures //Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 167. – С. 860-873.

94. Kawashima S. et al. Dispersion of CaCO 3 nanoparticles by sonication and surfactant treatment for application in fly ash–cement systems //Materials and Structures. – 2014. – Т. 47. – С. 1011-1023.

95. Collins F., Lambert J., Duan W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures //Cement and concrete composites. – 2012. – Т. 34. – №. 2. – С. 201-207.

96. Kawashima S. et al. Modification of cement-based materials with nanoparticles //Cement and concrete composites. – 2013. – Т. 36. – С. 8-15.

97. Tyson B. M. et al. Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials //Journal of Materials in Civil Engineering. – 2011. – Т. 23. – №. 7. – С. 1028-1035.

98. Kong D. et al. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials //Construction and Building Materials. – 2012. – Т. 37. – С. 707-715.

99. Mohseni E. et al. Microstructure and durability properties of cement mortars containing nano-TiO2 and rice husk ash //Constr. Build. Mater. – 2016. – Т. 114. – С. 656-664.

100. Li W. et al. Effects of nano-particles on failure process and microstructural properties of recycled aggregate concrete //Construction and Building Materials. – 2017. – Т. 142. – С. 42-50.

101. Barkoula N. M. et al. Optimization of nano-silica's addition in cement mortars and assessment of the failure process using acoustic emission monitoring //Construction and Building Materials. – 2016. – Т. 125. – С. 546-552.

102. Adoshev A., Antonov, S., Yastrebov, S. Ferro-vortex apparatus // Materials of the of 16th International Scientific Conference «Engineering for rural development». – 2017. – Т. 16. – С. 804.

103. Wołosiewicz-Głąb M., Ogonowski S., Foszcz D. Construction of the electromagnetic mill with the grinding system, classification of crushed minerals and the control system // IFAC-PapersOnLine. – 2016. – Т. 49. – №. 20. – С. 67-71.

104. Suvorov D. S. et al. Effect of adding nanosize SiO_2 on physicomechanical properties and durability of a refractory component industrial batch // Refractories and Industrial Ceramics. – 2023. – Т. 63. – №. 5. – С. 522-526.

105. Suvorov D. S. et al. Nanomodification of refractories with finely-dispersed additives with the use of a vortex electromagnetic homogenizer // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 718. – №. 1. – С. 012018.

106. Kovalev A. A., Kovalev D. A., Grigoriev V. S. Energy efficiency of pretreatment of digester synthetic substrate in a vortex layer apparatus // Eng. Technol. Syst. – 2020. – Т. 30. – №. 1. – С. 202001.092-110.

107. Vasilev M. P., Abiev R. S. Dispersion of carbon nanotubes clusters in pulsating and vortex in-line apparatuses // Chemical Engineering Science. – 2017. – Т. 171. – С. 204-217.

108. Ozherelkov D. Y. Pelevin, I. A., Nalivaiko, A. Y., Chernyshikhin, S. V. Mechanical behavior and microstructural characteristics of additively manufactured AlSi10MgCu/Al2O3 composites fabricated using an electromagnetic vortex layer system // Materials Today Communications. – 2022. – Т. 31. – С. 103672.

109. Mazov I. Khaydarov, B., Suvorov, D. Metallurgical slag-based concrete materials produced by vortex electromagnetic activation // Key Engineering Materials. – 2016. – Т. 683. – С. 221-226.

110. Mazov I., Khaydarov, B., Suvorov, D. Energy effective approach for activation of metallurgical slag // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 112. – №. 1. – С. 012011.

111. Mazov I., Suvorov, D., Yudintseva, T. Cement-free binders for radioactive waste produced from blast-furnace slag using vortex layer activation technology // MATEC Web of Conferences – 2017. – Т. 96.

112. Khaidarov B. B., Suvorov, D. S., Lysov, D. V. Investigation of Mineral Hydraulic Binders Based on the Slag-Cement System Obtained with the Use of Vortex Electromagnetic Homogenization // Refractories and Industrial Ceramics. – 2021. – Т. 62. – С. 103-107.

113. Khaydarov B., Suvorov D., Pazniak A. Efficient method of producing clinker-free binding materials using electromagnetic vortex milling // Materials Letters. – 2018. – Т. 226. – С. 13-18.

114. Gonon M. Case studies in the X-ray diffraction of ceramics // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. – 2021.

115. Gonçalves B. et al. X-ray diffraction study of the early hydration of Portland cements containing calcium carbonate by in-situ and ex-situ approaches // Construction and Building Materials. – 2023. – Т. 365. – С. 129947.

116. De Matos P. R. et al. In-situ laboratory X-ray diffraction applied to assess cement hydration // Cement and Concrete Research. – 2022. – Т. 162. – С. 106988.

117. Asmatulu R., Khan W. S. Chapter 13-Characterization of electrospun nanofibers // Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers. – 2019. – С. 257-281.

118. Srivastava A. et al. Characterizations of nanoscale two-dimensional materials and heterostructures // 2D Nanoscale Heterostructured Materials. – Elsevier, 2020. – С. 55-90.

119. Zhou H., Tang Y., Zhang S. Advanced spectroscopic technique for the study of nanocontainers: atomic force microscopy-infrared spectroscopy (AFM-IR) // Smart nanocontainers. – Elsevier, 2020. – С. 7-17.

120. Garavand F. et al. Recent advances in qualitative and quantitative characterization of nanocellulose-reinforced nanocomposites: A review // Advances in Colloid and Interface Science. – 2023. – С. 102961.

121. Srivastava A. et al. Characterizations of nanoscale two-dimensional materials and heterostructures // 2D Nanoscale Heterostructured Materials. – Elsevier, 2020. – С. 55-90.

122. Ghasempour R., Narei H. CNT basics and characteristics // Carbon nanotube-reinforced polymers. – Elsevier, 2018. – С. 1-24.

123. Zambrano-Zaragoza M. L., Quintanar-Guerrero D., González-Reza R. M. Nanocontainers in food preservation: Techniques and uses // Smart Nanocontainers. – 2020. – С. 137-155.

124. Sonkar P. K. et al. Characteristics of carbon nanotubes and their nanocomposites // Fundamentals and Properties of Multifunctional Nanomaterials. – Elsevier, 2021. – С. 99-118.

125. All N. A., Khouqeer G., Almokhtar M. Raman characteristics of graphene/quartz and graphene/Ag nanoparticles/quartz substrate: Laser power dependence // Optical Materials. – 2024. – Т. 149. – С. 115118.

126. Saito R. et al. Gate modulated Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes //Solid state communications. – 2013. – Т. 175. – С. 18-34.

127. Hasdeo E. H. Gate modulated Raman spectroscopy of graphene // Theses, Tohoku University. – 2016.

128. Srivastava A. et al. Characterizations of nanoscale two-dimensional materials and heterostructures // 2D Nanoscale Heterostructured Materials. – Elsevier, 2020. – С. 55-90.

129. Krishna D. N. G., Philip J. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges // Applied Surface Science Advances. – 2022. – Т. 12. – С. 100332.

130. Stevie F. A., Donley C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2020. – Т. 38. – №. 6.

131. Blattmann T. M., Plötze M. BET-based mineral surface area quantification comparing nitrogen with water // Applied Clay Science. – 2024. – Т. 258. – С. 107477.

132. Скворцов А.В., Мишагин К.А. Исследование пористости и удельной поверхности порошковых материалов на анализаторе Nova 1200e // Метод. указания / Казан. нац. иссл. технол. ун-т. – 2020. – 33с.

133. Akin I. D., Likos W. J. Single-point and multi-point water-sorption methods for specific surface areas of clay // Geotechnical Testing Journal. – 2016. – Т. 39. – №. 2. – С. 291-300.

134. ISO 9277:2010. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method

135. ГОСТ 34470-2018 Бетоны огнеупорные. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2018.

136. ГОСТ Р 52541-2006. Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний. – М.: Стандартинформ, 2006. – 9 с.

137. ГОСТ 8179-98 (ИСО 5022-79) Изделия огнеупорные. Отбор образцов и приемочные испытания. – М.: Стандартинформ, 1998.

138. ГОСТ Р 52667-2006 Огнеупоры неформованные. Правила приемки и методы отбора проб. – М.: Стандартинформ, 2006.

139. ГОСТ 20018-74 (СТ СЭВ 1253-78, ИСО 3369-75) Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности (с Изменениями N 1, 2, 3). – М.: 1991.

140. ГОСТ 7025-91 Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. – М.: Стандартинформ, 2006.

141. Суворова В.С. Получение тугоплавких керамик на основе карбонитрида гафния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: дис. – 2022.

142. ГОСТ 4071.1-94 Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45%. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре. – М.: Стандартинформ, 1994.

143. ГОСТ 2409-2014 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – М.: Стандартинформ, 2014.

144. ГОСТ 24468-2020 Изделия огнеупорные. Метод определения кажущейся плотности и общей пористости теплоизоляционных изделий. – М.: Стандартинформ, 2020.

145. ГОСТ 12730.4-2020 Бетоны. Методы определения параметров пористости. – М.: Стандартинформ, 2020.

146. ГОСТ 12730.1-2020 Бетоны. Методы определения плотности. – М.: Стандартинформ, 2020.

147. ГОСТ 17624-2012 Межгосударственный стандарт Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности. – М.: Стандартинформ, 2012.

148. ГОСТ 7875.0-2018 Изделия огнеупорные. Общие требования к методам определения термической стойкости. – М.: Стандартинформ, 2018.

149. ГОСТ 7875.2-2018 Изделия огнеупорные. Метод определения термической стойкости на образцах. – М.: Стандартинформ, 2018.

150. Лонзингер Т. М., Скотников В. А. Повышение шлакоустойчивости огнеупоров на основе системы Al2O3-SiC-SiO2 // Пром-Инжиниринг. – 2018. – С. 168-172.

151. Poirier J., Rigaud M. Corrosion of refractories: testing and characterization methods. – Goller Verlag, 2018.

152. Boersma J., Niewijk A., Gao Z. A new quantitative criterion to determine slag corrosion resistance of refractories for incinerators // Ceramics International. – 2023. – Т. 49. – №. 7. – С. 11158-11166.

153. Ren X. et al. Comparison study of slag corrosion resistance of MgO–MgAl 2 O 4, MgO–CaO and MgO–C refractories under electromagnetic field // Journal of Iron and Steel Research International. – 2021. – Т. 28. – С. 38-45.

154. Sako E. Y. et al. Slag resistance of Al 2 O 3–MgO refractory castables in different environmental conditions // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Т. 96. – №. 10. – С. 3252-3257.

155. Reynaert C., Śnieżek E., Szczerba J. Corrosion tests for refractory materials intended for the steel industry—A review // Ceramics-Silikáty. – 2020. – Т. 64. – №. 3. – С. 278-288.

156. Antonovič V. et al. The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure // Procedia Engineering. – 2013. – Т. 57. – С. 99-106.

157. Gosselin C. Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials. – EPFL, 2009. – №. 4443.

158. Rogachev A. S. et al. Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures //Powder Technology. – 2015. – Т. 274. – С. 44-52.

159. Zhang D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling //Progress in Materials Science. – 2004. – Т. 49. – №. 3-4. – С. 537-560.

160. Ozdemir I. et al. Nanocrystalline Al–Al2O3p and SiCp composites produced by high-energy ball milling //Journal of Materials Processing Technology. – 2008. – Т. 205. – №. 1-3. – С. 111-118.

161. Said A. M. et al. Properties of concrete incorporating nano-silica //Construction and building materials. – 2012. – Т. 36. – С. 838-844.

162. Wang J. R. et al. Effects of Nano-SiO2 on Properties of Spinel-Containing High Alumina Cement //Key Engineering Materials. – 2018. – Т. 768. – С. 314-319.

163. Zapata J. F., Colorado H. A., Gomez M. A. Effect of high temperature and additions of silica on the microstructure and properties of calcium aluminate cement pastes //Journal of Sustainable Cement-Based Materials. – 2020. – Т. 9. – №. 6. – С. 323-349.

164. Roychand R. et al. High volume fly ash cement composite modified with nano silica, hydrated lime and set accelerator //Materials and Structures. – 2016. – Т. 49. – С. 1997-2008.

165. Zajac M. et al. Effect of hydration kinetics on properties of compositionally similar binders //Cement and Concrete Research. – 2017. – Т. 101. – С. 13-24.

166. Kanny K., Mohan T. P. Resin infusion analysis of nanoclay filled glass fiber laminates //Composites Part B: Engineering. – 2014. – Т. 58. – С. 328-334.

167. Hakamy A., Shaikh F. U. A., Low I. M. Characteristics of nanoclay and calcined nanoclay-cement nanocomposites //Composites Part B: Engineering. – 2015. – Т. 78. – С. 174-184.

168. Chindaprasirt P. et al. Effect of SiO 2 and Al 2 O 3 on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems //Journal of Materials Science. – 2012. – Т. 47. – С. 4876-4883.

169. Hakamy A., Shaikh F. U. A., Low I. M. Thermal and mechanical properties of hemp fabric-reinforced nanoclay–cement nanocomposites //Journal of materials science. – 2014. – Т. 49. – С. 1684-1694.

170. Onuaguluchi O., Panesar D. K., Sain M. Properties of nanofibre reinforced cement composites //Construction and Building Materials. – 2014. – Т. 63. – С. 119-124.

171. Rahmawati C. et al. The effects of nanosilica on mechanical properties and fracture toughness of geopolymer cement //Polymers. – 2021. – Т. 13. – №. 13. – С. 2178.

172. Li Y. et al. Investigation of pore structure and high-temperature fracture behavior of lamellar hydrates bonded alumina-spinel castables //Journal of the European Ceramic Society. – 2024. – Т. 44. – №. 8. – С. 5252-5261.

173. Wang J. R. et al. Effects of Nano-SiO2 on Properties of Spinel-Containing High Alumina Cement //Key Engineering Materials. – 2018. – Т. 768. – С. 314-319.

174. Boris R. et al. The effect of carbon fiber additive on early hydration of calcium aluminate cement //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – Т. 125. – С. 1061-1070.

175. Antonovič V. et al. The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure //Procedia Engineering. – 2013. – Т. 57. – С. 99-106.

176. Abd El-Hamid H. K., Radwan M. M. Influence of nano-silica additions on hydration characteristics and cytotoxicity of calcium aluminate as biomaterial //Heliyon. – 2019. – Т. 5. – №. 7.

177. Komarneni S., Schneider H., Okada K. Mullite synthesis and processing //Mullite. – 2005. – С. 251-348.

178. Fernández-Jiménez A., Vázquez T., Palomo A. Effect of sodium silicate on calcium aluminate cement hydration in highly alkaline media: a microstructural characterization //Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Т. 94. – №. 4. – С. 1297-1303.

179. Wang F. et al. Effect of colloidal silica on the hydration behavior of calcium aluminate cement //Materials. – 2018. – Т. 11. – №. 10. – С. 1849.

180. Mercury J. M. R. et al. Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO2 at temperatures below 90 C //Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – Т. 179. – №. 10. – С. 2988-2997.

181. Roychand R. et al. A quantitative study on the effect of nano SiO2, nano Al2O3 and nano CaCO3 on the physicochemical properties of very high volume fly ash cement composite //European Journal of Environmental and Civil Engineering. – 2020. – Т. 24. – №. 6. – С. 724-739.

182. Mercury J. M. R. et al. Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO2 at temperatures below 90 C //Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – Т. 179. – №. 10. – С. 2988-2997.

183. Wang F. et al. Effect of colloidal silica on the hydration behavior of calcium aluminate cement //Materials. – 2018. – Т. 11. – №. 10. – С. 1849.

184. Lee W. E. et al. Castable refractory concretes //International Materials Reviews. – 2001. – Т. 46. – №. 3. – С. 145-167.

185. Guo C. et al. Characterization and mechanism of early hydration of calcium aluminate cement with anatase-TiO2 nanospheres additive //Construction and Building Materials. – 2020. – Т. 261. – С. 119922.

186. Suvorov D. S. et al. Effect of adding nanosize SiO2 on physicomechanical properties and durability of a refractory component industrial batch //Refractories and Industrial Ceramics. – 2023. – Т. 63. – №. 5. – С. 522-526.

187. Whitehurst E. A. Soniscope tests concrete structures //Journal Proceedings. – 1951. – Т. 47. – №. 2. – С. 433-444.

188. Khattab M., Hachemi S., Al Ajlouni M. F. Evaluating the physical and mechanical properties of concrete prepared with recycled refractory brick aggregates after elevated temperatures' exposure //Construction and Building Materials. – 2021. – Т. 311. – С. 125351.

189. Антонович В. и др. Исследование деструкции жаростойкого шамотного бетона при его резком нагреве и охлаждении //Новые огнеупоры. – 2020. – №. 6. – С. 41-46.

190. Strankowski M. et al. Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies //Journal of Spectroscopy. – 2016. – Т. 2016. – №. 1. – С. 7520741.

191. Surekha G. et al. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1495. – №. 1. – С. 012012.

192. Nanda S. S., Yi D. K., Kim K. Study of antibacterial mechanism of graphene oxide using Raman spectroscopy //Scientific reports. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 28443.

193. Shahriary L. et al. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach //Int. J. Renew. Energy Environ. Eng. – 2014. – Т. 2. – №. 01. – С. 58-63.

194. Pimenta M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy //Physical chemistry chemical physics. – 2007. – Т. 9. – №. 11. – С. 1276-1290.

195. Kudin K. N. et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets //Nano letters. – 2008. – Т. 8. – №. 1. – С. 36-41.

196. Graf D. et al. Spatially resolved Raman spectroscopy of single-and few-layer graphene //Nano letters. – 2007. – Т. 7. – №. 2. – С. 238-242.

197. Rathnayake R. et al. Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide by needle platy natural vein graphite //Applied Surface Science. – 2017. – Т. 393. – С. 309-315.

198. Malinský P. et al. Graphene oxide layers modified by light energetic ions //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Т. 19. – №. 16. – С. 10282-10291.

199. Marcano D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide //ACS nano. – 2010. – Т. 4. – №. 8. – С. 4806-4814.

200. 11. Yu H. et al. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method //Scientific reports. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-7.

201. Torréns-Martín D., Fernández-Carrasco L., Martínez-Ramírez S. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy //Cement and Concrete Research. – 2013. – Т. 47. – С. 43-50.

202. Sweegers C. et al. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions // Journal of Crystal Growth. – 2001. – Т. 233. – №. 3. – С. 567-582.

203. Meng S. et al. The role of graphene/graphene oxide in cement hydration //Nanotechnology Reviews. – 2021. – Т. 10. – №. 1. – С. 768-778.

204. Nithurshan M. et al. Exploring the reinforcing mechanism of graphene oxide in cementitious materials through microstructural analysis of synthesised calcium silicate hydrate //Cement and Concrete Composites. – 2024. – Т. 153. – С. 105717.

205. Zhu X. H. et al. Effect of graphene oxide on the mechanical properties and the formation of layered double hydroxides (LDHs) in alkali-activated slag cement //Construction and Building Materials. – 2017. – Т. 132. – С. 290-295.

206. Wang L. et al. Effect of graphene oxide (GO) on the morphology and microstructure of cement hydration products //Nanomaterials. – 2017. – Т. 7. – №. 12. – С. 429.

207. Qureshi T. S., Panesar D. K. Impact of graphene oxide and highly reduced graphene oxide on cement based composites //Construction and Building Materials. – 2019. – Т. 206. – С. 71-83.

208. Li X. et al. Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: A study of dispersion and compressive strength //Construction and Building Materials. – 2016. – Т. 123. – С. 327-335.

209. Chen Z. et al. Mechanical behavior of multilayer GO carbon-fiber cement composites //Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 159. – С. 205-212.

210. Lu Z. et al. Early-age interaction mechanism between the graphene oxide and cement hydrates //Construction and Building Materials. – 2017. – Т. 152. – С. 232-239.

211. Park S. et al. Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking //ACS nano. – 2008. – Т. 2. – №. 3. – С. 572-578.

212. Pan Z. et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite //Cement and Concrete Composites. – 2015. – Т. 58. – С. 140-147.

213. Lu Z. et al. Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/carbon nanotubes composites with enhanced mechanical properties //RSC advances. – 2015. – Т. 5. – №. 122. – С. 100598-100605.

214. Chavda M. A., Kinoshita H., Provis J. L. Modification of a calcium aluminate cement system to prevent conversion to cubic hydrates and minimise corrosion of encapsulated aluminium metal //32nd Cement and Concrete Science Conference. – 2012.

215. Chen J. et al. The effect of nano-γAl2O3 additive on early hydration of calcium aluminate cement //Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 158. – С. 755-760.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Протоколы испытаний ПАО «Северсталь»

ПАО «Северсталь»
Центр «Промсервис»
Техническое управление
Служба диагностики
Группа по техническим исследованиям
Юр. адрес: ул. Мира, 30, г. Череповец, Вологодская обл., Россия, 162600
Свидетельство об аттестации № SP01.01.905.068
Кем выдано: ФБУ «Тест-С.-Петербург»
Срок действия: до 08.07.2022 г.

ПРОТОКОЛ № 412/О от 15.04.2021

Информация об объекте контроля

Заказчик:	Центр «Промсервис». Сервисное производство по огнеупорам. УПОМ	**Дата получения пробы**	14.04.2021
Марка огнеупора:	Бетон North cast BL 80.023/01 п.6 после сушке при 110^{0}С	**Дата проведения испытаний**	15.04.2021
Поставщик, производитель:	-		
Номер вагона:	-		

Пробоотбор выполнен: заказчиком
Дополнительная информация о методах испытаний прилагается в дополнении к протоколу по требованию заказчика.
Условия окружающей среды при проведении измерений соответствуют паспортным требованиям на средства измерений.
Протокол испытаний касается только образцов, подвергнутых анализу.
Частичная перепечатка протокола запрещается.
Результаты испытаний приведены в таблице:

Результаты контроля

№ пробы	Наименование показателя	НД на метод испытаний	Результат испытаний			
			1	2	3	Среднее
3-71	Предел прочности, Н/мм2	ГОСТ 4071.1-94	111,1	128,9	122,5	120,8
	Открытая пористость, %	ГОСТ 2409-14	-	-	-	-
	Кажущаяся плотность, г/см3	ГОСТ 24468-80	2,92	2,91	2,90	2,91

Лаборант ФМИ ПАО "СЕВЕРСТАЛЬ" Подписано цифровой подписью: ПАО "СЕВЕРСТАЛЬ" Дата: 2021.04.15 09:54:48 +03'00' С.В. Платонова

ПАО «Северсталь»
Центр «Промсервис»
Техническое управление
Служба диагностики
Группа по техническим исследованиям
Юр. адрес: ул. Мира, 30, г. Череповец, Вологодская обл., Россия, 162600
Свидетельство об аттестации № SP01.01.905.068
Кем выдано: ФБУ «Тест-С.-Петербург»
Срок действия: до 08.07.2022 г.

Северсталь

ПРОТОКОЛ № 555/О от 31.05.2021

Информация об объекте контроля

Заказчик:	Промсервис ЦПО УПОМ	**Дата получения пробы**	31.05.2021
Марка огнеупора:	BL 023/01 п.7 (нано) после сушки при 110^0 С	**Дата проведения испытаний**	31.05.2021
Поставщик, производитель:	-		
Номер вагона:	-		

Пробоотбор выполнен: заказчиком
Дополнительная информация о методах испытаний прилагается в дополнении к протоколу по требованию заказчика.
Условия окружающей среды при проведении измерений соответствуют паспортным требованиям на средства измерений.
Протокол испытаний касается только образцов, подвергнутых анализу.
Частичная перепечатка протокола запрещается.
Результаты испытаний приведены в таблице:

Результаты контроля

№ пробы	Наименование показателя	НД на метод испытаний	Результат испытаний			
			1	2	3	Среднее
3-89	Предел прочности, Н/мм2	ГОСТ 4071.1-94	172,4	159,8	160,9	164,4
	Открытая пористость, %	ГОСТ 2409-14	-	-	-	-
	Кажущаяся плотность, г/см3	ГОСТ 24468-80	2,87	2,91	2,92	2,90

Лаборант ФМИ С.В. Платонова

ПАО «Северсталь»
Центр «Промсервис»
Техническое управление
Служба диагностики
Группа по техническим исследованиям
Юр. адрес: ул. Мира, 30, г. Череповец, Вологодская обл., Россия, 162600
Свидетельство об аттестации № SP01.01.905.068
Кем выдано: ФБУ «Тест-С.-Петербург»
Срок действия: до 08.07.2022 г.

Северсталь

ПРОТОКОЛ № 365/О от 06.04.2021

Информация об объекте контроля

Заказчик:	Центр «Промсервис». Сервисное производство по огнеупорам. УПОМ	**Дата получения пробы**	06.04.2021
Марка огнеупора:	Бетон North cast BL 80.23/01 п.4 после обжига при 1200^{0}С	**Дата проведения испытаний**	06.04.2021
Поставщик, производитель:	-		
Номер вагона:	-		

Пробоотбор выполнен: заказчиком
Дополнительная информация о методах испытаний прилагается в дополнении к протоколу по требованию заказчика.
Условия окружающей среды при проведении измерений соответствуют паспортным требованиям на средства измерений.
Протокол испытаний касается только образцов, подвергнутых анализу.
Частичная перепечатка протокола запрещается.
Результаты испытаний приведены в таблице:

Результаты контроля

№ пробы	Наименование показателя	НД на метод испытаний	Результат испытаний			
			4	5	6	Среднее
3-41	Предел прочности, Н/мм2	ГОСТ 4071.1-94	137,1	>198,5	168,4	168,0
	Открытая пористость, %	ГОСТ 2409-14	-	-	-	-
	Кажущаяся плотность, г/см3	ГОСТ 24468-80	2,89	2,92	2,91	2,91

Лаборант ФМИ ПАО "СЕВЕРСТАЛЬ" Подписано цифровой подписью: ПАО "СЕВЕРСТАЛЬ" Дата: 2021.04.06 15:14:35 +03'00' С.В. Платонова

ПАО «Северсталь»
Центр «Промсервис»
Техническое управление
Служба диагностики
Группа по техническим исследованиям
Юр. адрес: ул. Мира, 30, г. Череповец, Вологодская обл., Россия, 162600
Свидетельство об аттестации № SP01.01.905.068
Кем выдано: ФБУ «Тест-С.-Петербург»
Срок действия: до 08.07.2022 г.

Северсталь

ПРОТОКОЛ № 619/О от 16.06.2021

Информация об объекте контроля

Заказчик:	Центр «Промсервис». Сервисное производство по огнеупорам. УПОМ	**Дата получения пробы**	15.06.2021
Марка огнеупора:	Бетон North BL 80.023/01 п.6 (нано) после обжига при 1200^{0}С	**Дата проведения испытаний**	16.06.2021
Поставщик, производитель:	-		
Номер вагона:	-		

Пробоотбор выполнен: заказчиком
Дополнительная информация о методах испытаний прилагается в дополнении к протоколу по требованию заказчика.
Условия окружающей среды при проведении измерений соответствуют паспортным требованиям на средства измерений.
Протокол испытаний касается только образцов, подвергнутых анализу.
Частичная перепечатка протокола запрещается.
Результаты испытаний приведены в таблице:

Результаты контроля

№ пробы	Наименование показателя	НД на метод испытаний	Результат испытаний			
			1	2	3	Среднее
3-71	Предел прочности, Н/мм2	ГОСТ 4071.1-94	210,0	251,7	213,8	225,2
	Открытая пористость, %	ГОСТ 2409-14	-	-	-	-
	Кажущаяся плотность, г/см3	ГОСТ 24468-80	2,91	2,93	2,89	2,91

Лаборант ФМИ С.В. Платонова

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт опытно-промышленных испытаний ПАО «Северсталь»

Северсталь

Дата
№

На №
От

УТВЕРЖДАЮ
Директор по техническому развитию
и качеству
П.А. Мишнев
«__» _____ 2024 г.

АКТ

проведения опытно-промышленных испытаний

ПАО «Северсталь» составила настоящий акт о том, что с 11.12.2018 по 30.01.2021 сотрудниками НИТУ МИСИС и ООО «Функциональные наноматериалы» (отв. исполнитель – инженер Суворов Д.С.) были проведены НИОКР «Проведение опытно-промышленной апробации технологии наномодифицирования в производственных условиях сервисного огнеупорного производства ПАО «Северсталь» в рамках договора № 9000086479 от 11.12.2018 и «Разработка, создание и апробация опытной системы автоматического дозирования компонентов и выгрузки продукции экспериментальной технологической линии наномодифицирования неформованных огнеупорных масс» для ПАО «Северсталь» в рамках договора № 309НВ/9000104403 от 20.02.2020.

Научный задел и результаты исследований, полученные при подготовке диссертации Суворова Д.С., были положены в основу разработки технологии наномодифицирования огнеупорных материалов.

В рамках выполнения НИОКР была проведена опытно-промышленная апробация разработанной технологии наномодифицирования. За период с 2018 по 2021 гг. в сервисном производстве огнеупоров с использованием разработанных технических решений изготовлено более 40 тонн огнеупорных изделий, которые проходили испытания в ЛПЦ-3 и конвертерном производстве ПАО «Северсталь». В результате испытаний было установлено повышение стойкости огнеупорных изделий, что подтверждает эффективность технологии и перспективу внедрения.

Данный акт не может являться основанием для взаимных финансовых претензий НИТУ МИСИС и ПАО «Северсталь».

Начальник управления технологией
и продуктами US — С.В. Никонов

Исп. Волохов С.В.
+79212524908

ПАО «Северсталь»
ул. Мира, д. 30, г. Череповец,
Вологодская область, Россия,
Т: +7 (8202) 53 09 00
Ф: +7 (8202) 53 09 15
severstal@severstal.com

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт опытно-промышленных испытаний ООО «Функциональные наноматериалы»

ООО «Функциональные наноматериалы»

ИНН/КПП 7706750329/770601001

АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний

от 23.10.2024 г.

Настоящий акт подтверждает, что с 11.12.2018 по 30.01.2021 г. сотрудниками малого инновационного предприятия ООО «Функциональные наноматериалы» и НИТУ МИСИС (отв. исполнитель – Суворов Д.С.) были успешно выполнены НИОКР «Проведение опытно-промышленной апробации технологии наномодифицирования в производственных условиях сервисного огнеупорного производства ПАО «Северсталь» в рамках договора № 9000086479 от 11.12.2018 г. и НИОКР «Разработка, создание и апробация опытной системы автоматического дозирования компонентов и выгрузки продукции экспериментальной технологической линии наномодифицирования неформованных огнеупорных масс» в рамках договора № 309НВ/9000104403 от 20.02.2020 г. Заказчик данных работ – ПАО «Северсталь».

Научные результаты и технологические решения, полученные в рамках выполнения диссертации Суворова Д.С., были положены в основу разработки технологии модифицирования огнеупорных материалов наноразмерными добавками диоксида кремния.

В результате опытно-промышленных испытаний на производственной площадке ПАО «Северсталь» установлено, что введение 1 масс. % SiO_2 способствует повышению эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий, что подтверждает эффективность разработанной технологии, применение которой позволит увеличить срок службы огнеупорных изделий и повысить рентабельность производства.

Генеральный директор
ООО «Функциональные наноматериалы» Лысов Д.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Секрет производства Ноу-хау

МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО
О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения трудовых обязанностей:

Способ уплотнения огнеупорных изделий путем введения в состав наноразмерного диоксида кремния

Правообладатель: ***федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»***

Авторы: **Суворов Дмитрий Сергеевич,**
Хайдаров Бекзод Бахтиёрович,
Лысов Дмитрий Викторович,
Хайдаров Тимур Бахтиёрович
Кузнецов Денис Валерьевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 18-217-2024 ОИС от " 28" октября 2024г

МП

Проректор по науке и инновациям

/М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Секрет производства Ноу-хау

МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО
О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения диссертационной работы Суворова Д.С.:

Способ получения композиционного материала на основе алюминатно-кальциевого цемента, упрочненного оксидом графена

Правообладатель: ***федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»***

Авторы: **Суворов Дмитрий Сергеевич,**
Суворова Вероника Сергеевна,
Хайдаров Бекзод Бахтиёрович
Кузнецов Денис Валерьевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 17-217-2024 ОИС от " 28" октября 2024г

М.П.

Проректор по науке и инновациям

/М.Р. Филонов/