

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи



Некрасова Ольга Константиновна

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В
КАЧЕСТВЕ ДИСПЕРГАТОРОВ ДЛЯ ЖАРОСТОЙКИХ И ОГНЕУПОРНЫХ
БЕТОНОВ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Брыков Алексей Сергеевич

Санкт-Петербург – 2023

Оглавление

Введение	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Огнеупорные бетоны.....	9
1.2 Связующие для неформованных огнеупоров.....	13
1.2.1 Аллюминаткальциевый цемент	13
1.2.2 Коллоидный раствор SiO ₂	17
1.3 Механизмы диспергирования частиц.....	23
1.4 Добавки диспергаторы для неформованных огнеупоров.....	30
1.5 Пирокатехин и его изомеры	38
Выводы по Главе 1	42
ГЛАВА 2 ЦЕЛИ, ЗАДАЧИ И ПРЕДМЕТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1 Цели и задачи исследования.....	44
2.2 Предметы исследования.....	46
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕСЦЕМЕНТНОГО КОРУНДОВОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СВЯЗУЮЩЕГО.....	54
3.1 Методика подготовки образцов для испытаний.....	54
3.2 Разработка состава бесцементного корундового бетона.....	55
3.3 Сравнительные испытания корундовых бетонов на разных видах связующего.....	59
Выводы по главе 3	68
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДИСПЕРГАТОРОВ НА СВОЙСТВА МУЛЛИТОКОРУНДОВОГО БЕТОНА НА КОЛЛОИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ	70

4.1	Исследование влияния микрокремнезема и добавок разных групп соединений на подвижность и время жизни бесцементного муллитокорундового бетонного раствора.....	70
4.2	Исследование свойств бесцементного муллитокорундового бетона, модифицированного пластифицирующими добавками	82
	Выводы по главе 4	94
ГЛАВА 5 СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА ИЗ ГЛИНОЗЕМИСТОГО И ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ ПИРОКАТЕХИНА		
5.1	Исследование влияния добавки пирокатехина на свойства цементного теста из глиноземистого цемента	96
5.1.1	Фазовый состав глиноземистых и высокоглиноземистых цементов.....	96
5.1.2	Исследование влияния добавки пирокатехина на свойства цементного теста из глиноземистых и высокоглиноземистых цементов.....	98
5.1.3	Исследования влияния пирокатехина на цементное тесто смеси портландского и глиноземистого цементов.....	103
5.2	Исследование процесса гидратации цементного теста из глиноземистого цемента с добавками пирокатехина методами физико-химического анализа	105
	Выводы по главе 5	115
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
	Список литературы.....	119
	Приложение А.....	130
	Приложение Б	132
	Приложение В.....	134
	Приложение Г	136

Введение

Актуальность темы исследования. Огнеупорные и жаростойкие бетоны, в которых в качестве связующего применяют бесцементные вяжущие, например, коллоидные растворы (или золи) кремнезема, в настоящее время получают все большее распространение. Использование коллоидного SiO_2 (кремнезоля) позволяет упростить процесс сушки материалов, а также позволяет получить высокопрочные изделия с высокой температурой применения. Для нашей страны актуальность этого направления обусловлена также возникшим дефицитом высокоглиноземистых цементов, прежде, в основном, поставляемых из-за рубежа.

Одной из основных проблем применения коллоидных связующих является отсутствие стабильного ассортимента совместимых с ними функциональных добавок, регулирующих реологические свойства бетонных растворов, так как многие диспергаторы, традиционно используемые в цементных огнеупорах, в высокодисперсных системах с отрицательно заряженными коллоидными частицами SiO_2 оказываются малоэффективными. Таким образом, существует необходимость в поисковых исследованиях эффективных добавок-диспергаторов, пластифицирующих такие системы.

Степень разработанности темы исследования. Согласно литературным данным, при оптимизации реологических характеристик высоконаполненных суспензий, содержащих субмикронные и микронные частицы высокотемпературных связующих (например, коллоидный кремнезем и алюминатный цемент) и наполнителей (корунд, муллит, микрокремнезем и реактивный глинозем), перспективными являются органические молекулы с небольшой молекулярной массой, имеющие в составе группы $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$, способные диссоциировать в воде (алифатические и ароматические оксикарбоновые кислоты, производные многоатомных фенолов); такие ионизированные и способные к образованию хелатных комплексов молекулы активно сорбируются на поверхности частиц твердой фазы, сообщая им отрицательный заряд. Тем не менее, систематические исследования, позволяющие сравнить эффективность низкомолекулярных органических соединений

применительно к различным по составу жаростойким и огнеупорным дисперсиям, отсутствуют.

Цели и задачи работы. Цель представленной диссертационной работы состоит в исследовании влияния низкомолекулярных соединений – представителей алифатического и ароматического ряда, способных к хелатообразованию, а также традиционных диспергирующих добавок - на реологию и свойства жаростойких и огнеупорных композиций на основе коллоидных вяжущих дисперсий SiO_2 и кремнезем- и глиноземсодержащих наполнителей и заполнителей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) Исследовать влияние водорастворимых комплексо- и хелатообразующих низкомолекулярных веществ (лимонной кислоты, изомеров двухатомных фенолов (пирокатехина, резорцина, гидрохинона) и других органических соединений) и традиционных диспергаторов (триполифосфата натрия, поликарбоксилатных эфиров) на реологические характеристики и физико-механические свойства бесцементных высокотемпературных композиций со связующим на основе коллоидного SiO_2 , наполненных корунд- и муллитсодержащими полифракционными порошками;

2) Исследовать влияние диспергирующих веществ на фазово-минералогический состав бесцементных огнеупорных композиций;

3) Исследовать влияние хелатообразующих диспергаторов на гидратацию глиноземистого и высокоглиноземистого цементов;

4) Выполнить сравнительные физико-механические испытания низкоцементных, ультранизкоцементных огнеупорных бетонов на основе высокоглиноземистого цемента и бесцементных огнеупорных бетонов на основе коллоидной дисперсии SiO_2 , модифицированных низкомолекулярными диспергаторами.

Научная новизна

1. По сравнению с диспергаторами других типов, 1,2-дигидроксибензол и его изомеры в дозировках (0,002–0,01) % масс. оказывают наиболее стабильный,

возрастающий с увеличением дозировки, пластифицирующий эффект на огнеупорные композиции, содержащие муллитовые и корундовые наполнители в сочетании с микрокремнеземом и коллоидным раствором SiO_2 в качестве связующего;

2. С помощью методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии установлено, что низкомолекулярные диспергаторы не влияют на изменения фазово-минералогического состава огнеупорной матрицы, содержащей коллоидный кремнезем, муллитовый и корундовый наполнители, в процессе высокотемпературного обжига;

3. С помощью методов спектроскопии ИК пропускания и ЯМР установлено, что пирокатехин при дозировках от 0,002 % масс. и выше замедляет схватывание и твердение вяжущих композиций на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цементов, путем подавления гидратации фазы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в их составе и препятствования образованию устойчивых зародышей гидратных фаз.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. В суспензиях, содержащих стабилизированные коллоидные частицы SiO_2 , изомеры дигидроксibenзола наряду с увеличением подвижности растворных смесей способствуют также сохранению их подвижности во времени. Исследуемые добавки-диспергаторы других типов (триполифосфат натрия, поликарбоксилатный эфир, лимонная кислота) оказываются недостаточно эффективными вследствие флокуляционных процессов, несовместимости показателей pH или дестабилизирующего влияния на ДЭС вокруг частиц;

2. Установлено, что пирокатехин в количестве (0,002–0,01) % масс. является универсальным диспергатором, оказывающим пластифицирующий эффект как на цементные, так и на бесцементные огнеупорные массы, однако в случае глиноземистого и высокоглиноземистого цементов его практическое применение может быть ограничено сильным замедляющим действием на схватывание и твердение цементных композиций;

3. Разработаны составы корундового и муллитокорундового огнеупорных бетонов, содержащих в качестве связующего промышленную

дисперсию SiO_2 отечественного производства и, в качестве пластифицирующей добавки, пирокатехин. Выпущены опытные партии и проведены их промышленные испытания. Муллитокорундовая огнеупорная смесь продемонстрировала хорошую подвижность, после затвердевания обеспечила начальную и конечную прочность соответственно не менее 13 МПа и 60 МПа, температуру применения не менее 1600 °С и термостойкость не менее 30 термосмен.

Методология и методы исследования. Исследование свойств огнеупорных бетонов и цементного теста (подвижности, сроков схватывания, плотности, прочности, термостойкости) проводили стандартными методами. Определение температуры применения исследуемых композиций проводили в соответствии с ГОСТ 20910–2019 (оценка усадочных деформаций после термообработки). Для исследования фазового и химического состава изучаемых систем использовали методы твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si , спектроскопии ИК пропускания, дифференциально-термического и термогравиметрического анализа, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Влияние водорастворимых комплексо- и хелатообразующих низкомолекулярных соединений на реологические характеристики и физико-механические свойства бесцементных высокотемпературных композиций со связующим на основе коллоидного SiO_2 , в сравнении с традиционными диспергаторами (триполифосфат натрия, поликарбоксилатный эфир);
- 2) Влияние низкомолекулярных диспергаторов на фазово-минералогический состав бесцементного огнеупорного камня;
- 3) Гидратация и твердение глиноземистого и высокоглиноземистого цемента в присутствии низкомолекулярных хелатообразователей.
- 4) Физико-механические свойства низкоцементных, ультранизкоцементных и бесцементных огнеупорных композиций с диспергирующими добавками.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов подтверждена их

повторяемостью и воспроизводимостью, применением стандартизованных методик и современных физико-химических методов анализа и соответствие результатов современному международному уровню научных публикаций в исследуемой области. Основные результаты диссертации представлены в виде устных докладов на всероссийских и международных конференциях:

- научная конференция «Традиции и инновации», посвященная 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (Санкт-Петербург, 2018 г.);

- VIII, IX и X научно-технические конференции Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) «Неделя науки» (Санкт-Петербург, 2018, 2019, 2020 гг.);

- XVII международная конференция огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2019 г.).

Основные результаты диссертации изложены в 3 публикациях, из них 2 – в журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Огнеупорные бетоны

Жаростойкие и огнеупорные бетоны и растворы используются при возведении и эксплуатации сооружений, конструкций и агрегатов, работающих в условиях повышенных и высоких температур. Огнеупорные бетоны и массы в настоящее время нашли широкое применение в промышленности в качестве замены огнеупорных кирпичей, что связано с упрощением проведения футеровочных и ремонтных работ, улучшением эксплуатационных характеристик по сравнению с использованием формованных огнеупоров [1]. Чаще всего огнеупорные бетоны эксплуатируются в рабочем слое аппаратов, где они активно подвергаются негативному воздействию химической среды и повышенным температурам, поэтому в данном случае особое внимание следует уделить вяжущему в составе огнеупора, как материалу, связывающему все используемые типы зерен состава бетона в единую целостную структуру и влияющему как на первоначальные прочностные характеристики, так и на эксплуатационные характеристики материала.

В качестве связующей матрицы в традиционных высокоцементных бетонах используют глиноземистый или высокоглиноземистый цемент без каких-либо добавок. Такие бетоны имеют ряд недостатков, связанных с процессом дегидратации цементного камня и изменениями фазового состава при повышении температуры [1]. С одной стороны, высокое содержание цемента обеспечивает высокую прочность огнеупорного бетона в исходном состоянии, намного выше прочности необходимой для распалубки, однако в интервале температур (300–900) °С вследствие процесса дегидратации наблюдается рост пористости изделия, что приводит к падению прочности. С другой стороны, алюминатные цементы содержат до 40 % CaO, который при нагревании в присутствии оксидов кремния и алюминия образует с ними легкоплавкие эвтектики в системе $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$, что значительно снижает огнеупорность и высокотемпературную прочность

материала. Совокупность данных факторов значительно ограничивает применение высокоцементных огнеупорных бетонов.

В связи с этим, в настоящее время широко распространены низкоцементные, ультранизкоцементные и бесцементные бетоны, в которых весь цемент или его часть заменяют на тонкодисперсные наполнители с размером зерен менее 1 мкм, а для регулирования подвижности смеси вводят разжижающие добавки или добавки-дефлокулянты. В качестве альтернативного связующего для бесцементных бетонов используют гидратируемый оксид алюминия, фосфатные связки, коллоидные растворы (золи) кремнезема и глинозема [2-7].

В качестве заполнителей для неформованных огнеупоров обычно подбирают хорошо спеченные (или плавленые) огнеупорные материалы – алюмосиликатные заполнители, корунд, шпинель и др. [8]. В составе связующей матрицы содержатся тонкие высокодисперсные компоненты (высокоглиноземистые цементы и тонкомолотые материалы), которые являются своеобразной смазкой в огнеупорной массе, помогая снизить ее влажность и повысить подвижность затворенной смеси на этапе формования, что в итоге повышает плотность и уменьшает пористость готовых изделий [1].

В виду того, что связующая матрица неформованных огнеупоров относится к мелкодисперсным системам с большой удельной поверхностью, то свойства таких систем будут зависеть как от размера зерен, так и от взаимодействия последних между собой. Такая система будет всегда термодинамически неравновесной. Избыточная свободная энергия способствует проявлению метастабильного характера некоторых свойств [9]. Так, мелкодисперсные частицы матрицы могут объединяться в более крупные образования – агломераты или агрегаты, которые отличаются между собой по величине внутренней пористости [10].

Под агломерацией подразумевают процесс, при котором мелкие частицы сталкиваются и слипаются, образуя рыхлые, слабосвязанные скопления. В дальнейшем агломераты перемещаются как единое целое. Движущей силой образования агломератов являются силы Ван-дер-Ваальса, характерные и для

большинства дисперсных частиц [11]. Уменьшение размера частиц, а следовательно, увеличение межфазной поверхности и степени ее однородности, способствует увеличению силы связи между частицами. В случае, если сила молекулярного взаимодействия между двумя сферическими частицами в два раза больше, чем между сферической частицей и плоской поверхностью, то мелкие фракции «налипают» на поверхность крупных частиц [12].

Чтобы исключить агломерацию тонких частиц связующей матрицы, а также чтобы обеспечить спекаемость и оптимизировать реологические свойства (водопотребность, текучесть, удобоукладываемость) бетонной смеси в матрицу вводят специальные диспергирующие добавки [13].

Для снижения количества добавляемой воды при сохранении необходимой растекаемости в бетонную смесь вводят добавки-диспергаторы. Эти добавки, адсорбируясь на центрах кристаллизации гидратных образований, замедляют рост этих центров и формирование кристаллизационной структуры, а следовательно, замедляют и нарастание прочности на начальном этапе [14]. Такие добавки, вводимые в состав бетона в малых дозах, покрывают тонкими пленками частицы вяжущего вещества и высокодисперсных компонентов, таким образом замедляя процессы гидратации и препятствуя агрегации частиц, что приводит к более плотной структуре огнеупорного бетона.

Для обеспечения спекаемости в неформованные огнеупоры вводят частицы микрокремнезема и реактивного глинозема с размером зерен менее 5 мкм. Введение микрокремнезема в матрицу неформованных смесей до 5 % мас. улучшает текучесть и снижает водопотребность смесей [1]. Следует заметить, что микрокремнезем позволяет не только получить более плотную упаковку и снизить расход воды, но и повысить прочностные характеристики материала после обжига за счет высокой реакционной активности. Так, совместное введение цемента и микрокремнезема оказывает определяющее влияние на характер фазовых превращений, происходящих в бетоне при высокотемпературной эксплуатации. В работе [15] показано, что в отличие от низкоцементных и ультранизкоцементных бетонов, в которых определенное количество SiO_2 в процессе обжига

трансформируется в муллит, в системах с более высоким содержанием цемента этого не происходит. В системах с высоким содержанием цемента в присутствии микрокремнезема высока вероятность образования анортита ($CaSi_2$) и/или геленита (C_2AS) совместно со стеклофазой, содержащей кремнезем [15].

Исходная прочность низкоцементных и ультранизкоцементных бетонов часто ниже, чем у бетонов с высоким содержанием цемента. Однако, они существенно упрочняются уже при низкотемпературной сушке, а при температуре около 600 °С начинает образовываться керамическая связь. Бетоны такого класса характеризуются высокой плотностью, прочностью, термостойкостью, абразивостойкостью, химической стойкостью. Благодаря низкому содержанию цемента и, соответственно, оксида кальция низкоцементные огнеупорные бетоны обладают высокой огнеупорностью и по своим характеристикам они не уступают высококачественным огнеупорным кирпичам [16].

В качестве альтернативного связующего для жаростойких и огнеупорных бетонов наиболее востребованными являются сравнительно недорогие и наиболее простые в технологическом обращении золи кремнезема (стабилизированные коллоидные растворы SiO_2). Бесцементные огнеупоры на кремнезольевых связующих по сравнению с огнеупорами на высокоглиноземистых цементах являются менее чувствительными к режиму сушки изделий, обладают высокой термостойкостью и в процессе службы образуются фазы муллита, что обеспечивает изделию высокие теплотехнические показатели [3]. Возможность применения огнеупоров на водной дисперсии SiO_2 основывается на том, чтобы присутствие кремнезема не оказывало вредного воздействия на материалы, контактирующие с огнеупором [3]. Ограничением применения таких бетонов является то, что смесь поставляется в виде двух компонентов: заполнитель и жидкое связующее. Причем, к условиям хранения жидкого связующего предъявляются жесткие температурные требования – не ниже +5 °С.

Сдерживающие факторы широкого распространения связующего на основе коллоидного кремнезема – это низкая начальная прочность и отсутствие эффективных диспергирующих добавок для данной системы. Добавки

диспергаторы, используемые в составах на цементной основе, не обладают такой же эффективностью в высокодисперсных системах с коллоидными частицами [7].

В связи с этим, актуальной задачей является поиск веществ, проявляющих диспергирующие свойства, но при этом характеризующихся пониженной чувствительностью к изменениям состава огнеупорного бетона с использованием разных видов связующих веществ.

1.2 Связующие для неформованных огнеупоров

1.2.1 Аллюминаткальциевый цемент

Глиноземистым (или аллюминатным) цементом называют быстротвердеющее в воде и на воздухе вяжущее вещество, основные свойства которого определяются преобладанием в его основе низкоосновных аллюминатов кальция. Химический состав цемента – важная характеристика, указывающая на его качество и свойства при дальнейшей эксплуатации изделий на его основе. [1]. Оксид аллюминия является основным оксидом, обеспечивающим образование аллюминатов кальция. Для высокоглиноземистых цементов характерна область с высоким содержанием Al_2O_3 и низким содержанием CaO , поэтому эти цементы обладают высокой огнеупорностью. В таблице 1 представлены некоторые свойства фаз аллюминатного цемента [17].

Оксид кальция входит в состав почти всех минералов в цементе. В глиноземистом цементе содержание CaO составляет от 38 % до 42 %, в высокоглиноземистом от 16 % до 35 %. Снижение количества CaO менее 16 % предопределяет низкие прочностные свойства цементного камня. Содержание CaO в высокоглиноземистом цементе более 35 % обуславливает образование высокоосновного аллюмината кальция $C_{12}A_7$ наряду с низкоосновными минералами [1].

Таблица 1 – Свойства фаз алюминатного цемента [17].

Фаза	Содержание, % масс.		Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С
	CaO	Al ₂ O ₃		
CaO	99,8	-	3,25-3,28	2570
12CaO·7Al ₂ O ₃	48,6	51,4	2,69	1360–1390
CaO·Al ₂ O ₃	35,4	64,6	2,98	1600
CaO·2Al ₂ O ₃	21,6	78,3	2,91	1750–1756 (разложение)
CaO·6Al ₂ O ₃	8,4	91,6	3,38	1830
Al ₂ O ₃	-	99,8	3,98	2050

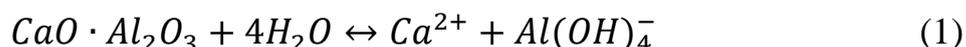
Фазы C₃A и C₁₂A₇ являются наиболее быстросхватывающимися фазами высокоглиноземистого цемента, содержание которых в цементе огнеупорного качества не должны превышать 10 %. Сравнение химической активности безводных фаз приведено в таблице 2 [18].

Таблица 2 – Химическая активность безводных фаз алюминатов кальция [18]

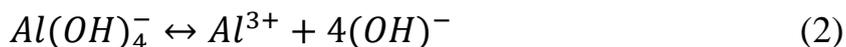
Показатели	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆
Отношение CaO / Al ₂ O ₃	3,0	1,7	1,0	0,5	0,2
Химическая активность при 20 °С	Очень быстро	Быстро	Медленно	Очень медленно	Отсутствует

Минеральные примеси SiO₂, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, и щелочных оксидов влияют на свойства алюминатного цемента, приводя к сужению интервала спекания или вызывая образование негидратирующихся или медленно гидратирующихся фаз фаз таких как геленит 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, титанат кальция CaO·TiO₂, феррит кальция 2CaO·Fe₂O₃ или ферроалюминат кальция 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ [18, 17].

В процессе гидратации цемента происходит упрочнение структуры в результате переплетения отдельных сростков кристаллогидратов и прорастание массы алюминатного геля кристаллическими сростками [19]. Процесс гидратации алюминатного цемента начинается с его взаимодействия с водой и образования ионов Ca²⁺ и Al(OH)₄⁻. Первоначально этот процесс происходит на поверхности частиц цемента и вызывает повышение жёсткости смеси, при это ионы Ca²⁺ и Al(OH)₄⁻ переходят в раствор по реакции [20-22]:



Образовавшиеся ионы $Al(OH)_4^-$ являются неустойчивыми и распадаются на ионы Al^{3+} и $(OH)^-$ по реакции:



Процесс твердения минералов цементного клинкера А. А. Байков рассматривал как образование кристаллических и аморфных фаз. Особенностью предлагаемой теории является положение о том, что всякое твердеющее вещество обязательно проходит стадию коллоидного состояния. А. А. Байков рассматривал процесс твердения как единый кристаллохимический процесс, имеющий несколько стадий: растворение, образование коллоидных продуктов и переход кристаллизации. Позднее П. А. Ребиндером был предложен механизм твердения, опирающийся на теоретические положения физико-химической механики. Согласно таким представлениям, в цементном тесте возможно сосуществование коагуляционных, кристаллизационных и конденсационных структур. Последние образуют в результате возникновения химических связей пространственные сетки [23].

Процесс структурообразования цементной водной суспензии по П. А. Ребиндеру разделен на два периода: формирование и упрочнение структуры. В цементной суспензии в результате растворения алюминатов кальция в воде образуется пересыщенный раствор, из которого выкристаллизовываются новообразования, в результате чего образуется коагуляционная, а затем коагуляционно-кристаллизационная структура. Прочность такой структуры определяется прочностью отдельных новообразованных фаз и мест их срастания – контактов [23].

Важную роль в процессе структурообразования и твердения алюминатных вяжущих играет и огнеупорный заполнитель. Он является не инертным, а активным структурообразующим компонентом [24], так как на поверхности зерен заполнителя под действием электромолекулярных сил формируется слой прочносвязанной воды, что сопровождается упрочнением структуры бетона [25].

Важное значение, при твердении алюминаткальцевого цемента, имеют процессы гидратации алюминатов кальция и тип образующихся

кристаллогидратов. Аллюминаты реагируют с водой по близким схемам с получением одинаковых продуктов. Процесс образования гидратных фаз на основе моноаллюмината кальция (СА), который является основным минералом для таких цементов, состоит в следующем: при взаимодействии с водой он сначала гидратируется и превращается в десятиводный гидроаллюминат кальция, который, будучи нестабильным соединением, переходит в восьмиводный двухкальциевый гидроаллюминат [26]:



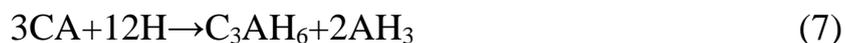
Продукты реакции (3) нестабильны и превращаются в другие стабильные соединения:



Реакция (4) возможна только в присутствии воды. При низкой влажности или в сухих условиях C_3AH_{10} дегидратируется:



В присутствии воды и при температуре выше 60 °С фаза СА может непосредственно перейти в C_3AH_6 по схеме:



Реакции, протекающие при гидратации глиноземистого цемента, называются реакциями конверсии и сопровождаются значительным изменением объема гидратных фаз. Реакции конверсии – это главный фактор, обуславливающий снижение прочности бетонов на глиноземистом цементе в различных условиях их эксплуатации. Зависимость между снижением прочности и конверсии не проста, так как на неё влияют другие гидратные фазы цементного камня. Но, так или иначе, связь между прочностью материала и степенью конверсии продуктов гидратации глиноземистого цемента очевидна [26].

Из-за конверсии продуктов гидратации аллюминаткальциевые цементы и бетоны на их основе очень чувствительны к условиям твердения. Необходимо обязательно хранить бетон на глиноземистом цементе влажным, во всяком случае не менее 1 суток. Температура бетона при твердении не должна превышать 25 °С.

При повышении температуры прочность растворов и бетонов на глиноземистом цементе резко снижается, так как двухкальциевый гидроалюминат частично перекристаллизуется в трехкальциевый шестиводный гидроалюминат C_3AH_6 , при этом происходит потеря воды с увеличением пористости. Размеры этого кристалла возрастают с увеличением температуры, при которой они формируются. В результате возникающих напряжений цементный камень теряет свою прочность [26].

1.2.2 Коллоидный раствор SiO_2

В производстве и применении неформованных огнеупоров алюмосиликатного состава значительный интерес представляют связующие на основе коллоидных соединений [11, 27, 28]. Отличительной особенностью таких связующих от высокоглиноземистых цементов является отсутствие образования гидратных фаз, что позволяет сократить общее время сушки изделий и обеспечивает более безопасное прохождение процесса дегидратации. Общий объем воды, необходимый для затворения неформованных огнеупоров на коллоидной связке определяется ее объемом, которая присутствует в составе растворной смеси [29].

Особое внимание уделяется коллоидному кремнезему, как связующему для огнеупорных бетонов, в силу его легкодоступности и невысокой стоимости. Кремнезоли – это устойчивые коллоидные растворы наночастиц SiO_2 - агломератов аморфного кремнезема, как правило, в водной среде [30]. Производители предлагают широкий спектр кремнезелей, отличающихся размером и формой частиц, концентраций и pH среды. В настоящее время на рынке присутствуют различные марки кремнезелей, перечень некоторых продуктов приведен в таблице 3 [31-33].

Важнейшими характеристиками зелей являются содержание SiO_2 и размер коллоидных частиц (удельная поверхность). Промышленно выпускаемые золи имеют размер частиц от (5–7) нм до (30–50) нм, а содержание в них SiO_2 находится в пределах (15–40) % масс.

Таблица 3 – Некоторые марки кремнезелей, выпускаемых российскими производителями [31-33].

Марка кремнезоля	Внешний вид	Химико-физические параметры
Ковелос 20	Опалесцирующая жидкость, без запаха и вкуса	Массовая доля SiO ₂ , % – не менее 20% Плотность, г/см ³ – 1,139 pH 5% водной суспензии – 8,0-9,0
Ковелос 3.5	Опалесцирующая жидкость, без запаха и вкуса	Массовая доля SiO ₂ , % – не менее 3,5% Плотность, г/см ³ – 1,025 pH 5% водной суспензии – 8,0-8,5
ЛЭЙКСИЛ 15	опалесцирующий раствор голубоватого цвета	pH – 10–11 Массовая доля SiO ₂ , % 14–16 Кинематическая вязкость, сСт, не более 5 Плотность, г/см ³ 1,098-1,105
ЛЭЙКСИЛ 30-А	опалесцирующий раствор желтоватого цвета	pH 8,5–10 Массовая доля SiO ₂ , % масс – 28,5–30,25 Кинематическая вязкость, сСт, не более 12 Плотность, г/см ³ 1,196-1,200
NANOSIL-30	Опалесцирующая жидкость светло-желтого или серого цвета	pH 9,0–10,6 Массовая концентрация диоксида кремния, г/л 329–362 Площадь удельной поверхности, м ² /г – 220-300

Исходным веществом для синтеза зелей является жидкое стекло. Получение зелей кремнезема заключается в формировании зародышей зелевых частиц подкислением разбавленных растворов силиката и выращивании их по специальной технологии до частиц коллоидных размеров при pH (8–10). Значение силикатного модуля для зелей составляет десятки и сотни единиц [34].

Основные технологические приемы производства зелей сводятся к следующему. При получении мономерного кремнезема через ионообменник пропускают разбавленный раствор силиката натрия (<4 % SiO₂) и в дальнейшем требуется его концентрирование, что достигается выпариванием. Эту операцию

сочетают с выращиванием золя до нужных размеров [35].

Стабилизация золь производится добавлением щелочи или аммиака с целью создания отрицательного заряда, препятствующего агрегации частиц [35]. Количество щелочи, необходимое для стабилизации коллоидных частиц связано с дисперсностью золя. Чем меньше размер частиц SiO_2 , тем больше их удельная поверхность и тем больше щелочи необходимо для стабилизации золя. Так или иначе, содержание щелочного оксида в золе составляет доли %. Вид вводимой щелочи определяет тип кремнезоля по стабилизирующему катиону (Na^+ , K^+ , Li^+ или NH_4^+) [36]. Использование аммиака при синтезе позволяет получать золи, обладающие высокой чистотой по отношению к катионам щелочных металлов, при этом введение аммиака возможно как на стадиях образования, так и на стадиях роста частиц [37].

Особо чистый кремнезоль может быть приготовлен путем гидролиза тетрахлорида кремния с последующим удалением образующейся кислоты до $\text{pH} = 6,8$. Сферические частицы, сформированные по данному методу, достигали размера 200 нм, и, после исследования их посредством электронной микроскопии, представляли собой образования, подобные губке [38].

Химические свойства кремнезема в золе принципиально не отличаются от его свойств в кристаллическом или аморфном состоянии, но характеризуются большей реакционной способностью как из-за большой поверхности реакции (удельная поверхность нанодисперсных частиц SiO_2 составляет от $100 \text{ м}^2/\text{г}$ до $(600\text{--}700) \text{ м}^2/\text{г}$), так и в связи с высокой аморфностью кремнезема в дисперсной фазе [35].

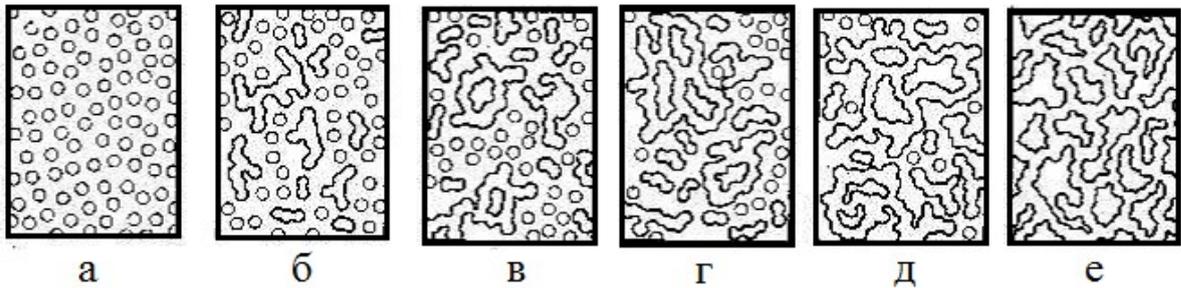
В производстве огнеупорных материалов золи кремнезема применяются в качестве связующего [35], при этом исходная прочность огнеупорных изделий обеспечивается за счет перехода золя SiO_2 в твердый гель. Данный переход связан с повышением вязкости системы, а затем с ее затвердеванием. Процесс полимеризации и образования сетки геля зависит от pH раствора и концентрации золя. Величину pH изменяют введением добавок-отвердителей, ускоряющих или замедляющих образование геля кремнекислоты, способного к полимеризации. Со временем и при высушивании гели упрочняются вследствие высвобождения H_2O

из структуры и образуют сплошное аморфное тело [39].

Айлер определяет несколько путей агрегации частиц золя: гелеобразование, коагуляцию, флокуляцию и коацервацию, которые подчас (особенно при высоких концентрациях кремнезема) трудноразличимы. Гелеобразование (желатинизация) золя заключается в образовании цепочек (сеток) из связанных между собой частиц кремнезема, причем концентрация кремнезема остается постоянной по всему объему золя. Золи из мелких частиц обычно сохраняют свою прозрачность, но характеризуются нарастающей во времени вязкостью. Заканчивается процесс полным структурированием и потерей подвижности. На ранних стадиях гелеобразования взаимодействие частиц носит обратимый характер и возможна пептизация геля, но образование силоксановых связей между частицами делает структурирование необратимым. Коагуляция – это неупорядоченное агрегирование частиц кремнезема. Для него характерно объединение частиц в более или менее крупные рыхлые агрегаты, что приводит к потере прозрачности и постепенной седиментации агрегатов. Флокуляция – это неупорядоченная агрегация частиц с участием сшивающих агентов, образующих мостики между частицами. При высыхании такой системы, в отличие от коагуляции, создается весьма открытая структура, так как отсутствует непосредственное слипание частиц. Коацервация – образование двух жидких фаз – происходит при адсорбции золем поверхностно-активных веществ так, что поверхность кремнезема становится гидрофобной. В результате гидрофобные частицы кремнезема взаимодействуя между собой, образуют свою жидкую фазу с высокой концентрацией кремнезема, а вода, почти лишенная кремнезема, – свою отдельную фазу, в которую обычно переходят электролиты [35].

Начальный этап образования геля заключается в агрегации частиц SiO_2 в цепочки. По мере увеличения своей длины цепочки становятся разветвленными, охватывая отдельные области (области «микрогеля») и присоединяя к себе частицы внутри области. Каждая отдельная область микрогеля увеличивается в размере за счет добавления новых частиц, распространяясь в окружающую жидкость до тех пор, пока гель не охватит весь объем (рисунок 1). Таким образом формируется

непрерывная сетка геля [36].



а – исходное состояние; **б** – начало агрегации частиц; **в** – образование областей микрогеля; **г, д** – увеличение областей микрогеля; **е** – образование непрерывной сетки геля.

Рисунок 1 – Стадии гелеобразования в растворах коллоидного кремнезема по Айлеру [36].

Процессы гелеобразования можно многократно ускорить, добавляя в золь кремнезема электролиты (кислоты, соли, щелочи) и другие вещества, дестабилизирующие двойной электрический слой вокруг частиц SiO_2 . Вследствие этого частицы могут фиксироваться друг относительно друга на расстояниях, достаточных для проявления межмолекулярных сил притяжения и образования силоксановых связей [36]. Частным случаем золь-гель перехода без добавления отвердителей является гелеобразование при замораживании золя с последующей сублимационной сушкой растворителя (воды) в вакууме [40]. Образованию геля способствует то, что частицы оказываются сконцентрированы между растущими кристаллами льда, что приводит к межчастичному взаимодействию [41].

В работе [5] описаны исследования поведения бесцементных бетонов со связующим на основе коллоидного кремнезема по сравнению со смесями на основе высокоглиноземистого цемента и гидратируемого оксида алюминия. Согласно этому исследованию для гомогенизации бетонного раствора с кремнезолью в качестве связующего требуются более низкие значения крутящего момента и меньшее время перемешивания, что связано с высокой вязкостью водного раствора коллоидного кремнезема (около 10 мПа·с) по сравнению с водой (0,9 мПа·с), что помогает отделять частицы друг от друга и облегчает процесс перемешивания [5,

42]. Кроме того, в отличие от гидравлических связующих, коллоидный диоксид кремния не вызывает химических реакций на этой стадии формирования и соответственно ионная сила и общая вязкость, не вносят дополнительный вклад на процесс перемешивания. Однако, бетонные изделия со связующим на основе кремнезоля обычно имеют пористую структуру и высокую проницаемость по сравнению с изделиями на гидратирующихся связующих [3, 4]. Авторы работы [43] также сравнив проницаемость образцов бетона с разными видами связующего сделали вывод о том, что лучшей проницаемостью обладают образцы на основе коллоидного кремнезема. Хотя, с одной стороны, данный эффект полезен с точки зрения снижения риска взрывного разрушения во время первого нагрева изделий [4, 44], но, с другой, хорошо развитая поровая структура снижает уровень прочности таких бетонов [5].

В процессе эксплуатации при высоких температурах в бесцементных бетонах с кремнеземсодержащем связующим происходит формирование фазы муллита, что обеспечивает изделию высокую огнеупорность [26]. К тому же в таких материалах существенно медленнее происходит потеря прочности при циклической термообработке материала [45]. Основным условием возможности применения огнеупоров на водной дисперсии SiO_2 является то, чтобы присутствие кремнезема не оказывало вредного воздействия на технологический процесс формирования и получаемый в результате продукт (ограничения в основном касаются металлургических производств) [2].

Несмотря на преимущества использования коллоидных растворов в качестве связующих при производстве огнеупоров (быстрая сушка, высокая спекаемость, сохранение объема, улучшенные термомеханические свойства при высоких температурах) существуют некоторые недостатки, препятствующие потенциальному использованию данных связующих [39].

Изделия на основе кремнезоля обладают низкой распалубочной прочностью [49]. Рост прочности наблюдается при повышении температуры окружающей среды, в результате чего происходит удаление воды из системы, что способствует уменьшению межчастичных расстояний и, соответственно, способствует

увеличению скорости гелеобразования [42]. Так в работе [43] было показано, что исходная прочность бесцементных бетонов со связующим на основе коллоидного кремнезема, определенная при 20 °С, при твердении в течение более чем 48 часов оставалась низкой (около 15 МПа), в то время как низкоцементные и ультранизкоцементные бетоны на высокоглиноземистом цементе уже через 24 часа достигали значений прочности на 50 % выше. В процессе термообработки прочности таких бетонов повышаются, однако, в силу того что нагревание изделий на производственной площадке не всегда возможно, то риск разрушения изделий в процессе распалубки и транспортировки изделий на основе кремнезоля увеличивается.

В настоящее время ведутся работы, направленные на увеличение ранней прочности изделий на основе золя. Так, одним из ключевых факторов, позволяющих уменьшить этот недостаток, является применение добавок-отвердителей, в качестве которых могут быть использованы оксиды и гидроксиды кальция и магния, а также соли ($MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$) [5].

Одной из часто используемых добавок-отвердителей является оксид магния, который благодаря образованию гидроксида магния и депротонированию $\equiv Si-OH$ групп, способствует увеличению скорости гелеобразования, но при этом снижается текучесть системы и рабочее время. [5, 41, 46-49,] Поиск добавок, позволяющих увеличить начальную прочность изделий на основе кремнезоля, является актуальной задачей огнеупорной промышленности. Также отсутствие на рынке эффективных диспергирующих добавок для золевых систем делает использование альтернативного вяжущего проблематичным.

1.3 Механизмы диспергирования частиц

Основными подходами, используемыми для диспергирования частиц, являются: электростатический, стерический и электростерический механизмы. Электростатический механизм основан на образовании электрических зарядов на поверхности частиц из-за их взаимодействия с жидкой средой, при этом подавление агломерации происходит в результате образования двойного

электрического слоя (ДЭС) вокруг частиц. При стерическом механизме длинноцепочечные неионные молекулы адсорбируясь на поверхности твердых частиц создают барьерный эффект, предотвращающий их сближение. Электростерический механизм сочетает в себе электростатический и стерический подходы: заряженные длинноцепочечные молекулы адсорбируются на поверхности твердых частиц, приводя к образованию одновременно барьерного слоя и ДЭС [14, 50-52]. Рассмотрим более подробно эти три механизма.

В электростатическом механизме сила отталкивания, необходимая для преодоления сил притяжения Ван-дер-Ваальса, развивается за счет образования так называемого двойного электрического слоя вокруг частиц. Нарастание этого двойного слоя начинается с генерации электрических зарядов на поверхности частиц, которые могут легко появляться на поверхности оксида металла в водной среде в результате реакции гидроксильных поверхностных групп частиц ($-\text{OH}$) с ионами H_3O^+ и OH^- в воде (рисунок 2) [50, 52, 53].

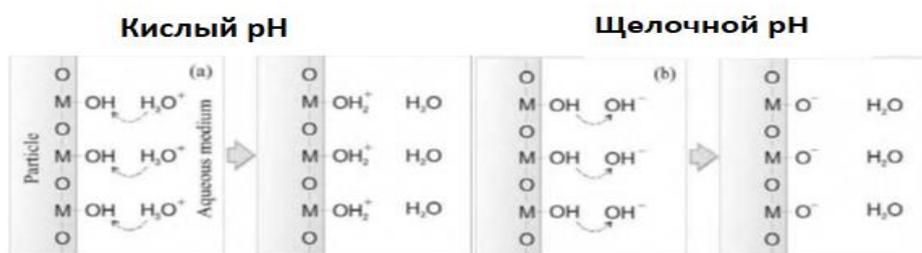


Рисунок 2 – Упрощенный эскиз, показывающий механизмы генерации (a) положительных и (b) отрицательных электрических зарядов на поверхности частиц оксида металла в водной среде [14]

Как показано на рис. 2а, при кислых значениях pH гидроксильные поверхностные группы протонируются избытком ионов H_3O^+ присутствующими в водной среде, что приводит к образованию положительно заряженных частиц. С другой стороны, при щелочных значениях pH гидроксильные группы, скорее всего, депротонируются ионами OH^- , что приводит к образованию отрицательных заряженных частиц (рис. 2b). Таким образом, поверхность частиц приобретает слой равномерно распределенных ионов определенного знака, которые называются потенциалопределяющими ионами [50, 53, 54]. Если гидроксильные группы

проявляют одинаковую реакционную способность с H_3O^+ и OH^- , то возникает электрическая нейтральность и значение рН, при котором она достигается, называют «точкой нулевого заряда» [14]. На «точку нулевого заряда» обычно влияет способность к протонированию / депротонированию поверхностных групп М-ОН, которая, в свою очередь, зависит от отношения заряда / размера иона металла (М) [54]. Таким образом, для создания электрических зарядов на поверхности оксидных частиц требуется изменения рН водной среды до значений, отличных от «точки нулевого заряда» порошка. Заряженные участки, образовавшиеся на поверхности частиц, создают электрический потенциал ψ_0 , который притягивает множество противоположно заряженных ионов (противоионов), присутствующих в жидкой среде, как схематично показано на рисунке 3 [14].

Вокруг заряженной частицы можно выделить два основных слоя противоионов. Первый, известный как слой Штерна или адсорбционный слой, содержит противоионы, которые жестко прикреплены к поверхности частицы посредством сильных электростатических взаимодействий. Адсорбированные противоионы приводят к почти линейному уменьшению поверхностного электрического потенциала, до потенциала Штерна ψ_δ (рисунок 3b) [55]. Второй слой, образованный противоионами, которые слабо связаны с заряженными частицами из-за электростатического отталкивания, вызванного ионами слоя Штерна, называется диффузным слоем. Противоионы в диффузном слое способствуют постепенному и устойчивому снижению потенциала Штерна до тех пор, пока не будет достигнута электрическая нейтральность объемного раствора, как показано на рисунке 3b [50, 55].

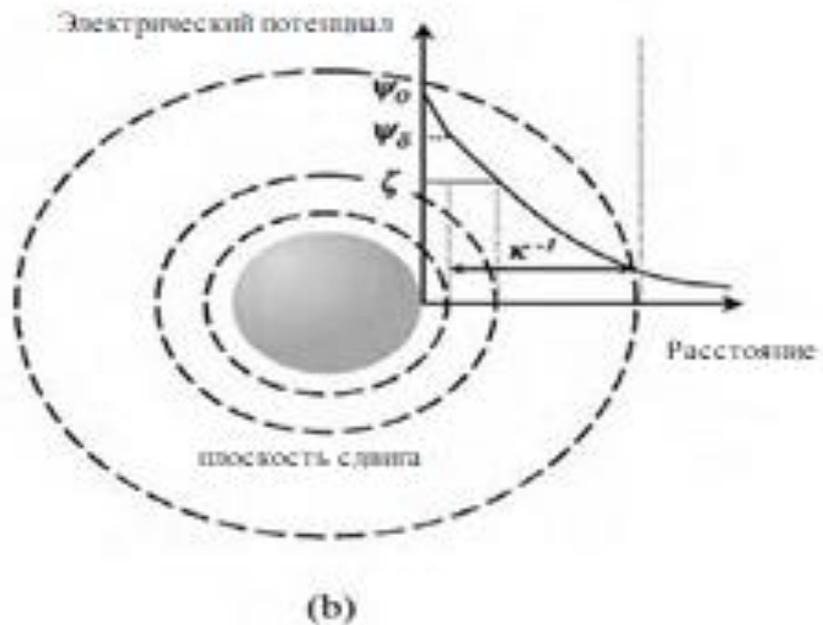
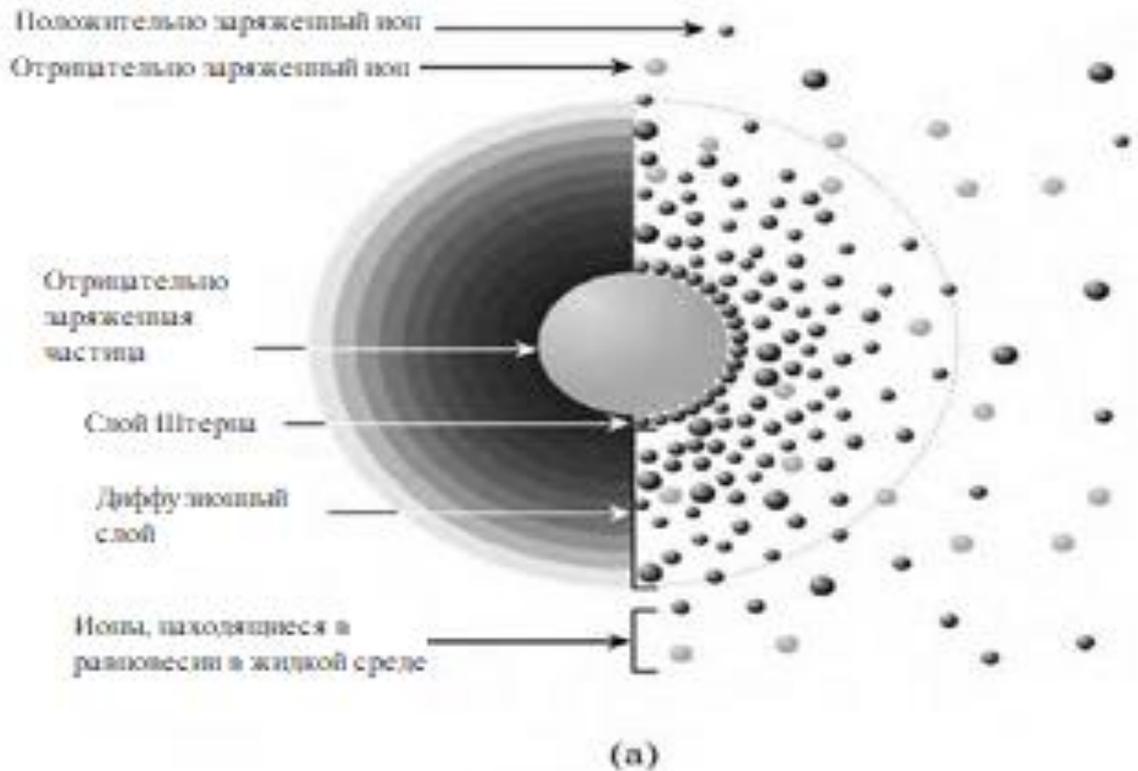


Рисунок 3 – Схематическое изображение двойного электрического слоя, вокруг заряженных частиц в водной среде [14].

При приложении электрического поля к разбавленной суспензии возникает движение заряженных частиц под воздействием приложенного напряжения. При этом движении вытесняются частицы из внешней части диффузного слоя и слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг

относительно друга называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения лежит на границе между диффузными и адсорбционными слоями, либо может быть смещена в диффузный слой вблизи этой границы, что зависит от скорости смещения, вязкости среды и природы материала. Электрический потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве ионов, называют дзета-потенциалом (ζ -потенциал). Величина дзета-потенциала служит показателем стабильности коллоидных суспензий [14]. На рисунке 4 представлено значение дзета-потенциала некоторых оксидов используемых в производстве огнеупорных бетонов в зависимости от рН.

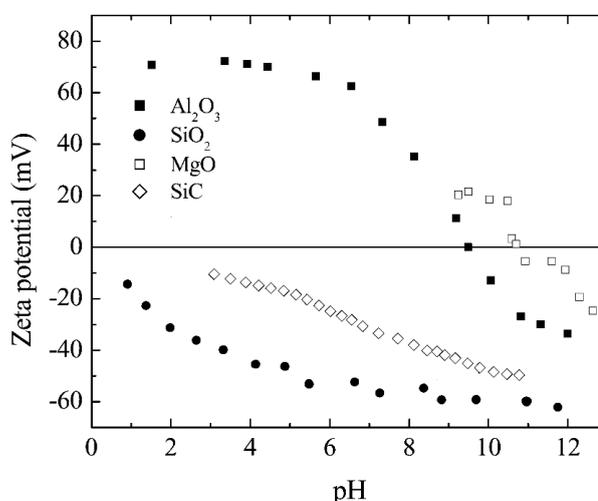


Рисунок 4 – Дзета-потенциал некоторых оксидов, применяемых в неформованных огнеупорах в зависимости от значения рН [14].

Когда все частицы суспензии имеют большой отрицательный или положительный дзета-потенциал они склонны к отталкиванию друг друга, и агрегация частиц не происходит. Однако, когда дзета-потенциал достигает низких значений, то происходит коагуляция системы из-за отсутствия сил, препятствующих агрегации [53].

Тип взаимодействия между коллоидными электрически заряженными частицами в жидкой среде также может быть оценен с помощью теории ДЛФО [53]. Согласно этой теории, степень агрегации в коллоидных суспензиях зависит от суммарной потенциальной энергии взаимодействия между частицами (U_T), которая в основном состоит из баланса между потенциальными энергиями притяжения (U_A) и отталкивания (U_R). Движущей силой агрегации частиц является

потенциальная энергия притяжения (U_A), обратно пропорциональная квадрату расстояния между частицами. Чтобы уравновесить потенциальную энергию взаимодействия Ван-дер-Ваальса и предотвратить агломерацию частиц требуется потенциальная энергия отталкивания (U_R).

В случае электростатического механизма диспергирования эта потенциальная энергия отталкивания возникает в результате перекрытия двойных электрических слоев двух приближающихся частиц. Это перекрытие значительно увеличивает концентрацию противоионов в межчастичной области, что приводит к возникновению расклинивающего давления, улучшающего стабильность коллоидных суспензий. Таким образом потенциальная энергия отталкивания, возникающая в результате этого взаимодействия, зависит главным образом от распределения электрических зарядов (ионов) вокруг коллоидных частиц и уменьшается с увеличением расстояния между частицами по экспоненте [14, 52].

На рисунке 5 показан индивидуальный вклад потенциальных энергий притяжения и отталкивания в случае, когда сила отталкивания между частицами достаточно высока. На малых расстояниях между коллоидными частицами преобладают силы притяжения и, если частицы сблизятся на расстояние первичного минимума, то произойдет их агломерация. На средних расстояниях потенциальные силы отталкивания больше сил притяжения и возникает энергетический максимум, называемый энергетическим барьером. В точке энергетического барьера система находится в устойчивом состоянии, препятствующем агломерации частиц, и его высота зависит от величины заряда поверхности и толщины диффузионного слоя.

Механизм стерической стабилизации можно назвать универсальным механизмом диспергирования, поскольку он может быть использован как для водных, так и для безводных систем. В стерическом механизме неионогенные длинноцепочечные (полимерные) молекулы адсорбируются на поверхности частиц, препятствуя их слипанию благодаря эффекту физического отталкивания [50, 54, 56].

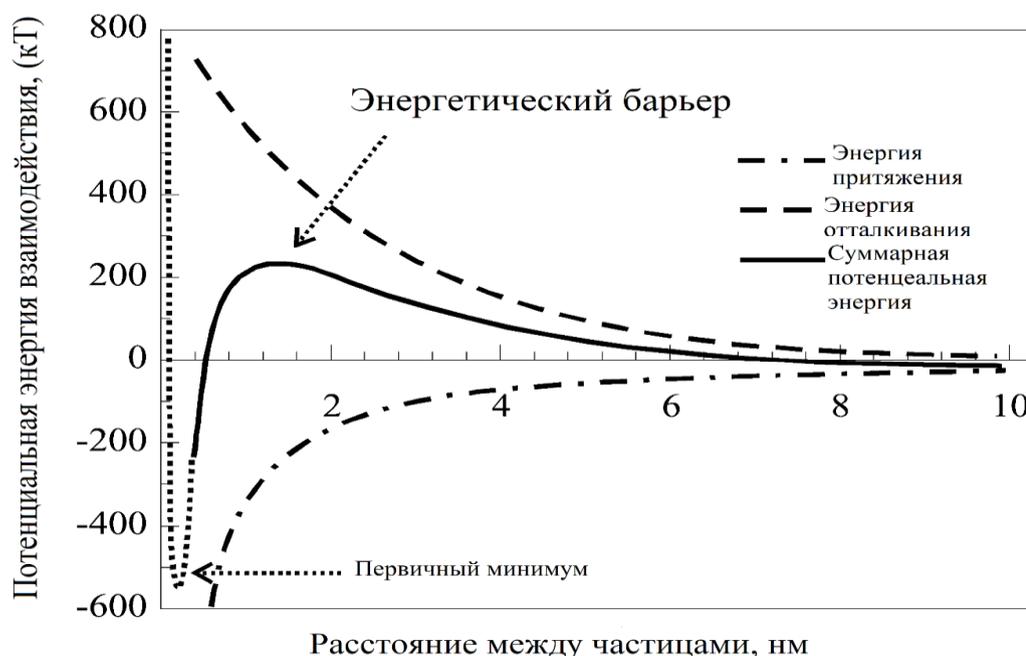


Рисунок 5 – Общая потенциальная энергия взаимодействия между частицами в зависимости от расстояния [11]

Природа процесса стерического диспергирования может быть представлена в следующем виде: если две частицы, содержащие прочно присоединенные к их поверхности полимерные молекулы, сближаются в среде, в которой последние растворимы, то происходит изменение свободной энергии посредством взаимопроникновения или сжатия полимерных молекул. Вследствие чего увеличение концентрации в слое полимера, адсорбированного на частице, создает осмотическое давление. Для противодействия этому эффекту растворитель (например вода) диффундирует в область с повышенной концентрацией полимера, раздвигая частицы до устранения контакта между стерическими барьерами. Поэтому для эффективной стерической стабилизации полимеры должны обеспечивать полное покрытие поверхности частицы. Кроме того, сольватная оболочка, окружающая частицы, должна быть достаточно концентрированной, чтобы создать необходимое осмотическое давление, противодействующее присущим данной системе силам притяжения, не приводя к образованию отдельной фазы [57].

Существенным недостатком стерического механизма диспергирования является необходимость высокой концентрации полимерных молекул для полного

покрытия частицы, иначе требуемый осмотический эффект отталкивания не достигается [57]. С другой стороны, кривые дзета-потенциала материалов, используемых в огнеупорных композициях, показывают, что диспергирование частиц лишь путем регулирования рН смеси, не всегда является эффективным, поскольку такие материалы обладают разнородными поверхностными зарядами в широком диапазоне рН [14].

Принимая во внимание эти факторы наиболее распространенным способом диспергирования огнеупорных бетонов является электростерический механизм диспергирования, суть которого состоит в использовании полиэлектролитов (полимерных молекул), которые могут одновременно придавать суспензии электростатическую и стерическую стабилизацию. Такие добавки содержат по крайней мере один тип ионизируемой группы (т. е. карбоксильные или сульфонильные группы и др.) с молекулярным строением от гомополимера до блок-сополимера [54]. Заряженные центры таких молекул должны быть способны устанавливать относительно сильные взаимодействия с поверхностными группами, приводящими в результате к химическому изменению поверхности частицы. Этот эффект появляется за счет образования новых первичных связей или скоординированного взаимодействия между молекулами диспергатора и поверхностными группами. Таким образом, эта способность полиэлектролита отличается от действия противоионов адсорбированного и диффузного слоев, которые не вступают в реакцию с поверхностью, а просто оказывают экранирующее действие на электрический потенциал поверхности [14, 53, 58]. Из-за накопления слоя молекул полиэлектролита на поверхности частиц помимо электростатического эффекта появляется дополнительный стерический эффект, величина которого может варьироваться в зависимости от длины и структуры заряженных молекул на границе раздела твердое тело – жидкость [53].

1.4 Добавки диспергаторы для неформованных огнеупоров

Диспергаторы, действующие посредством электростатического / электростерического механизма, делятся на катионные и анионные. При

растворении в воде анионные дефлокулянты несут отрицательный заряд на диссоциированной цепи, катионные, в свою очередь, несут положительный заряд на всей молекуле. [14, 59] Вид диспергатора подбирают индивидуально, в соответствии с фазовым составом бетона и плотностью заряда образующегося на поверхности частиц на стадии смешения. В таблице 4 перечислены некоторые распространенные добавки диспергаторы, которые используют для приготовления огнеупорных бетонных смесей [14, 59-66].

Адсорбционная способность анионных молекул на поверхности частиц оксида в значительной степени зависит от значения рН водной среды, поскольку условия рН контролируют тип и плотность зарядов на поверхности частиц и вдоль адсорбирующей молекулы [59, 67-69]. Как показано в работах [60, 68] на такую зависимость рН существенное влияние оказывают константы диссоциации (значения рКа) функциональных групп, составляющих адсорбционную молекулу. В таблице 4 приведены значения рКа некоторых молекул, выбранных в качестве репрезентативных диспергаторов [14]. Максимальная адсорбция должна происходить в диапазоне рН, близком к значениям рока диссоциируемых групп молекулы. С другой стороны, при значениях рН ниже значения рКа из-за отсутствия диссоциированных якорных групп на молекуле наблюдается минимальная адсорбция [60]. При диспергировании суспензии оксида алюминия, при значениях рН выше значения рКа несмотря на то, что функциональные группы полностью диссоциированы, адсорбция анионных молекул ограничена из-за низкой плотности положительно заряженных центров на поверхности частиц.

Помимо значения рКа заметное влияние на адсорбционную способность анионных молекул оказывает пространственное расположение функциональных групп. Известно, например, что карбоксилатные группы ($-COOH$) образуют очень стабильные связи с положительно заряженными участками поверхности оксида алюминия [67, 68].

Таблица 4 – Добавки, которые могут быть выбраны в качестве диспергаторов для огнеупорных бетонов [59-66].

Тип	Соединение	Структура	Значение pK_a
Длинноцепочечные молекулы, анионные	Карбоксилаты Соли полиакриловой кислоты ($R=H$) или полиметакриловой ($R=CH_3$) кислоты ($M=Na$ или NH_4)		$\approx 4,75$
	Фосфаты Гексаметафосфат натрия		-
	Сульфонаты Бета-нафталин сульфонат ($M=Na$ или H)		-
Короткие молекулы, анионные	Фосфаты Триполифосфат натрия		-
	Органические кислоты Лимонная кислота		3,48, 4,5, 5,82, >14
	Органические кислоты 3,4,5-тригидроксибензойная кислота (галловая кислота)		4,26, 8,7, 11.45, >14
	Органические соли Двунатриевая соль пирокатехин-3,5-дисульфокислоты (Тирон)		-
	Органические кислоты 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (ФБТК)		3,74, 4,23, 5,14, 6,80, 9,05
Катионные	Полиэтиленимин (ПЭИ)		-

Соединения представляющие карбоксилатные группы обычно имеют низкие значения pK_a (таблица 4) и, следовательно, они адсорбируются на поверхности оксида алюминия при кислых значениях pH . С другой стороны, молекулы, преимущественно содержащие гидроксильные группы и имеющие гораздо более высокие значения pK_a (таблица 4) имеют высокую адсорбционную способность при щелочных значениях pH . И наконец, молекулы, содержащие фосфатные группы (например, полифосфатные соли), имеют широкий диапазон значений pK_a (от низкого до среднего), что приводит к их адсорбции в широком диапазоне значений pH – от кислых до слабощелочных. Очевидно, что эти диапазоны pK_a могут изменяться в зависимости от боковых групп молекулы и, поэтому, должны рассматриваться только как общие рекомендации по выбору диспергаторов.

Молекулы лимонной кислоты и поликарбоксилата имеют низкие значения pK_a из-за преобладания карбоксилатных групп в их молекулярной структуре, и, таким образом, они в большей степени адсорбируются на поверхностях оксида алюминия при более низких значениях pH ($pH < 4,0$).

Молекулы, содержащие функциональные группы со средними или высокими значениями pK_a используют в качестве эффективных диспергаторов в диапазоне pH ($8 < pH < 12$), характерном для корундовых бетонов. Примером диспергатора с такой характеристикой может служить галловая кислота (3,4,5-тригидроксибензойная кислота) – ароматическое соединение, содержащее одну карбоксилатную ($-COOH$) и три гидроксильные ($-OH$) группы вокруг бензольного кольца (таблица 4). Кривые адсорбции, полученные для 2,3,4-тригидроксибензойной кислоты на поверхности оксида алюминия показывают, что в щелочном диапазоне pH происходит почти полная адсорбция этого соединения. Предполагается, что отсутствие ($-OH$) групп в орто-положении бензольного кольца (таблица 4) увеличивает адсорбционную способность галловой кислоты по сравнению с 2,3,4-тригидроксибензойной кислотой, поскольку эта стерическая конфигурация предотвращает возникновение неблагоприятного электростатического отталкивания между карбоксилат-ионом и поверхностью оксида алюминия [67]. В работе [60] было показано, что, вероятно, повышенная

адсорбционная способность галловой кислоты при щелочных значениях рН оказывает положительное влияние на диспергирование корундовых бетонов. Хотя значения рКа молекулы галловой кислоты предполагают, что она может не полностью диссоциировать при значениях рН характерных для корундовых бетонов (таблица 4), но при применении этого соединения в качестве диспергатора в щелочном диапазоне рН достигаются более высокие абсолютные значения дзета-потенциала по сравнению с лимонной кислотой. Кроме того, незначительное содержание не адсорбированных молекул галловой кислоты при щелочных рН приводит к получению жидкой среды с более низкой ионной силой. Следовательно, суспензии оксида алюминия и бесцементного корундового бетона, содержащие галловую кислоту, менее вязкие и более подвижные, чем суспензии, приготовленные с лимонной кислотой [60].

Еще одним фактором, оказывающим существенное влияние на диспергирующую способность молекул, является плотность заряженных центров в структуре диспергатора. Молекулы, содержащие высокую плотность диссоциируемых функциональных групп, могут в большей степени модифицировать поверхности частиц, поскольку к частице будет присоединено большее количество заряженных участков для каждой функциональной группы, закрепленной на поверхности. Это обычно приводит к более высоким уровням дзета-потенциала при заданном рН и позволяет значительно снизить изоэлектрическую точку частицы.

Влияние этой характеристики можно визуализировать, оценив, например, диспергирующую способность 2-фосфобутан-1,2,4-карбоновой кислоты (ФБТК) по сравнению с лимонной кислотой (таблица 4). Это органическое соединение обладает одной фосфонатной и тремя карбоксилатными группами, которые обеспечивают более высокую плотность заряда, чем цитрат-ионы. Молекулы ФБТК также в большей степени адсорбируются на поверхности оксида алюминия при щелочных значениях рН, поскольку присутствие фосфонатных групп расширяет диапазон рКа молекулы в сторону более высоких значений (таблица 4) [70, 71]. Эта улучшенная адсорбционная способность в сочетании с более высокой

плотностью заряженных центров молекулы ФБТК позволила получать суспензии оксида алюминия и бесцементные корундовые бетоны с более низкой вязкостью и лучшей подвижностью, чем при применении лимонной кислоты.

Примеры, описанные выше, касались короткоцепочечных молекулы с максимальными длинами (0,5–1,0) нм, которые характеризуются довольно низкими величинами стерических сил отталкивания. При применении полимерных молекул (длинноцепочечных молекул) в качестве диспергаторов стерический вклад в диспергирование частиц значительно увеличивается. Кроме того, когда эти макромолекулы адсорбируются на поверхности частиц длинным концом молекулы, то обычно достигаются высокие значения дзета-потенциала. Следовательно, можно ожидать, что эти длинноцепочечные заряженные молекулы будут демонстрировать лучшие диспергирующие свойства, чем короткоцепочечные молекулы.

Однако, бесцементные корундовые бетоны, содержащие поликарбоксилат натрия в качестве диспергатора, характеризуются значительно меньшей подвижностью, чем составы с добавками лимонной кислоты и других короткоцепочечных молекул, что противоречит высоким уровням дзета-потенциала и более выраженному стерическому эффекту, полученному с поликарбоксилатом натрия. Такое поведение авторами работы [72] было объяснено некоторыми вторичными эффектами, создаваемыми молекулами диспергатора с длинной цепью, которые имеют тенденцию увеличивать вязкость и предел текучести матричных суспензий и, следовательно, снижать текучесть бетона при формировании. Эти вторичные эффекты возникают главным образом, когда молекулярная длина частиц диспергатора, остающихся в растворе, больше или аналогична расстоянию между частицами суспензии [72]. Такие эффекты встречаются в основном в высоконаполненных системах содержащих большое количество длинноцепочечных не адсорбированных молекул в растворе и известны как мостиковая флокуляция и флокуляция истощения [73]. Флокуляция истощения — это явление, вызванное разницей в концентрации не адсорбированных молекул в области между частицами и в объеме раствора и объясняется тем, что когда длина

молекул равна или превышает межчастичное расстояние, то стерический барьер затрудняет доступ длинноцепочечной молекулы в область между частицами и они слипаются. Мостиковый эффект возникает, когда одна и та же молекула в растворе адсорбируется одновременно на двух разных частицах, образуя связь между ними. Этот механизм, скорее всего, активируется, когда поверхность частиц не полностью покрыта диспергатором и/или когда частицы и не адсорбированные молекулы создают электрические заряды с противоположными знаком. В таких условиях поверхность частиц все еще доступна для адсорбции, а электростатические силы притяжения между не адсорбированными молекулами и частицами способствуют образованию мостиков.

Длина молекулы, оцененная для лимонной кислоты и других короткоцепочечных молекул, описанных ранее, примерно на порядок меньше, чем расстояние между частицами в типичных матричных суспензиях, что снижает вероятность возникновения вышеупомянутых вторичных эффектов. Это наиболее вероятная причина более высоких значений текучести бесцементных корундовых бетонов, несмотря на более низкое значение дзета-потенциала [73].

Стоит отметить, что вторичные эффекты, связанные с длинноцепочечными молекулами, могут быть сведены к минимуму, если бетонный раствор обладает высокой ионной силой, так как молекулы диспергатора в таких условиях стремятся находиться в сжатой конфигурации структуры. Кроме того, низкий уровень дзета-потенциала, в случае использования короткоцепочечных молекул, может быть недостаточно высоким, чтобы предотвратить агломерацию частиц в водных растворах с высокой ионной силой [73]. Это условие обычно встречается в бетонных растворах, содержащих алюминаткальциевый цемент или другие соединения, обладающие высокой растворимостью и реакционной способностью. Особенности взаимодействия цемента с водой затрудняют интерпретацию данных, получаемых при изучении диспергирования цементсодержащих суспензий, что, вероятно, является основной причиной малого количества публикаций, посвященных взаимодействиям между диспергирующими добавками и частицами цемента с высоким содержанием оксида алюминия. В работах [74-77] были

описаны основные взаимодействия диспергатора с частицами цемента полученные при исследовании цементного теста из портландцемента, и несмотря на то, что алюминаткальциевые цементы и портландцементы имеют разные скорости реакции и образуют разные продукты гидратации, авторы работ предполагают, что взаимодействия между цементной фазой и химическими добавками будут происходить аналогичным образом.

На рисунке 6 схематически проиллюстрированы некоторые из возможных взаимодействий, которые могут иметь место между молекулами диспергатора и частицами цемента в водной среде.

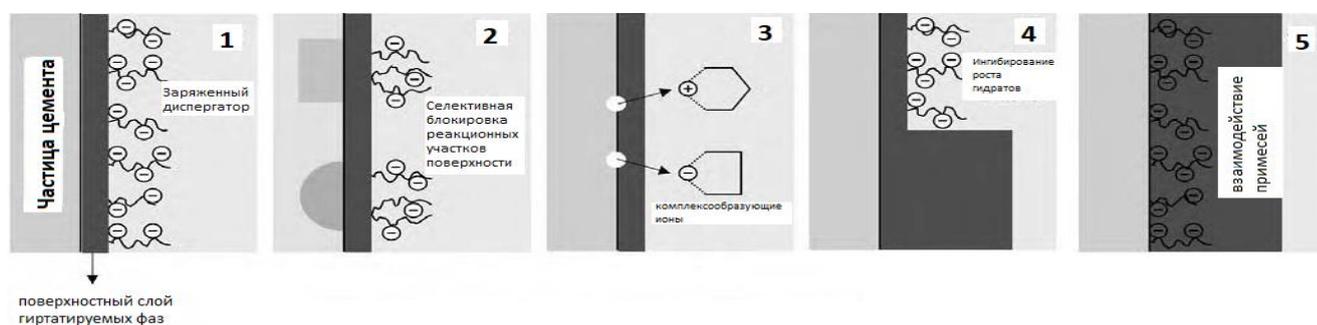


Рисунок 6 – Схематическая иллюстрация границы раздела цемент – вода, изображающая возможные взаимодействия, которые могут происходить между диспергирующими (анионными) молекулами и частицами цемента [74]

Такие взаимодействия могут включать [74]: (1) адсорбцию молекул диспергатора на поверхности, приводящую к ранее описанным механизмам диспергирования, (2) селективную адсорбцию молекул на реакционноспособных участках поверхности, локально блокирующую растворение безводной фазы, (3) комплексообразование растворяющихся ионов не адсорбированными молекулами диспергатора, которые могут либо замедлять осаждение новых гидратированных фаз, либо дополнительно способствовать процессу растворения, (4) ингибирование роста гидратов на поверхности частиц из-за адсорбции диспергатора, и/или (5) образование гидратированных фаз, которые включают молекулу диспергатора в свою структуру, что приводит к так называемому явлению интеркаляции.

Влияние свойств молекул диспергатора, таких как длина цепи, плотность заряда и тип функциональных групп, на каждое из возможных взаимодействий,

показанных на рисунке 6, еще не полностью изучено. Отсутствие подробных исследований в этой области, скорее всего, связано с трудностями, из-за сложностями постановки экспериментов для индивидуальной демонстрации влияния заданных переменных. Следовательно, выбор диспергаторов для неформованных огнеупоров на цементной основе должен учитывать все эти возможные взаимодействия, в дополнение к ранее описанным эффектам, влияющим на диспергирование частиц.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что выбор добавок для огнеупорных бетонов, как на цементной основе, так и на бесцементных связующих, является непростой задачей, требующей учета всех возможных взаимодействий в системе влияющих на агломерацию частиц [73].

1.5 Пирокатехин и его изомеры

Способность изомеров дигидроксибензолов (рисунок 7) образовывать хелатные комплексы с ионами бетонной смеси привели к повышенному интересу к этим соединениям для возможного их использования в качестве добавок регулирующих свойства бетонных растворов.

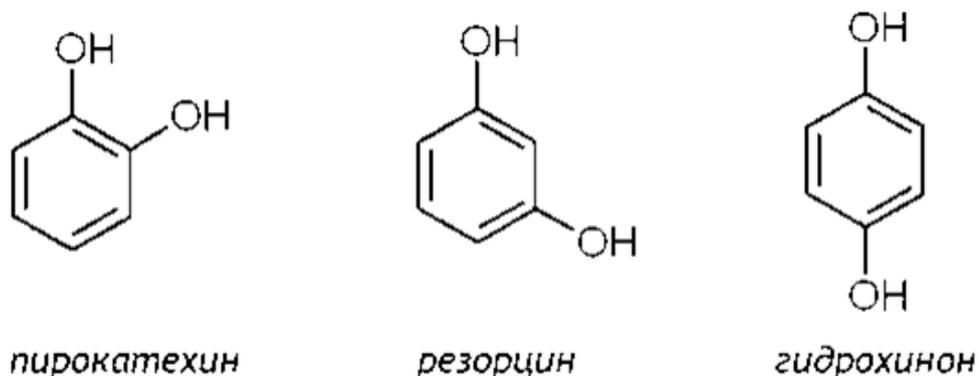


Рисунок 7 – Структурные формулы дигидроксибензолов [78]

Пирокатехин, резорцин и гидрохинон — это кристаллические соединения, обладающие растворимостью в воде и некоторых органических жидкостях [79]. Все три изомера производятся промышленностью и находят применение в производстве красителей, лекарственных препаратов, полимеров, парфюмерно-косметических средств, других важнейших продуктов промышленного

органического синтеза. В природе эти соединения в свободном виде не встречаются, но их производные содержатся в растениях и почве.

Пирокатехин – двухатомный фенол, с температурой плавления 104 °С, температурой кипения 245 °С. При хранении темнеет. С FeCl₃ даёт зелёное окрашивание, переходящее в красное при добавлении соды. Как представителю двухатомных фенолов, пирокатехину свойственны соответствующие свойства: более сильные кислотные свойства, чем у фенола; реакции замещения и конденсации с участием водорода идут ещё легче, чем у фенола; легкое окисление и сильные восстановительные свойства, меньшая выраженность, чем у фенола ароматического характера ядра [80].

Температура плавления резорцина (109–110) °С, а температура кипения 280,8 °С. При температуре до 70,8 °С существует в α-модификации, а при более высоких температурах в β-модификации [81]. По структуре, представленной на рисунке 7, видно, что у изомера пирокатехина гидроксильные группы расположены в положении 1,3. Резорцин, как типичный представитель группы обладает свойствами фенолов: по гидроксигруппам с кислотами и диметилсульфатом образует эфиры, со щелочами – феноляты, с NH₃ даёт 3-аминофенол [81]. Взаимное влияние двух групп ОН обеспечивает легкость вступления резорцина в реакции электрофильного замещения, главным образом в положения 4,6, труднее – в положение 2. Резорцин является сырьевым материалом в производстве красителей, антисептиков, резорцин-альдегидных смол. Эфиры резорцина используют в качестве стабилизаторов и пластификаторов полимеров [82].

Гидрохинон – второй изомер пирокатехина, у которого гидроксильные группы находятся в положении 1,4 (рисунок 7) [83]. Представляет собой белые или бесцветные кристаллы, существующие в двух модификациях: стабильная α-модификация с температурой плавления 173,8 °С, а также нестабильная γ-модификация с температурой плавления 169 °С [84]. Гидрохинон проявляет сильные восстановительные свойства, благодаря чему нашел широкое применение в качестве проявителя в фотографии [84]. Помимо этого, оказывает пластифицирующее влияние на глиноземистый цемент: введение органической

добавки снижает водоцементное соотношение, обуславливает замедление скорости гидратации и набора прочности в начальные сроки твердения, при этом повышая прочность в возрасте 28 суток [85].

Из трех изомеров дигидроксibenзолов в отношении комплексообразования наибольший интерес представляет пирокатехин с двумя ОН-группами в орто-положении, а также его производные – высоко- и низкомолекулярные полифенолы. Пирокатехин с ионами металлов образует хелатные соединения, т. е. комплексы, в которых молекула лиганда предоставляет несколько электронодонорных центров металлу-комплексообразователю. Благодаря хелатообразованию пирокатехин и некоторые его производные способствуют переходу в водный раствор ионов переходных металлов, а также алюминия и кремния [86-88]. Количество координированных молекул пирокатехина, степень их протонизации/депротонизации и растворимость образуемых комплексов зависят в том числе от величины рН.

Известны попытки использовать многоатомные фенолы в решении технических задач, например, для снижения концентрации кремниевой кислоты в технической воде, циркулирующей в теплообменных аппаратах. В работе [89] исследована возможность использования пирокатехина и активированного угля для количественного извлечения растворенного кремнезема из воды, охлаждаемой в градирнях. Установлено, что в диапазоне значений рН 8–10 пирокатехин взаимодействует с ионами кремния с образованием комплекса. Предполагается, что в составе комплекса атом кремния находится в окружении трех ионизированных молекул пирокатехина, выполняющих роль лигандов, и имеет координационное число 6 по кислороду.

Ароматические соединения, содержащие две гидроксильные группы в орто-положении, например, пирокатехин и пирогаллол, влияют на скорость растворения и растворимость кремнезема. Так в работе [90] показано, что пирокатехин увеличивает скорость растворения кремнезема в нейтральной среде после механохимической активации, которое объясняется тем, что расстояние между

атомами кислорода в молекуле пирокатехина примерно соответствует расстоянию между двумя кислородными атомами в тетраэдре SiO_4^{4-} .

В монографии [91] отмечается, что взаимное положение ОН-групп в дигидроксибензолах определяет их активность в отношении портландцементного теста: пирокатехин ускоряет схватывание, резорцин не оказывает влияния на схватывание, гидрохинон обладает замедляющим эффектом.

В работе [92] сообщалось о способности пирокатехина (1,2-диоксибензола) и других ароматических соединений с двумя гидроксидными группами в орто-положении в бензольном кольце сокращать сроки схватывания цементного теста. В частности, дозировка пирокатехина всего (0,02–0,03) % масс вызывает мгновенное схватывание портландцемента. В соответствии с основной гипотезой авторов указанной публикации, ускоряющее действие пирокатехина обусловлено подавлением растворения гипса, присутствующего в составе портландцемента в качестве регулятора схватывания, за счет адсорбционного взаимодействия.

В работе [93] с помощью метода твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al было показано, что сокращение сроков схватывания портландцемента в присутствии пирокатехина связано с увеличением скорости образования этtringита в цементном тесте из фазы C_3A и гипса, при этом пирокатехин не оказывал сколько-либо существенного влияния на гидратацию силикатных фаз (по данным твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si).

Авторы работы [92] рассматривают возможность взаимодействия пирокатехина с ионами железа из алюмоферритной фазы в качестве альтернативной гипотезы, объясняющей ускоряющее действие пирокатехина, однако они не рассматривают алюминий в качестве возможного участника аналогичного взаимодействия. На самом деле, из литературных данных известно, что в образовании комплексов с пирокатехином алюминий и железо имеют много общего [88].

Согласно [94], при примерно одинаковой пластифицирующей способности, гидроксифенолы по-разному влияют на скорость твердения цементного бетона. Так, резорцин не снижает прочность бетона в суточном возрасте, а на

равноподвижных смесях даже ускоряет темп твердения бетона и повышает прочность при сжатии. Гидрохинон наиболее существенно замедляет твердение бетона: до (3–5) суток прочность при сжатии составляет менее (2–5) МПа. Пирокатехин и пирогаллол занимают промежуточное положение. Наибольшую прочность в возрасте 28 суток имеют бетоны с добавками на основе резорцина и гидрохинона (последний – только при дозировке 0,2 %).

Двухатомные фенолы входят в состав запатентованных композиций, регулирующих свойства портландцементных растворов и бетонов. Например, в состав полифункционального суперпластификатора для бетонной смеси и строительного раствора, предлагаемого в патенте [95], помимо прочих компонентов входит смесь резорцина, пирокатехина и гидрохинона. Дифенолы выполняют комплексную функцию антиоксиданта, стабилизатора, антисептика. Суперпластификатор может содержать смесь резорцина, пирокатехина и гидрохинона в виде надсмольных вод производства кокса.

Выводы по Главе 1

1 Основным связующим компонентом, применяемым на сегодняшний день в производстве неформованных огнеупоров, остается глиноземистый и высокоглиноземистый цемент, несмотря на ряд недостатков, среди которых снижение эксплуатационных характеристик при повышенных температурах.

2 В настоящий момент, широкое распространение получают бесцементные огнеупорные бетоны, обладающие рядом преимуществ перед бетонами на высокоглиноземистом цементе из-за отсутствия в их составе оксида кальция, что положительно сказывается на высокотемпературных характеристиках бетона. Одним из применяемых видов связующего для таких огнеупорных бетонов является связующее на основе коллоидного кремнезема или кремнезоль.

3 Отечественная промышленность выпускает не модифицированные и модифицированные кремнезоли с различной массовой концентрацией по SiO_2 , в том числе не содержащие в своем составе катионов щелочных металлов.

4 В настоящее время для бетонов на основе кремнезоля ведется поиск эффективных диспергирующих добавок и добавок увеличивающих начальную прочность бетонов.

5 Многоатомные фенолы образуют комплексные и хелатные соединения с ионами металлов и кремнием. Это может иметь значение в превращениях при участии силикатных и алюминатных фаз глиноземистого и высокоглиноземистого цементов, происходящих в растворах и бетонах как на стадии их приготовления, так и во время последующей эксплуатации.

6 В литературных источниках встречаются данные об использовании двухатомных фенолов в составе комплексной добавки для регулирования свойств портландцементных растворов, а также информация о пластифицирующем влиянии изомеров пирокатехина на глиноземистый цемент, однако отсутствуют данные о влиянии пирокатехина и его изомеров на твердение глиноземистого и высокоглиноземистого цемента.

ГЛАВА 2 ЦЕЛИ, ЗАДАЧИ И ПРЕДМЕТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Цели и задачи исследования

Традиционно в качестве вяжущего материала в огнеупорных и жаростойких бетонах применяют алюминатные цементы (глиноземистые, высокоглиноземистые), но в силу ряда недостатков, связанных с процессом дегидратации цементного камня и снижением прочности таких бетонов при повышенных температурах, в настоящий момент существует тенденция к частичной замене глиноземистого и высокоглиноземистого цемента на тонкодисперсные добавки и дефлокулянты, вплоть до полной его замены на альтернативные виды вяжущих, не содержащие CaO [45]. Одними из перспективных связующих в настоящее время являются коллоидные системы тугоплавких оксидов, например, коллоидный кремнезем. Использование коллоидного SiO₂ (кремнезоля) позволяет упростить процесс сушки материалов, а также позволяет получить высокопрочные изделия с муллитовой фазой после термообработки [85].

Немаловажной проблемой применения коллоидных связующих является отсутствие стабильного ассортимента совместимых с ними функциональных добавок, прежде всего ориентированных на регулирование реологических свойств растворных и бетонных смесей [6]. Многие добавки, предназначенные для цементных композиций, в огнеупорных бетонах, обладающих высокой дисперсностью и весьма низкими значениями водоцементного соотношения, оказываются малоэффективными, особенно в присутствии коллоидных (нанодисперсных) частиц SiO₂, несущих на своей поверхности отрицательный заряд. Примером могут служить водорастворимые полимеры с длинными боковыми цепями, широко используемые в качестве диспергаторов (дефлокулянтов) [60].

В настоящее время используется большое разнообразие различных неорганических и органических добавок для систем на основе цемента. Добавки способны влиять на свойства материалов позволяя достичь конкретные цели и

задачи. Наиболее широко распространены водорастворимые полимерные молекулы, которые применяют в качестве водоредуцирующих, воздухововлекающих, водоудерживающих и дефлокулирующих добавок. Однако потенциал низкомолекулярных органических соединений далеко не исчерпан. Одними из видов таких соединений, вызывающих интерес со стороны материаловедов в области цементных растворов и бетонов, являются многоатомные фенолы, прежде всего дигидроксibenзолы – пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Интерес к многоатомным фенолам обусловлен несколькими причинами. Они образуют хелатные и комплексные соединения с металлами и кремнием, их производные играют важную роль в биологических процессах растений и неплохо изучены. Эти соединения выпускаются в крупных объемах промышленной органической химией полупродуктов, а значит – доступны и сравнительно недороги.

Известно, что некоторые из многоатомных фенолов в мизерных дозировках вызывают мгновенное схватывание цементного теста на основе портландцемента. Однако информация, содержащаяся в опубликованных работах и патентах, имеющих отношение к многоатомным фенолам в составе глиноземистых и высокоглиноземистых растворов и бетонов, отсутствует. Эти факты мотивируют необходимость дальнейших исследований влияния многоатомных фенолов – пирокатехина и близким ему по строению соединений – на гидратацию глиноземистого и высокоглиноземистого цементов, на свойства цементных композиций, а также на системы на основе золя кремнезема. Тем более, что некоторые представители класса многоатомных фенолов из-за их хелатообразующей способности с ионами металлов и кремния могут представлять особенный интерес в исследованиях процессов, где образование хелатных комплексов может привести к неожиданным результатам.

Цель диссертационной работы заключается в исследовании влияния низкомолекулярных соединений – представителей алифатического и ароматического ряда, способных к хелатообразованию, а также традиционных диспергирующих добавок на реологию и свойства жаростойких и огнеупорных

бетонов на разных видах связующего.

Задачи исследования:

1. Исследование влияния водорастворимых комплексо- и хелатообразующих низкомолекулярных веществ (лимонной кислоты, изомеров дигидроксибензола и других органических соединений), а также традиционных добавок диспергаторов для бетонов (триполифосфат натрия, поликарбоксилатные эфиры) на реологические характеристики и физико-механические свойства огнеупорных бетонов со связующим на основе золя оксида кремния с муллитовым и корундовым заполнителями.
2. Исследовать влияние добавок диспергаторов на фазово-минералогический состав бесцементного огнеупорного камня после обжига.
3. Провести сравнительные физико-механические испытания свойств низкоцементных, ультранизкоцементных и бесцементных огнеупорных бетонов, содержащих исследуемые добавки с различными заполнителями с использованием в качестве связующего высокоглиноземистого цемента и коллоидной дисперсии SiO_2 .
4. С помощью физико-химических методов анализа исследовать влияние хелатообразующих низкомолекулярных соединений на гидратацию глиноземистых и высокоглиноземистых цементов (на примере 1,2-дигидроксибензола).

2.2 Предметы исследования

В работе использовались кальциево-алюминатные цементы производства компании Imerys Aluminates: SRB400, SRB410, Ternal EV, SRB710. Химический состав цементов по данным производителя представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав алюминатных цементов по данным производителя

Тип цементов	Al ₂ O ₃ , % масс	CaO, % масс.	SiO ₂ , % масс	Fe ₂ O ₃ , % масс.	MgO, % масс.	TiO ₂ , % масс.
SRB400	35,5-41,0	37,0-43,0	4,5-7,5	10,0-16,0	<3,0	<2,5
SRB410	37,5-41,0	35,5-39,0	3,5-5,5	13,0-17,5	-	-
Ternal EV	33,5-37,5	47,5-50,5	3,5-6,0	6,5-9,0	-	-
SRB710	68,7-70,5	28,5-30,5	0,8	0,5	-	-

В качестве альтернативного связующего для огнеупорных бетонов в работе использовали коллоидный раствор SiO₂ стабилизированный ионами NH⁴⁺ марки Лэйксил 30-А производства компании «НТЦ «КОМПАС», который содержит в своем составе не менее 30 % масс. SiO₂ и представляет собой опалесцирующий раствор желтоватого цвета с точкой замерзания 0 °С. Физико-технические характеристики золя оксида кремния марки «Лэйксил 30-А» приведены в таблице 6. Производитель указывает области применения продукта, как компонента высокотемпературного связующего материала при изготовлении керамических форм, при производстве огнеупорных материалов, катализаторов, антикоррозионных и диэлектрических покрытиях.

Таблица 6 – Технические характеристики кремнезоля марки Лэйксил 30-А [31]

Наименование показателя	Лэйксил 30-А
Внешний вид	опалесцирующая жидкость желтоватого цвета
рН, ед. рН	8,5-10
Концентрация твердой фазы по данным производителя, % масс.	28,5-30,25
Кинематическая вязкость, сСт, не более	12
Плотность, г/см ³	1,196-1,200
Стабилизирующий ион	NH ⁴⁺
Заряд частицы	отрицательный

В качестве заполнителей для огнеупорных бетонов, изучаемых в данной работе, использовали:

- электроплавленный корунд фракции (0–3) мм марки ЗК-95 по ГОСТ 23037–99 «Заполнители огнеупорные. Технические условия» с содержанием Al_2O_3 не менее 95 % и Fe_2O_3 не более 1,0 %.

- спеченный муллит марки М-70 (производства Китай) фракции (0–3) мм с содержанием Al_2O_3 не менее 70 %, Fe_2O_3 не более 1,8 % и TiO_2 не более 3,0 %.

В качестве тонкодисперсного наполнителя в составе огнеупорного бетона использовали тонкомолотый корунд марки ЗК-95 с максимальным размером зерна 0,063 мм по ГОСТ 23037–99 «Заполнители огнеупорные. Технические условия» с содержанием Al_2O_3 не менее 95 % и Fe_2O_3 не более 1,0 %.

В качестве активного тонкодисперсного матричного компонента обеспечивающего спекаемость исследуемых материалов при температурах (1200–1500) °С в их состав вводили реактивный глинозем марки Nabalox NO 725–10 производства компании Nabaltec. Характеристики материала представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики реактивного глинозема Nabalox NO 725-10 (по данным производителя)

Наименование показателя	Значение
Удельная поверхность, м ² /г	3,95
50 % частиц имеют размер менее, мкм	1,5
90 % частиц имеют размер менее, мкм	5,0
Распределение частиц по размерам	Мультимодальное
Содержание основных компонентов, % масс.:	
Al_2O_3	97,7
Na_2O	не более 0,1
Fe_2O_3	не более 0,04
SiO_2	не более 0,1

В качестве второго активного тонкодисперсного компонента использовали микрокремнезем марки Microsilica 971U (Elkem, Норвегия). Данный материал представляет собой серый или светло-серый порошок с размером частиц около 0,15 мкм. В огнеупорной промышленности он используется не только для получения более плотной упаковки смеси и снижения количества воды затворения, но также и для образования муллита: в процессе спекания при совместном присутствии с материалами, содержащими оксид алюминия (например, реактивным глиноземом), участвует в образовывании фазы муллита. Физические свойства и химический состав микрокремнезема марки Microsilica 971U представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Химический состав микрокремнезема Microsilica 971U (по данным производителя)

Показатель	Результат
SiO ₂ , не менее %	0,98
C _{своб} , не более %	0,7
F ₂ O ₃ , не более %	0,1
Al ₂ O ₃ , не более %	0,3
CaO, не более %	0,3
K ₂ O, не более %	0,3
Na ₂ O, не более %	0,3
Содержание частиц более 45 мкм, не более %	0,5

В данной работе в качестве функциональных добавок использовали как традиционно применяемые добавки для бетонов, так и мало изученные низкомолекулярные соединения.

В качестве одних из традиционно применяемых диспергирующих добавок для бетонов, не содержащих в своем составе микрокремнезема, использовали поликарбоксилатные добавки Peramin AL 200 и AL 300 производства компании Imerys Aluminates (технические характеристики представлены в таблице 9). Эти добавки были разработаны специально для дефлокулирования низкоцементных и ультранизкоцементных бетонов на высокоглиноземистых цементах. Peramin AL

200 разработан для оптимизации укладочных характеристик при повышенных температурах окружающей среды (более 30 °С), сохраняя нормальное твердение бетонов, в то время как Peramin AL 300 разработан для оптимизации укладочных характеристик при пониженных температурах окружающей среды (более 10 °С), одновременно обеспечивая быстрый набор прочности. Комбинация Peramin AL 200 и AL 300 позволяет обеспечить легкую модифицируемость бетонных систем для достижения оптимального сочетания удобоукладываемости и набора прочности.

Таблица 9 – Технические характеристики добавок Peramin [96]

Показатель	Добавки Peramin AL 200 и AL 300
Внешний вид	Мелкий порошок
Цвет	Светло-кремовый
Запах	Нет
Плотность	1,45–1,55 кг/см ³
Насыпная плотность	0,60–0,70 кг/см ³

В качестве традиционных добавок для бетонов, содержащих в своем составе микрокремнезем, в данной работе использовали триполифосфат натрия и лимонную кислоту.

Триполифосфат натрия, технические характеристики которого представлены в таблице 10, проявляет явный водоредуцирующий эффект на глинозёмистый цемент в огнеупорной промышленности [14] и используется как добавка регулирующая подвижность бетонных растворов.

Лимонную кислоту, технические характеристики которой представлены в таблице 11, в производстве бетонов, как строительных, так и огнеупорных, используют в качестве замедлителя схватывания цемента. При введении лимонной кислоты в бетонные растворы также наблюдается эффект дефлокулирования смеси с одновременным снижением количества требуемой воды для достижения нужной подвижности.

Таблица 10 – Технические характеристики триполифосфата натрия (по ТУ 2148-001-54364632-2004)

Показатель	Значение
Внешний вид	Порошок белого цвета
Массовая доля общей пятиокиси фосфора (P_2O_5), %, не менее	57,0
Массовая доля триполифосфата натрия ($Na_5P_3O_{10}$), %, не менее	94,0
Массовая доля соединений железа (Fe), %, не более	0,01
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,1
рН 1%-ного водного раствора	$9,7 \pm 0,3$
Гранулометрический состав (проходит через сито 0,25мм), %, не менее	97,0

Таблица 11 – Технические характеристики лимонной кислоты по ГОСТ 3652–69 «Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия»

Показатель	Значение
Массовая доля лимонной кислоты ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), %, не менее	99,8
Массовая доля фосфатов (PO_4), %, не более	0,0005
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,001
Массовая доля оксалатов (C_2O_4), %, не более	0,005
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0002
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,002
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,001
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0001
Массовая доля остатка после прокаливании (в виде сульфатов), %, не более	0,01

В качестве основной альтернативной функциональной добавки для бетонных растворов был использован пирокатехин, технические характеристики которого представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Технические характеристики пирокатехина по ТУ 6-09-07-1087–78

Показатель	Значение
Внешний вид	Красно-коричневые кристаллы с металлическим блеском
Потери при прокаливании, %, не более	7,0
рН перехода окраски от желтой к розовой	6,5-8,0

Перед проведением экспериментов пирокатехин предварительно очищали методом возгонки (сублимации). Неочищенный пирокатехин помещали в широкую (выпарную) фарфоровую чашу и устанавливали на горячую песчаную баню. Сверху на чашу устанавливали колбу с холодной водой, причем диаметр колбы и чаши должны соответствовать друг другу так, чтобы исключить наличие широких щелей между колбой и чашей. Чистый пирокатехин, возгоняющийся из образуемого расплава, конденсируется на дне колбы с холодной водой в виде бесцветных тонких пластинок. Очищенный пирокатехин периодически счищали со дна колбы и операцию многократно повторяли.

Для определения температуры плавления очищенный пирокатехин помещали в тонкий капилляр, запаянный с одного конца. Капилляр привязывали к ртутному термометру таким образом, чтобы его запаянный конец с пирокатехином находился на уровне резервуара со ртутью. Термометр с капилляром выдерживали над горячей песчаной баней до момента начала плавления вещества в капилляре. Температуру начала и конца плавления фиксировали. Температура плавления очищенного пирокатехина составила (98–104) °С ($T_{пл}$ по справочным данным 104 °С).

Помимо пирокатехина в данной работе применяли его изомеры: резорцин по ГОСТ 9970–74 «Резорцин технический. Технические условия» и гидрохинон по ГОСТ 19627–74 «Гидрохинон (парадиоксибензол). Технические условия». Технические характеристики резорцина и гидрохинона представлены в таблице 13. Также, как и пирокатехин, резорцин и гидрохинон хорошо растворимы в воде, этаноле, ацетоне. Они проявляют сильные восстановительные свойства и оказывают пластифицирующее влияние на глиноземистый цемент: введение

органической добавки снижает водоцементное соотношение, обуславливает замедление скорости гидратации и набора прочности в начальные сроки твердения, при этом повышая прочность в возрасте 28 суток [85].

Таблица 13 – Технические характеристики резорцина и гидрохинона

Показатель	Резорцин	Гидрохинон
Внешний вид	Белый или розоватый порошок или хлопья.	Белый или бесцветный порошок
Температура плавления, °С	108-113	171-175
Содержание основного вещества (газовая хроматография), %, не менее	98,0	99

Помимо упомянутых альтернативных функциональных добавок в данной работе также использовали:

- уротропин или гексаметиленetetрамин по ГОСТ 1381–73 «Уротропин технический. Технические условия»;
- салициловая кислота или 2-дигидроксибензойная кислота по ГОСТ 624–70 «Кислота салициловая (2-оксибензойная) техническая. Технические условия»;
- сахараза по ГОСТ 5833–75 «Реактивы. Сахараза. Технические условия»;
- ванилин по ГОСТ 16599–71 «Ванилин. Технические условия»;
- глицин или аминокислота по ГОСТ 5860–75 «Реактивы. Кислота аминокислота. Технические условия».

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕСЦЕМЕНТНОГО КОРУНДОВОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СВЯЗУЮЩЕГО

Целью настоящего раздела работы является разработка состава бесцементного огнеупорного бетона с корундовым заполнителем на основе коллоидного кремнезема и проведение сравнительных испытаний с низкоцементным и ультранизкоцементным бетонами схожего фазового состава. Результаты данного раздела опубликованы в работах [97, 98].

3.1 Методика подготовки образцов для испытаний

При разработке зернового состава определяющим показателем сбалансированности состава была выбрана подвижность бетонного раствора достаточная для укладки с вибрацией при минимальном водо-твердом отношении. Для приготовления бетонного раствора предварительно взвешенные с точностью до 0,1 г компоненты бетона помещали в лопастной смеситель и перемешивали в сухом состоянии в течение 1 минуты. Затем, в чашу смесителя постепенно добавляли дистиллированную воду и/или кремнезоль. Перемешивание продолжали до достижения однородной массы, но не менее 2-х минут. Консистенцию смеси проверяли с помощью расплыва большого конуса (нижний внутренний диаметр $100\pm 0,5$ мм, верхний внутренний диаметр $70\pm 0,5$ мм, высота конуса $50\pm 0,5$ мм) по методике аналогичной ГОСТ 310.4–81 «Цементы. Метод определения предела прочности при изгибе и сжатии», пункт 1.3.

Для изучения физико-механических характеристик бесцементных, низкоцементных и ультранизкоцементных корундовых бетонов из бетонного раствора изготавливали образцы в форме балочек размером (40x40x160) мм. Для этого в предварительно смазанную машинным маслом металлическую форму постепенно, в 2 приема, при постоянной вибрации добавляли готовый бетонный раствор. Общее время вибрирования составляло 1 минуту. В случае высокоподвижных саморастекающихся смесей (низкоцементные и ультранизкоцементные смеси) форму заполняли самотеком, без дополнительного

уплотнения и встряхивания.

Формы с образцами в течение последующих 24 часов до распалубки хранились при температуре (20 ± 5) °С и относительной влажности (50–60) %. На полученных образцах определяли физико-механические показатели в возрасте 24 часов и после термообработки при разных температурах.

Сушка образцов до достижения постоянной массы проводилась в сушильном шкафу с принудительной вентиляцией при температуре (105 ± 5) °С. Термообработка при температурах (800–1500) °С проводилась в электропечи СНОЛ 12/16 с хромитлантановыми нагревательными элементами в воздушной атмосфере по следующему режиму: подъем температуры со скоростью (3–5) °С/мин с последующей выдержкой 4 часа при конечной температуре. Охлаждение печи до комнатной температуры проводили естественным образом, без регулировки скорости.

Предел прочности при сжатии как исходных (в возрасте 24 часов), так и термообработанных при разных температурах образцов проводили по методике ГОСТ 310.4–81 «Цементы. Метод определения предела прочности при изгибе и сжатии».

3.2 Разработка состава бесцементного корундового бетона

Состав разрабатываемого огнеупорного бетона включает в себя связующее (кремнезоль и/или высокоглиноземистый цемент), корундовый заполнитель и наполнитель, а также спекающие добавки и добавки-диспергаторы, улучшающие реологию. Технические характеристики используемых материалов представлены в главе 2. В качестве активного тонкодисперсного матричного компонента обеспечивающего спекаемость исследуемых материалов при температурах (1200–1500) °С использовали реактивный глинозем марки Nabalox N0 725–10. В силу своей дисперсности (размер частиц менее 5 мкм) добавление в состав этого компонента также приводило к улучшению реологии. В качестве добавок-диспергаторов использовали промышленно выпускаемые поликарбоксилатные эфиры марок Peramin A1-200 и A1-300, которые широко применяются в

низкоцементных и ультранизкоцементных огнеупорных бетонах эффективно диспергируя и приводя к получению саморастекающегося бетона.

В рамках проводимого исследования было проверено около 20 рецептов различного гранулометрического и вещественного состава. Качество получаемых бетонных растворов оценивалось, в первую очередь, по показателям водо-твердого отношения и подвижности смеси. За достаточную подвижность смеси для укладки с применением вибрации приняты расплыв конуса (диаметр 100 мм) более 120 мм после 30 встряхиваний. В результате, был выбран базовый зерновой состав бетона, в котором, в дальнейшем, варьировали тип и количество вяжущего, а также тип и наличие добавки-диспергатора.

В таблице 14 представлены рецептуры исследуемых бесцементных составов и составов-сравнения с указанием водо-твердого отношения.

Таблица 14 – Составы исследуемых бетонных смесей

Компонент	Содержание, % масс. в составах					
	1	2	3	4	5	6
Электрокорунд фракции:						
0–3 мм	65	65	65	65	65	65
<0,063 мм	24	20	25	25	25	25
РГ Nabalox NO 725-10	10	10	10	10	10	10
ВГЦ SRB-710	1	5	--	--	--	--
Лэйксил 30-А	--	--	4,3	8,1	8,1	7,3
Peramin AL 200	0,05	0,05	--	--	0,05	--
Peramin AL 300	0,05	0,05	--	--	0,05	--
Пирокатехин	--	--	--	--	--	0,01
Вода	4,5	4,7	2,7	--	--	--
Суммарное содержание воды затворения, %	4,5	4,7	5,7	5,7	5,7	5,1

Составы 1 и 2 представляют собой соответственно ультранизкоцементный и низкоцементный бетоны на высокоглиноземистом цементе и рассматриваются как базовые, для сравнения. В качестве диспергаторов в этих составах использовали поликарбоксилатные добавки Peramin AL-200 и AL-300. В результате применения этих добавок были получены саморастекающиеся смеси, расплыв конуса которых

еще до встряхивания составлял более 170 мм, а после 30 встряхиваний составил более 195 мм.

На составах 3 и 4 проводили подбор количества золя кремнезема необходимого для достижения консистенции бетона пригодной для работы. Однако, в силу того что связующее содержит в своем составе SiO_2 с размером частиц в несколько нм, то его присутствие может снижать температуру применения огнеупорного бетона в связи с ранним появлением жидкой фазы. В связи с этим количество связующего вводили в двух концентрациях. Вначале, подобрали оптимальную концентрацию связующего, которая составила 8,1 % масс. что соответствует введению примерно 2,4 % масс. SiO_2 (состав 4). А затем, снизили концентрацию связующего почти в 2 раза (около 1,2 % масс. SiO_2) добавив в раствор дистиллированной воды, так чтобы обеспечить тоже водо-твердое отношение. При этом было замечено, что бетонный раствор, затворенный только связующим, обладает большей вязкостью и меньшей подвижностью (расплыв конуса составил 125 мм вместо 140мм, в случае разбавления связующего водой).

Следует обратить внимание, что для бесцементных составов водо-твердое отношение бетонного раствора несколько выше по сравнению с цементными составами, что объясняется отсутствием в них диспергирующих добавок. В составе 5 была осуществлена попытка введения поликарбоксилатного диспергатора в бетон на коллоидном связующем с целью увеличения подвижности и снижения водо-твердого отношения. Однако, введение этой добавки не привело к ожидаемому эффекту, а наоборот привело к снижению подвижности смеси, увеличению вязкости системы и быстрому затвердеванию. В связи с этим, физико-механические характеристики данного состава не изучались.

Известно, что пирокатехин способен образовывать хелатные и комплексные соединения с кремнием и алюминием. В силу этого можно предположить о возможном его положительном влиянии на подвижность золя кремнезема. Для подтверждения предположения было проведено исследование влияния добавления пирокатехина на реологию и прочностные характеристики бесцементного бетона.

Для исследования был выбран состав аналогичный ультранизкоцементному

составу 1, в котором 1 % масс. высокоглиноземистого цемента заменили на 3,3 % масс. коллоидного связующего, что соответствует содержанию нанодисперсного SiO_2 в количестве примерно 1 % масс. Для достижения подвижности смеси пригодной для укладки с вибрацией совместно с кремнезолом вводили дистиллированную воду. Добавку пирокатехина, предварительно растворенную в золе, вводили в диапазоне (0,005–0,03) % масс. Результаты исследования влияния добавки пирокатехина на водо-твердое отношение и предел прочности при сжатии в исходном состоянии (через 24 часа после формования) и после сушки при 110 °С представлены на рисунках 8 и 9.

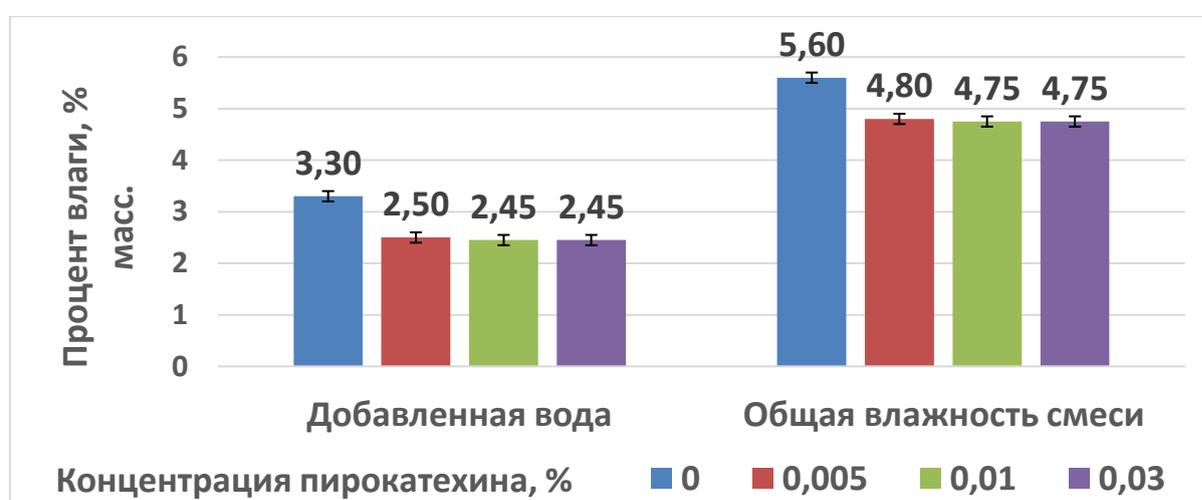


Рисунок 8 – Влияние добавки пирокатехина на водопотребность бетонного раствора при 3,3 % масс. коллоидного связующего



Рисунок 9 – Влияние добавки пирокатехина на предел прочности при сжатии образцов корундового бетона при 3,3 % масс. коллоидного связующего

Видно, что введение пирокатехина в качестве диспергатора уже в минимальной дозировке в 0,005 % масс. позволяет снизить общую влажность бетонной смеси при сохранении ее подвижности до 4,8 % масс. по сравнению с 5,6 % масс. для контрольного образца (рис.8). Дальнейшее увеличение концентрации пирокатехина до 0,03 % масс. не приводит к увеличению эффекта диспергирования (процент общей влажности бетонного раствора остается на том же уровне) и негативно сказывается на значении предела прочности при сжатии в исходном состоянии, а также несколько снижает прочность после сушки (рис.9).

Полученные экспериментальные данные показывают, что пирокатехин в концентрациях (0,005–0,01) % масс. проявляет себя в качестве эффективной диспергирующей добавки, придающей исследуемой смеси на кремнеземсодержащем связующем достаточную подвижность и удобоукладываемость. Введение пирокатехина приводит к незначительному росту предела прочности при сжатии как в исходном состоянии, так и после сушки до постоянной массы при 110 °С по сравнению с базовым составом. Таким образом, можно сделать предположение о том, что оптимальная дозировка пирокатехина в подобных составах находится в области около (0,005–0,01) % масс. Эффективность малых дозировок пирокатехина может свидетельствовать о ключевой роли сорбционных процессов с его участием на поверхности минеральных фаз.

Таким образом, для снижения общей влажности бетонного раствора в составе 6 в качестве добавки-диспергатора был введен пирокатехин в количестве 0,01 % масс. Применение 1,2-дигидроксибензола увеличило подвижность исследуемой системы и позволило снизить общее количество H_2O до 5,1 % масс.: расплыв конуса в 125 мм был достигнут при концентрации связующего 7,3 % масс.

3.3 Сравнительные испытания корундовых бетонов на разных видах связующего

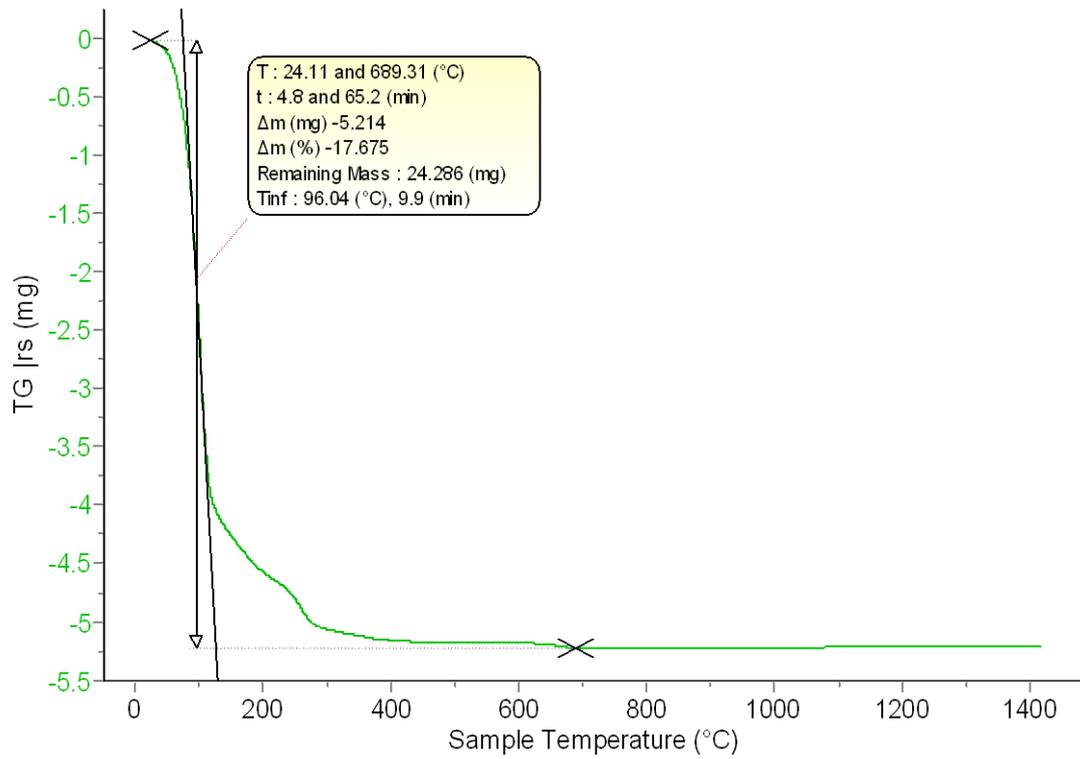
Следующим этапом сравнительного исследования ультранизкоцементного, низкоцементного и бесцементного корундового бетона на кремнеземсодержащем коллоидном связующем было изучение физико-механических и эксплуатационных

характеристик. Сравнительные испытания проводили по следующим показателям, полученным в интервале температур (20–1500) °С: средняя плотность, предел прочности при сжатии, изменение линейных размеров.

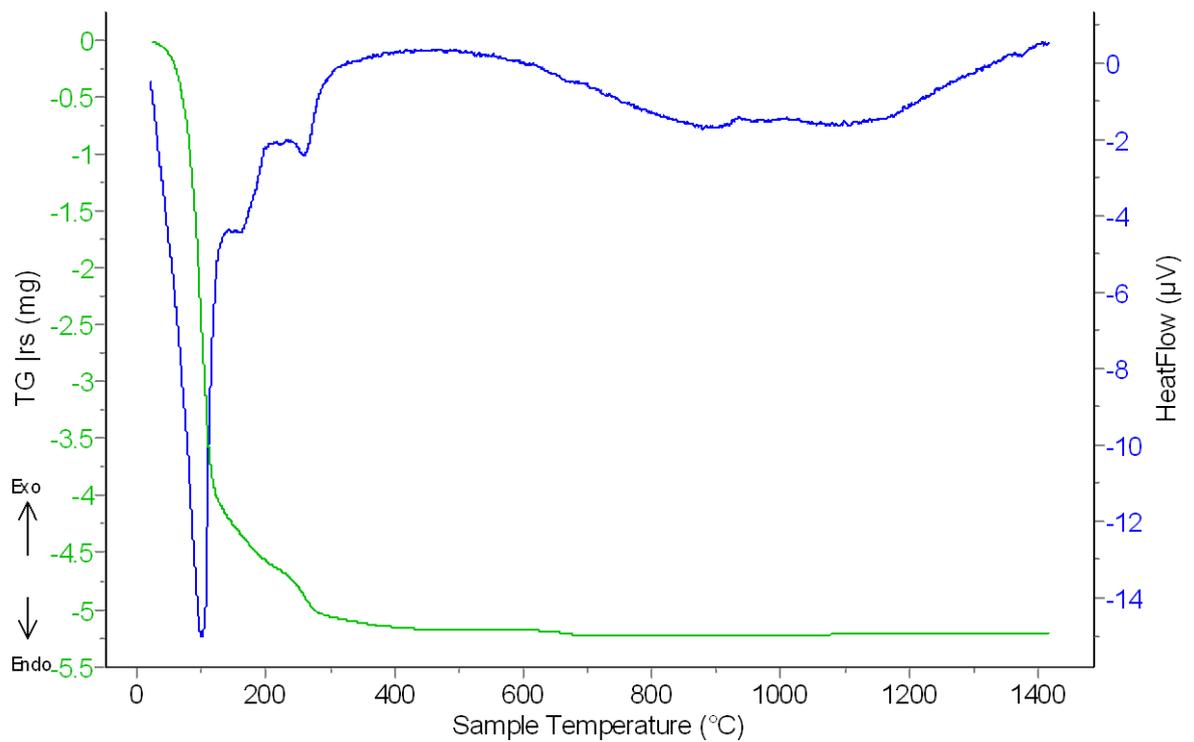
Определение средней плотности производилось по методике, аналогичной ГОСТ 12730.1–2020 «Бетоны. Методы определения плотности», пункт 7. Показатели средней плотности исследуемых образцов всех составов были очень близки и колебались от (3200–3300) кг/м³ в исходном состоянии до (3050–3150) кг/м³ после термообработки при повышенных температурах. Схожесть в показателях плотности указывает на достаточно плотную упаковку для всех исследуемых составов достигнутую в результате обеспечения оптимальной подвижности бетонного раствора в процессе формования.

Однако, следует заметить, что процесс потери влаги в бесцементных составах происходит при более низких температурах, что было замечено при анализе массы образцов после сушки и после обжига. Оказалось, что потеря массы образцов в интервале температур (110–800) °С составила (25–30) % масс. для низкоцементного и (7–12) % масс для ультранизкоцементного составов, в то время как для составов на коллоидном связующем потери массы в данном диапазоне температур не наблюдалось, и вся влага испарилась при сушке при 110 °С. Данный факт указывает на то, что в составах на коллоидном связующем вся вода легко испаряется при низких температурах и процесс сушки изделий из таких бетонов можно проводить значительно быстрее.

Данное предположение подтверждается результатами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализов (ДТА), которые были проведены с применением прибора для термических анализов SETSYS Evolution 16 в воздушной среде в диапазоне температур (20–1400) °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Испытание проводили для низкоцементного и бесцементного составов (составы 2, 4 табл.2). Для испытания использовали только матричную часть бетона, без крупных фракций. Результаты представлены на рисунках 10 и 11.

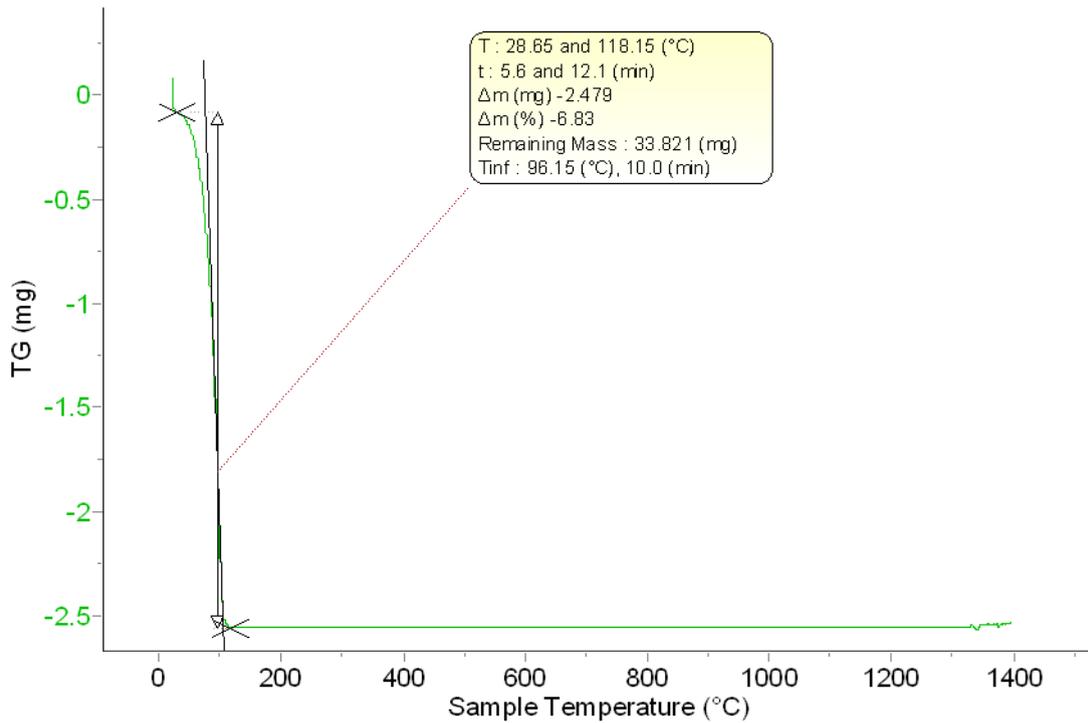


а) кривые ТГА

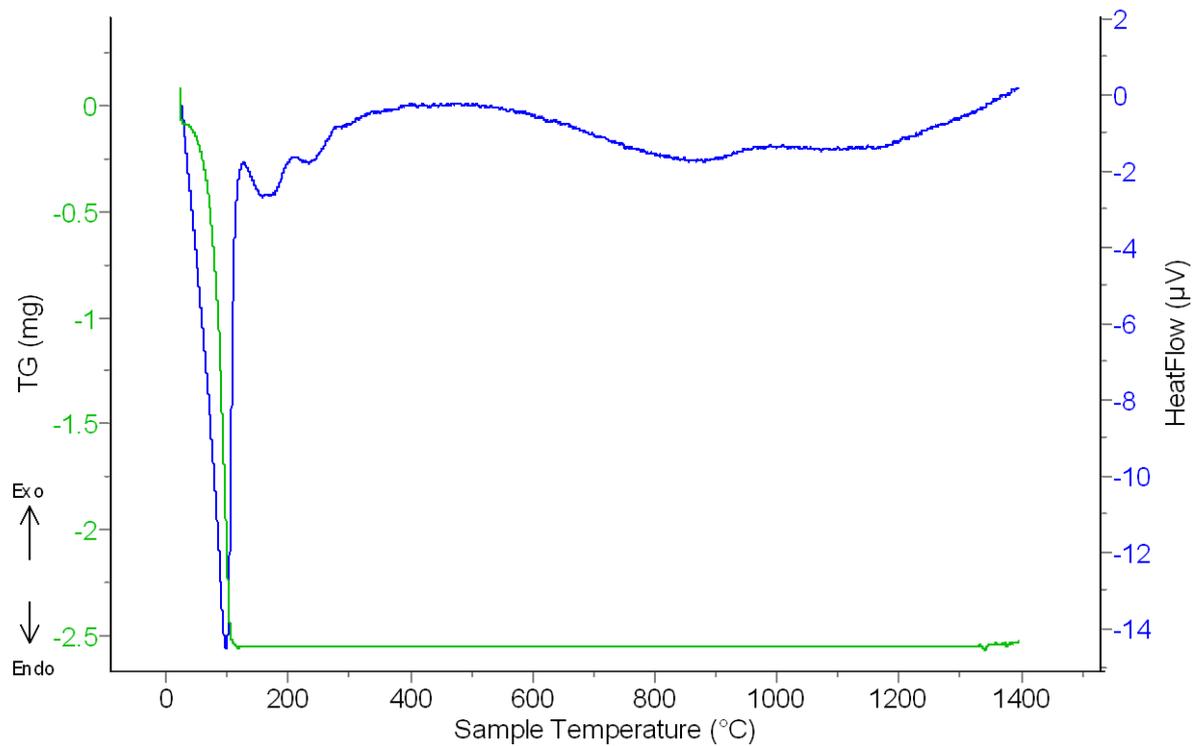


б) совмещенные кривые ТГА и ДТА

Рисунок 10 – ТГА и ДТА матричной части низкоцементного бетона



а) кривые ТГА



б) совмещенные кривые ТГА и ДТА

Рисунок 11 – ТГА и ДТА образца матричной части бесцементного бетона

Из рисунка 10а видно, что потеря массы для низкоцементного состава наблюдается вплоть до температуры (600–650) °С. При этом на графике ДТА (рис.10б) в области 100 °С наблюдается ярко выраженный эндотермический эффект, очевидно связанный с удалением физически адсорбированной воды в образце, а при дальнейшем нагревании в области 180 °С и 250 °С наблюдаются еще 2 эндотермических эффекта, очевидно связанных с началом удаления химически связанной воды вследствие разрушения гидратных форм. В случае бесцементного бетона потеря массы заканчивается уже при температуре порядка 100 °С (рис.11а), а наблюдаемые на кривой ДТА (рис.11б) эндотермические эффекты в области температур (200–300) °С имеют меньшую интенсивность.

Таким образом результаты ТГА и ДТА подтверждают предположение о более легком процессе удаления H_2O в составах на коллоидном связующем.

Следует отметить, что при дальнейшем нагревании на кривых ДТА в обоих образцах не наблюдается ярко выраженных эндотермических эффектов. При температуре 1400 °С и ниже не наблюдается эндотермических эффектов, которые можно было бы отнести к образованию новых фаз (например, образование муллита из SiO_2 из связующего и Al_2O_3 из реактивного глинозема).

При рассмотрении усадочных деформаций образцов определенных по методике ГОСТ 20910–2019 «Бетоны жаростойкие. Технические условия», приложение В, представленных на рисунке 12 видно, что для бесцементных бетонов (составы 3, 4, 6) наблюдается усадка, возрастающая с повышением температуры.

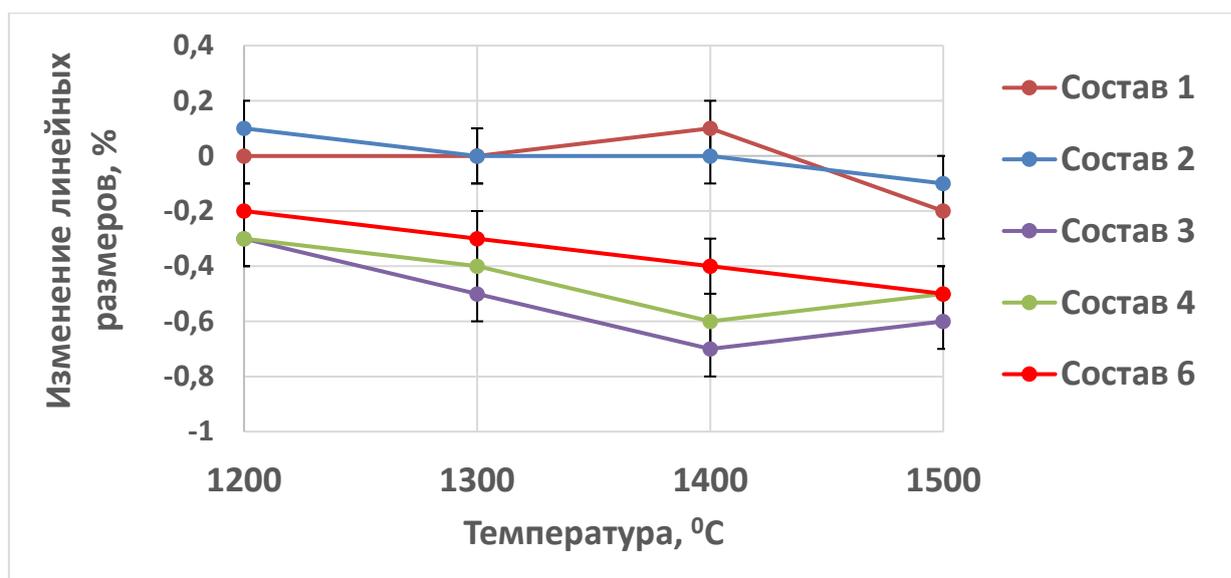


Рисунок 12 – Изменение линейных размеров образцов бетона в зависимости от температуры термообработки

При температуре 800 °C во всех образцах отсутствуют какие-либо значительные изменения в размерах и значения усадки колеблются в районе 0 %. Однако при повышении температуры до 1200 °C на составах с коллоидным связующим, в отличие от цементных составов, наблюдается усадка в (0,23–0,26) %, которая лишь увеличивается до значений (0,50–0,62) % при дальнейшем повышении температуры. При этом, после термообработки при высоких температурах наблюдается остеклование поверхности образцов. Этот факт указывает на то, что коллоидные частицы кремнезема при взаимодействии с тонкодисперсными компонентами бетона при данных температурах образуют жидкую фазу, и тем самым интенсифицируют процесс спекания. При необходимости, для повышения температуры спекания, в дальнейшем, в такие составы следует вводить минеральные добавки, препятствующие раннему образованию жидкой фазы (например, добавки оксида магния [7]).

Для выяснения природы появляющейся жидкой фазы на образцах бесцементного бетона провели рентгенофазовый анализ с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab 3. Исследование проводили на измельченных в корундовой ступке термообработанных при 1200 °C и 1400 °C образцах состава 4, который содержит максимальную концентрацию оксида кремния (около 2,4 %

масс.). На рентгенограммах (рисунок 13) присутствуют фазы корунда и следы нефелина, который мог образоваться при взаимодействии частиц золя кремнезема с примесными соединениями из тонкодисперсных компонентов бетона.

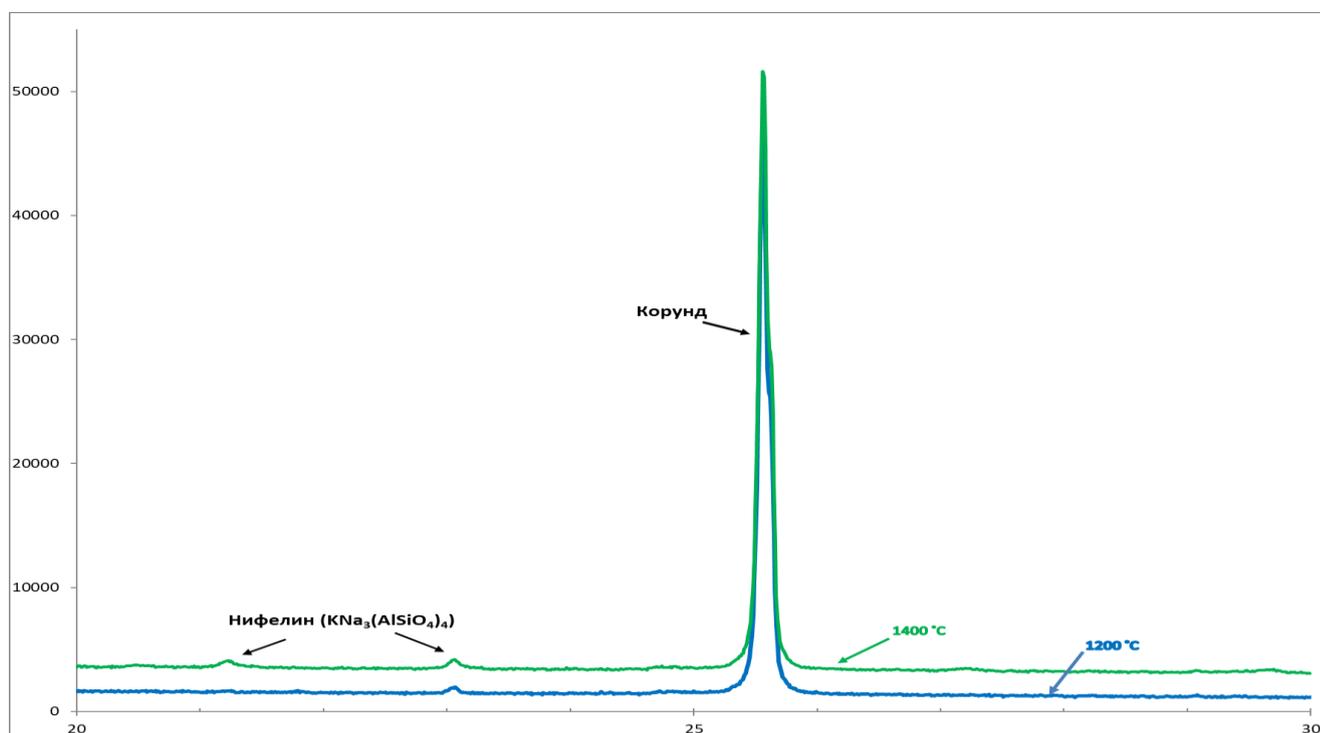


Рисунок 13 – Рентгенограммы образцов бесцементного корундового бетона после термообработки при (1200 и 1400) °С

Определение предела прочности при сжатии на образцах-призмах проводили по методике аналогичной ГОСТ 310.4–81 «Цементы. Метод определения предела прочности при изгибе и сжатии», пункт 2.2. Результаты испытаний в диапазоне температур (20–1500) °С представлены на рисунке 14. Испытание при 20 °С проводили через 24 часа после формования, сразу после снятия опалубки.

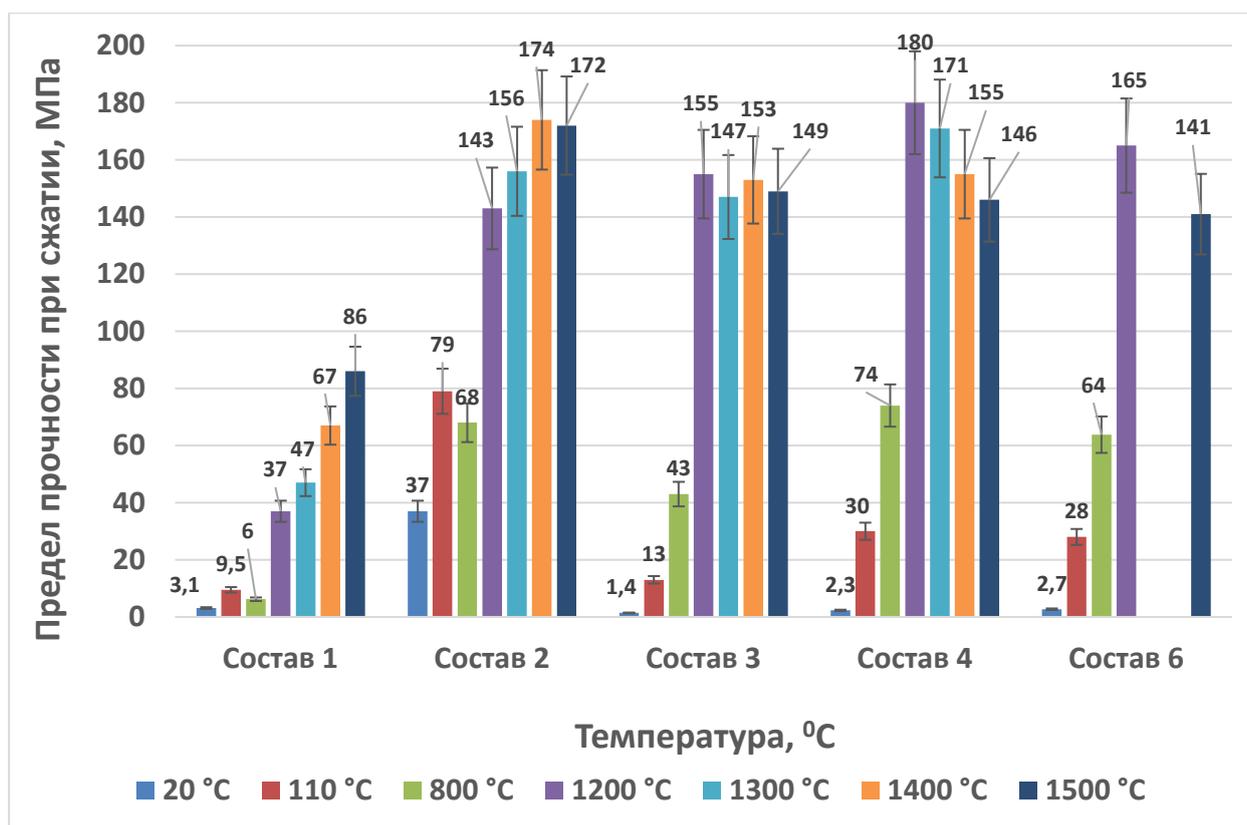


Рисунок 14 – Предел прочности при сжатии образцов бетонов разных составов после термообработки в широком диапазоне температур

Как и ожидалось, низкоцементный состав (состав 2) с 5 % масс. высокоглиноземистого цемента имеет наиболее высокое значение предела прочности при сжатии в исходном состоянии достигающее (30–40) МПа. Снижение содержания цемента до 1 % масс. (состав 1) приводит к резкому снижению значения исходного предела прочности при сжатии до 3,1 МПа, что считается вполне достаточным для снятия опалубки с изделий в производственных масштабах, однако требует аккуратного обращения при транспортировке. Следует заметить, что составы на коллоидном связующем показывают похожий порядок исходной прочности: 2,3 и 2,7 МПа для составов 4 и 6 соответственно. Примечательно то, что исходная прочность состава 6 с добавкой пирокатехина, хоть и незначительно, но превосходит показатели прочности других составов на коллоидном SiO_2 , что, вероятно, связано с пластифицирующим действием пирокатехина и, соответственно, с более плотной упаковкой частиц. Применение разбавленного кремнезоля (состав 3) ожидаемо привело к снижению исходной прочности с 2,3 МПа до 1,4 МПа.

Стоит также отметить, что в составы 3, 4, 6 бетонов не вводились компоненты, способные ускорить время гелеобразования коллоидного SiO_2 , поэтому низкий предел прочности при сжатии в исходном состоянии вероятно обусловлен его неполной коагуляцией, возникающей только за счет постепенного высыхания образцов в воздушно-сухих условиях. Вероятно, что введение добавок, ускоряющих процесс гелеобразования кремнезоля приведет к повышению исходной прочности.

После удаления свободной воды в процессе сушки образцов до постоянной массы значение предела прочности при сжатии для всех образцов ожидаемо увеличилось, причем наиболее значительно (почти в 10 раз) для образцов на коллоидном связующем. Предел прочности при сжатии для образцов на связующем на основе кремнезоля выше значения прочности полученного для ультранизкоцементного бетона, но в 2 раза ниже, по сравнению с низкоцементным. Вероятно, повышение прочности после сушки бесцементных составов обусловлено упрочнением образцов за счет полного высыхания геля коллоидного кремнезема.

При дальнейшей термообработке в интервале температур (800–1500) °C наблюдается нарастание предела прочности при сжатии для всех исследуемых составов. При этом для ультранизкоцементного (состав 1) и для низкоцементного бетонов (состав 2) наблюдается незначительное снижение прочности при температуре 800 °C (что может быть объяснено дефектами в образцах и погрешностью измерения прочности), однако при дальнейшем повышении температуры значения предела прочности при сжатии возрастают более чем в 2 раза в результате спекания образцов.

При обжиге бесцементных бетонов (составы 3, 4, 6) предел прочности при сжатии достигает максимальных значений при температуре 1200 °C, а при дальнейшем ее повышении наблюдается незначительный спад, что может быть связано с появлением жидкой фазы и усадкой образцов (появление усадочных трещин).

Стоит отметить, что предел прочности при сжатии всех составов на коллоидном SiO_2 после термообработки во всем исследуемом диапазоне

температур превосходит аналогичные показатели полученные для ультранизкоцементного бетона. Данный эффект, вероятно, можно объяснить наличием коллоидных частиц SiO_2 , интенсифицирующих процесс спекание бесцементных составов при более низких температурах термообработки.

В целом, при повышенных температурах (1200 °С и выше) бесцементный бетон не уступает по показателям прочности низкоцементному бетону и превышает в 2 раза показатели ультранизкоцементного бетона. Таким образом, можно говорить о потенциально высоких эксплуатационных характеристиках бесцементных бетонов со связующим на основе коллоидного SiO_2 .

Выводы по главе 3

1. Корундовые бетоны на коллоидном SiO_2 показывают достаточно высокие показатели предела прочности при сжатии в диапазоне температур от 20 °С до 1500 °С, сравнимые, при низких температурах, с показателями, полученными для ультранизкоцементных бетонов с содержанием 1 % масс. высокоглиноземистого цемента, а при повышенных температурах не уступающие показателям низкоцементных бетонов с 5 % масс. высокоглиноземистого цемента.

2. Исследуемые составы огнеупорных бетонов на электроплавленном корунде со связующим на основе золя кремнезема при температурах выше 1200 °С показывают значительные усадочные деформации, по сравнению с исследуемыми низкоцементными и ультранизкоцементными составами, которые увеличиваются с ростом температуры обжига до значений (0,5–0,6) %, а также приводят к появлению усадочных трещин.

3. Органические полимерные добавки (поликарбонатные эфиры) оказывают дестабилизирующее действие на бесцементные корундовые бетоны на основе коллоидного кремнезема.

4. Применение 1,2-дигидроксибензола в дозировках (0,005–0,030) % масс. оказывает выраженный диспергирующий эффект на бетоны на основе электрокорунда и коллоидного кремнезема. Этот факт позволяет рассматривать данное соединение в качестве добавки-диспергатора для бесцементных

корундовых бетонов со связующим на основе коллоидного кремнезема.

5. Исследования, направленные на поиск диспергирующих добавок для бесцементных бетонов на основе коллоидного SiO_2 являются перспективными.

6. Бесцементные составы на основе коллоидного кремнезема требуют дальнейшего изучения с целью оптимизации фазового состава бетона при повышенных температурах для минимизации усадочных эффектов.

7. Выпущена опытно-промышленная партия бесцементного бетона на основе коллоидного SiO_2 с корундовым наполнителем в количестве 1 т, проведены промышленные испытания (Приложение А).

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДИСПЕРГАТОРОВ НА СВОЙСТВА МУЛЛИТОКОРУНДОВОГО БЕТОНА НА КОЛЛОИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

Целью настоящей главы является исследование влияния добавок диспергаторов на реологические и эксплуатационные характеристики муллитокорундового бетона на основе кремнеземсодержащего связующего. Результаты данного раздела опубликованы в работах [99-101].

4.1 Исследование влияния микрокремнезема и добавок разных групп соединений на подвижность и время жизни бесцементного муллитокорундового бетонного раствора

Как известно, муллит, представитель группы силикатов состав которого может колебаться от $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ до $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [1], характеризуется важными свойствами для использования в огнеупорных системах, такими как высокая температура плавления, низкий температурный коэффициент линейного расширения, низкой теплопроводностью, высокой химической стойкостью, а также отличной термомеханической устойчивостью. По этой причине, при проектировании новых огнеупорных бетонов, для повышения эксплуатационных характеристик, стремятся к разработке составов, которые в процессе своей службы при повышенных температурах будут образовывать фазу муллита [1]. В связи с этим, при разработке состава муллитокорундового бетона на кремнеземсодержащем связующем выбор химической природы заполнителя, тонкомолотых добавок и связующего был связан с желанием получить как можно более однородный с точки зрения минералогии материал. В состав матричной композиции разрабатываемого бетона вводили активные добавки, способствующие муллитообразованию: микрокремнезем Microsilica 971U производства компании Elkem и реактивный глинозем Nabalox NO 725–10 производства компании Nabaltec.

Рецептуры базовых составов представлены в таблице 15. Состав 2 отличается от состава 1 тем, что часть тонкомолотого корунда была заменена

микрокремнеземом. Технические характеристики исходных материалов и добавок представлены в главе 2.

Таблица 15 – Рецептуры базовых составов муллитокорундового бетона

Компонент	Содержание, % масс. в составах	
	1	2
Муллит, фр. 0-3мм	65	65
Корунд, фр. 0-0,063мм	30	25
Реактивный глинозем	5	5
Микрокремнезем	-	5
Кремнезоль	8	8

На первом этапе работы было определено количество связующего для состава 1. Для этого, предварительно взвешенные с точностью до $\pm 0,1$ г компоненты перемешивались в сухом виде в лопастном смесителе в течение 1 минуты. Затем, в сухую смесь при постоянном перемешивании добавляли связующее. Перемешивание проводили в течение 2–3 минут. После чего проверяли подвижность смеси по методике аналогичной ГОСТ 310.4–81 «Цементы. Метод определения предела прочности при изгибе и сжатии», пункт 1.3. Количество связующего подбиралось так, чтобы обеспечить достаточную подвижность смеси для укладки бетона с применением вибрации (расплыв конуса не менее 120 мм) при минимальном количестве связующего.

Оптимальное количество связующего для состава 1 составило 8 % масс. Для определения влияния введения микрокремнезема и различных добавок на подвижность бесцементных муллитокорундовых растворов все дальнейшие исследования проводили при подобранной для состава 1 концентрации связующего. На исследуемых бетонных растворах определяли как исходную подвижность (сразу после приготовления раствора), так и исследовали ее изменение во времени. Для построения зависимости сохранения подвижности во времени определение подвижности проводили с интервалом в 20 минут вплоть до полной ее потери, что соответствует расплыву конуса равному 100 мм. Во избежание преждевременной потери подвижности вследствие подсыхания

поверхностного слоя бетонного раствора между испытаниями его накрывали влажной тканью.

На рисунке 15 представлены графики подвижности составов 1 и 2 в зависимости от времени. Введение микрокремнезема в состав бетона (состав 2) увеличило подвижность раствора со 120 мм (для состава 1) до 165 мм (на 37,5 %). Вероятно, данный эффект объясняется повышением дисперсности матричной составляющей бетона ввиду замены части тонкомолотого корунда (63 мкм) на микрокремнезем с размером частиц порядка 0,15 мкм.

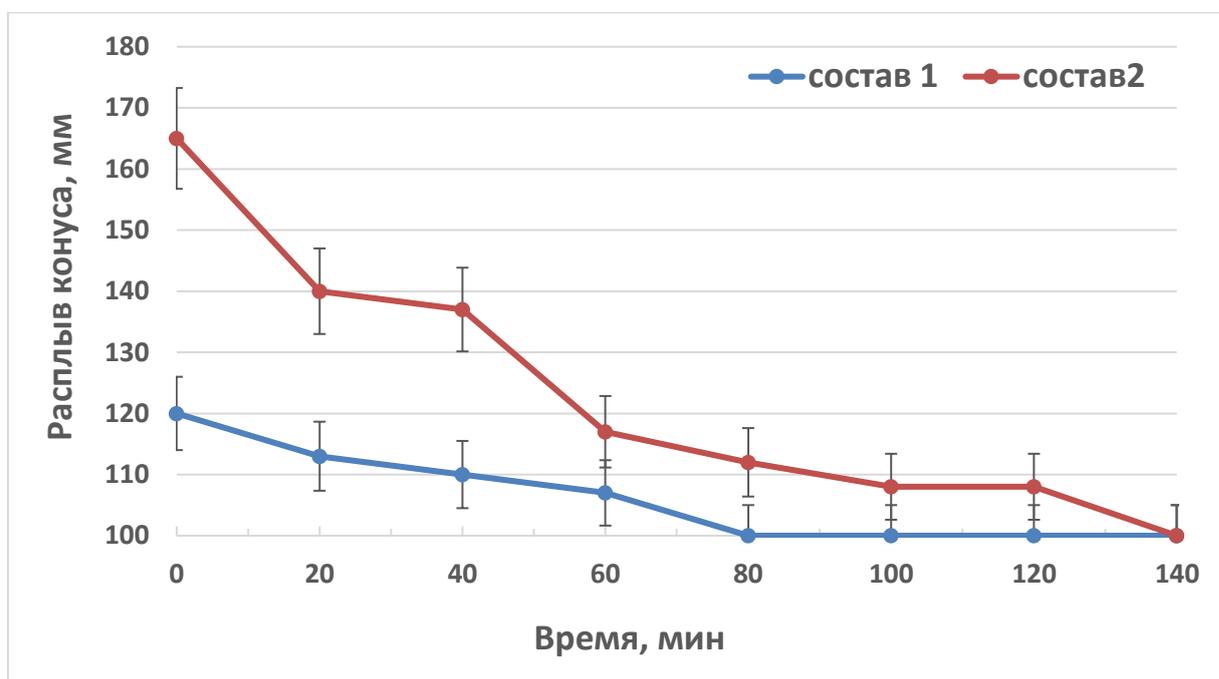


Рисунок 15 – Подвижность исследуемых составов в зависимости от времени, диаметр конуса – 100 мм

В связи с более высокой исходной подвижностью и более длительным (почти в 2 раза) временем жизни бетонного раствора более перспективным для внедрения представляется состав 2, поэтому, на следующем этапе исследования, изучалось влияние добавок разных групп соединений только на его реологию.

В качестве потенциальных диспергаторов были использованы:

- алифатические и ароматические гидроксикарбоновые кислоты и аминокислоты: лимонная, салициловая и аминокислотная;
- двухатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон;

- представители других групп соединений: сахароза, ванилин, уротропин.

В целях сравнения также исследовали влияние триполифосфата натрия и поликарбоксилатного эфира, которые традиционно применяются в жаростойких и огнеупорных бетонах в качестве диспергирующих добавок. Все исследуемые добавки вводились в составы в количестве (0–0,1) % масс.

Результаты определения исходной подвижности муллитокорундовой огнеупорной массы с представителями органических кислот различных типов представлены на рисунке 16. Видно, что из этих соединений только лимонная кислота демонстрирует пластифицирующий эффект, который практически не изменяется с увеличением ее дозировки. Между тем, салициловая кислота, относящаяся к ароматическому ряду, снижает подвижность огнеупорной массы, вплоть до полной потери подвижности при максимальной дозировке. В свою очередь, глицин (аминоуксусная кислота) практически не влияет на подвижности бетонного раствора сохраняя подвижность на уровне базового состава при всех исследуемых концентрациях.

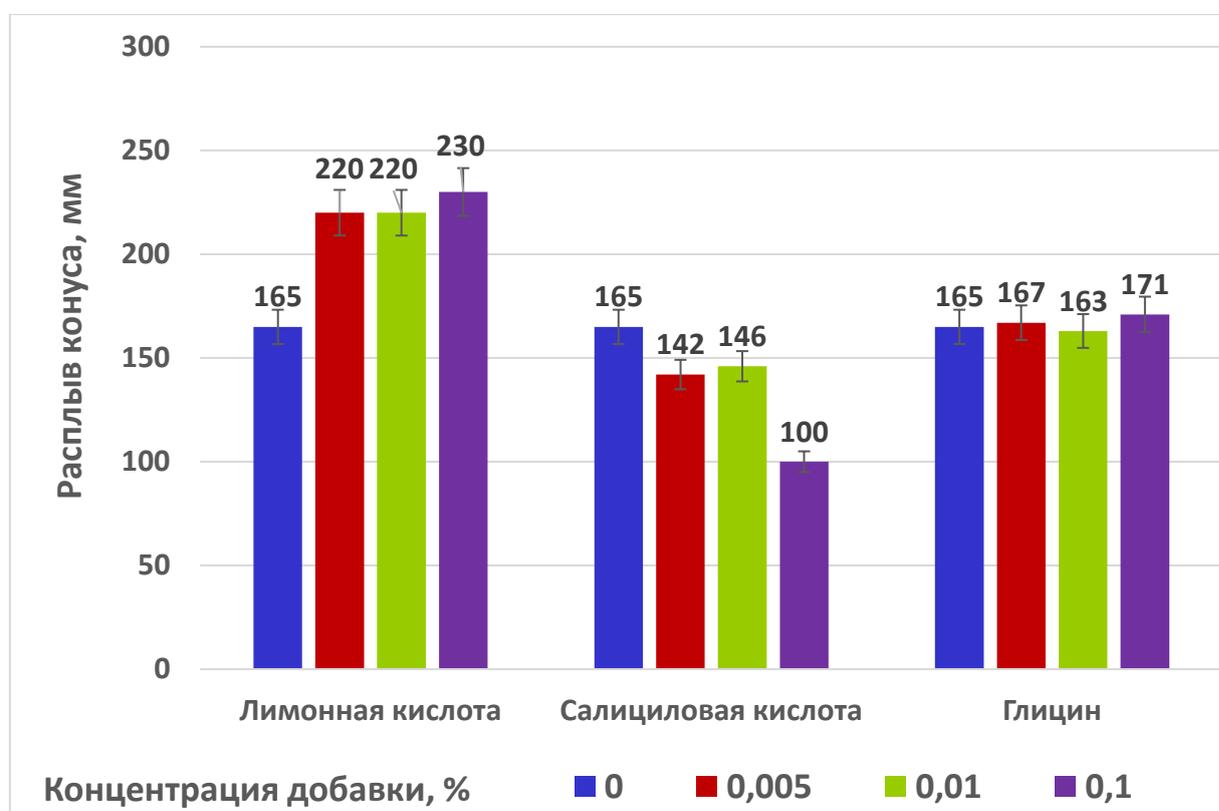


Рисунок 16 – Влияние органических кислот на подвижность огнеупорной массы, диаметр конуса – 100мм

На рисунке 17 представлены зависимости времени жизни раствора в зависимости от типа и количества введенной добавки. Примечательно, что только в случае добавления лимонной кислоты и то только в минимальных концентрациях время сохранения подвижности увеличивается или остается на том же уровне. Во всех остальных случаях введение добавок органических кислот приводит к преждевременному твердению бетонного раствора. Таким образом, салициловая кислота, глицин и лимонная кислота в максимальной концентрации не оказывают диспергирующего эффекта на исследуемую систему.

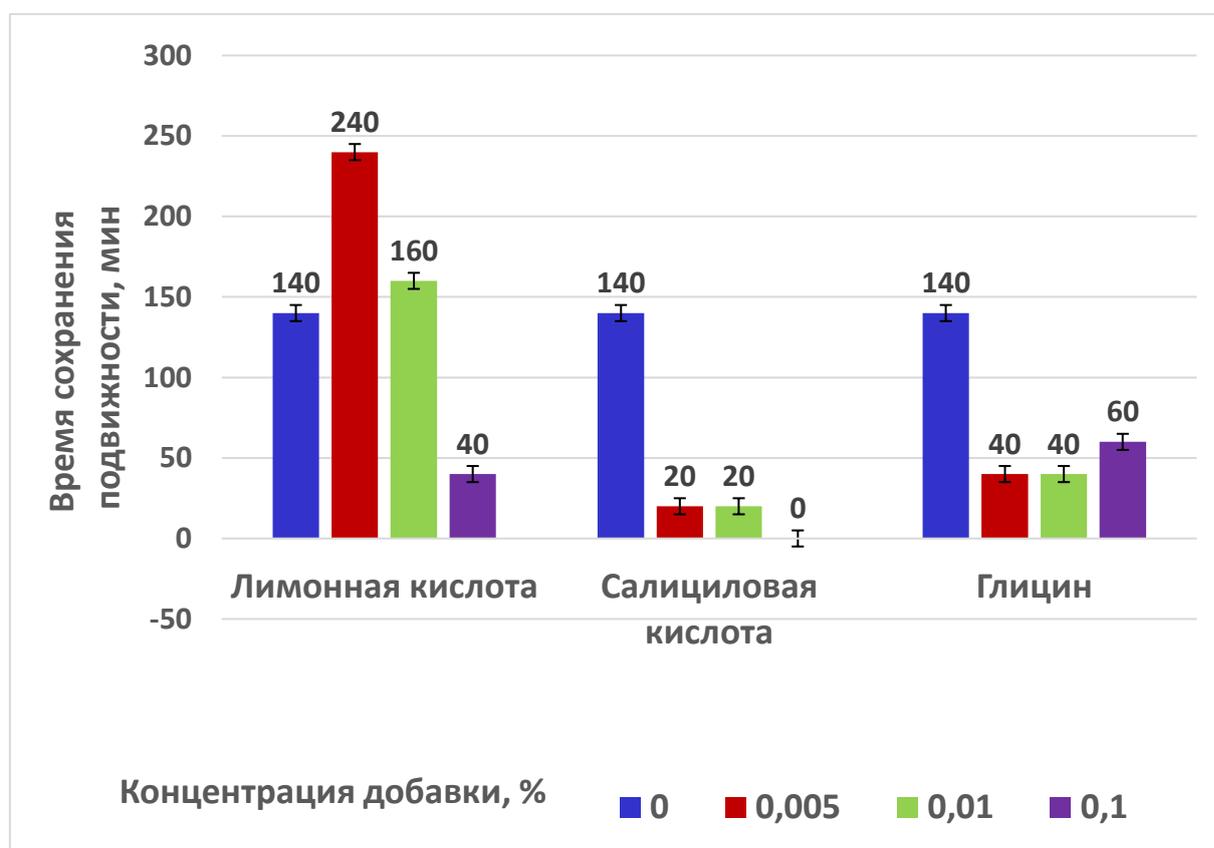


Рисунок 17 – Влияние органических кислот на время сохранения подвижность огнеупорной массы

При исследовании влияния трех изомеров двухатомных фенолов (рисунок 18) было обнаружено, что все они проявляют диспергирующее действие на исследуемую композицию, однако наилучшие показатели подвижности обеспечивает орто-изомер (1,2-дигидроксибензол, или пирокатехин), который, как известно, обладает способностью образовывать хелатные комплексы с различными катионами.

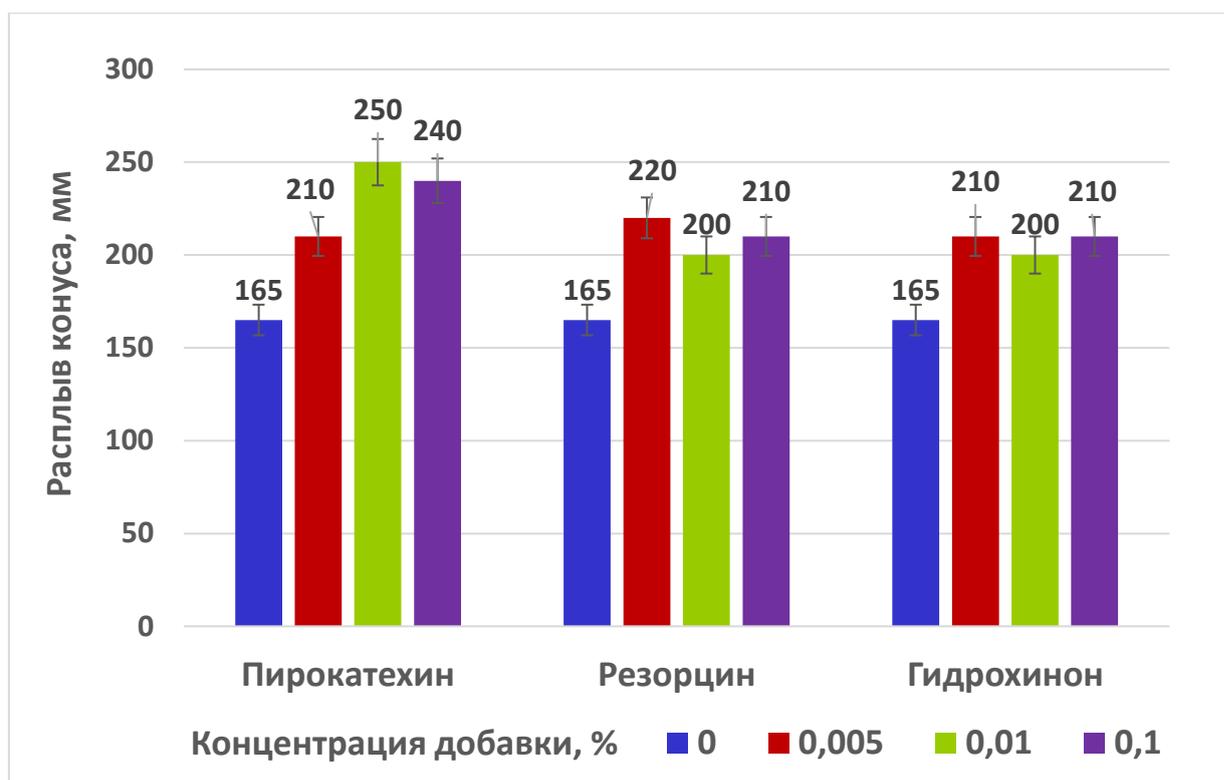


Рисунок 18 – Влияние двухатомных фенолов на подвижность огнеупорной массы, диаметр конуса – 100мм.

При рассмотрении влияния добавок двухатомных фенолов на время жизни бетонного раствора, представленного на рисунке 19 видно, что все три изомера ускоряют твердение.

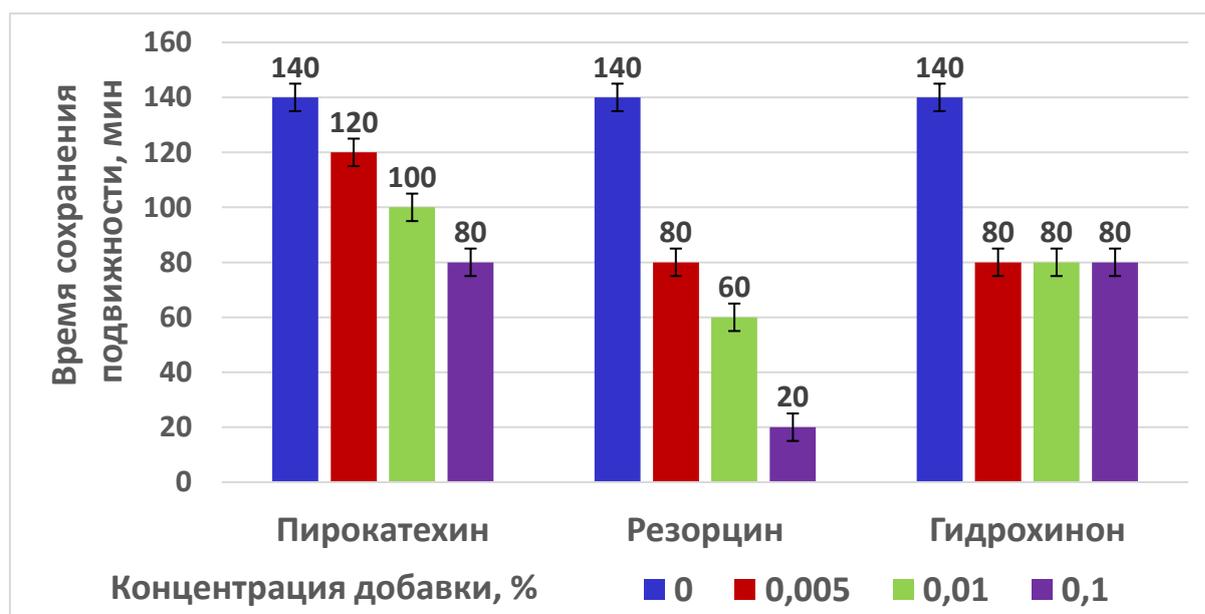


Рисунок 19 – Влияние двухатомных фенолов на время сохранения подвижности огнеупорной массы

Примечательно, что в случае пирокатехина наблюдается четкая корреляция между концентрацией добавки и временем жизни: каждое увеличение приводит к уменьшению времени жизни бетонного раствора на 20 минут. Данный факт позволит достаточно легко и предсказуемо регулировать время твердения бетонного раствора при сохранении его высокой начальной подвижности. При введении резорцина наблюдается очень быстрое уменьшение жизни раствора, нарастающее с ростом концентрации добавки. Так, при его максимальной дозировке, несмотря на хорошее диспергирование бетонного раствора, наблюдается почти мгновенное затвердевание смеси (около 20 минут), что может негативно сказываться на конечных свойствах бетона.

В случае введения гидрохинона время жизни бетонного раствора снижается по сравнению с базовым, но при всех концентрациях добавки остается неизменным. Этот эффект тоже можно рассматривать как положительный, так как снижается вероятность преждевременного затвердевания в случае нарушения дозировки добавки. Однако, в силу более высокой исходной подвижности пирокатехин оказывается лучшим диспергатором в данном ряду сравнения. Вероятно, такое поведение изомеров пирокатехина связано с различием в расположении гидроксильных групп. Гидроксильная группа является заместителем I-рода и увеличивает полярность связи O–H, приводя к увеличению положительного заряда на атоме водорода. Так как у пирокатехина гидроксильные группы находятся в орто-положении, диссоциация проходит легче, что увеличивает влияние электростерического эффекта.

Влияние традиционных для бетонов добавок-диспергаторов (триполифосфата натрия и поликарбоксилатного эфира промышленного производства), а также представителей других групп органических соединений (уротропина, сахарозы и ванилина) на подвижность и время жизни бетонного раствора на коллоидном связующем представлены на рисунках 20 и 21.

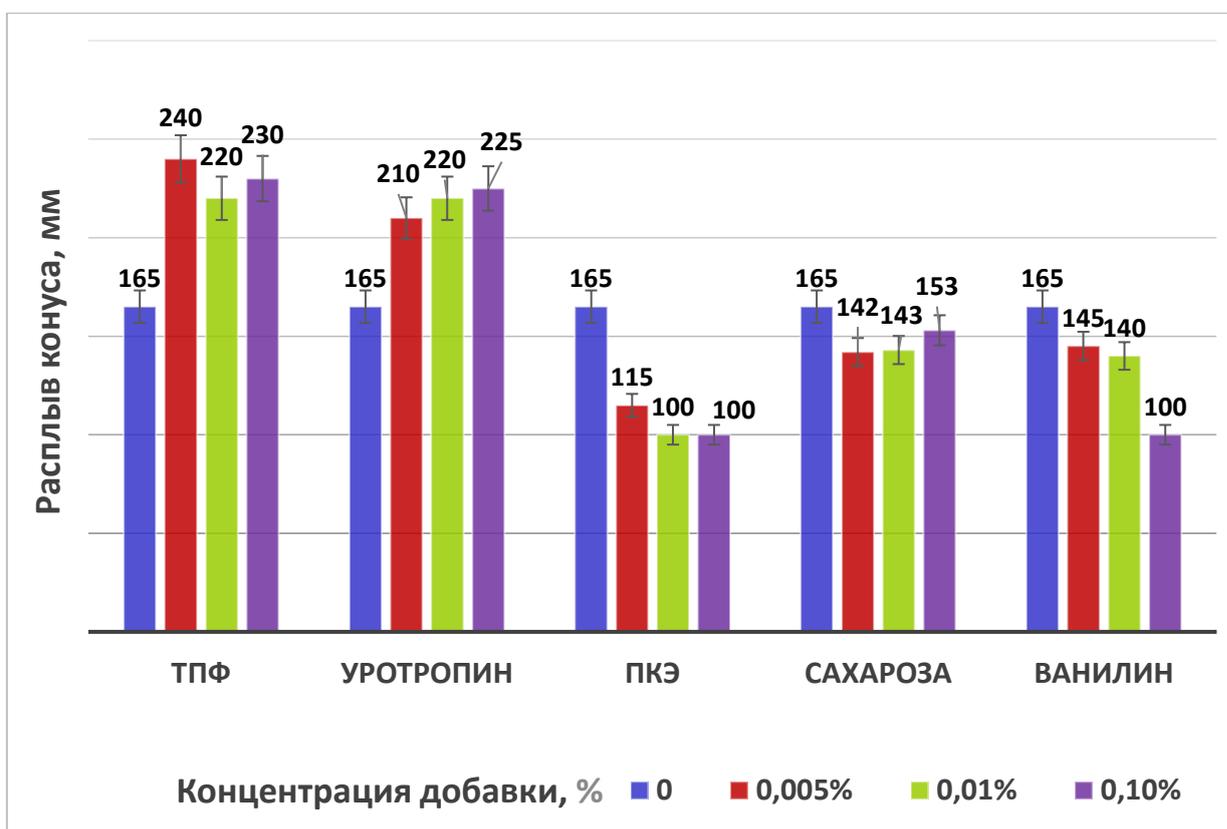


Рисунок 20 – Влияние триполифосфата натрия и органических соединений различных классов на подвижность огнеупорной массы, диаметр конуса – 100мм.

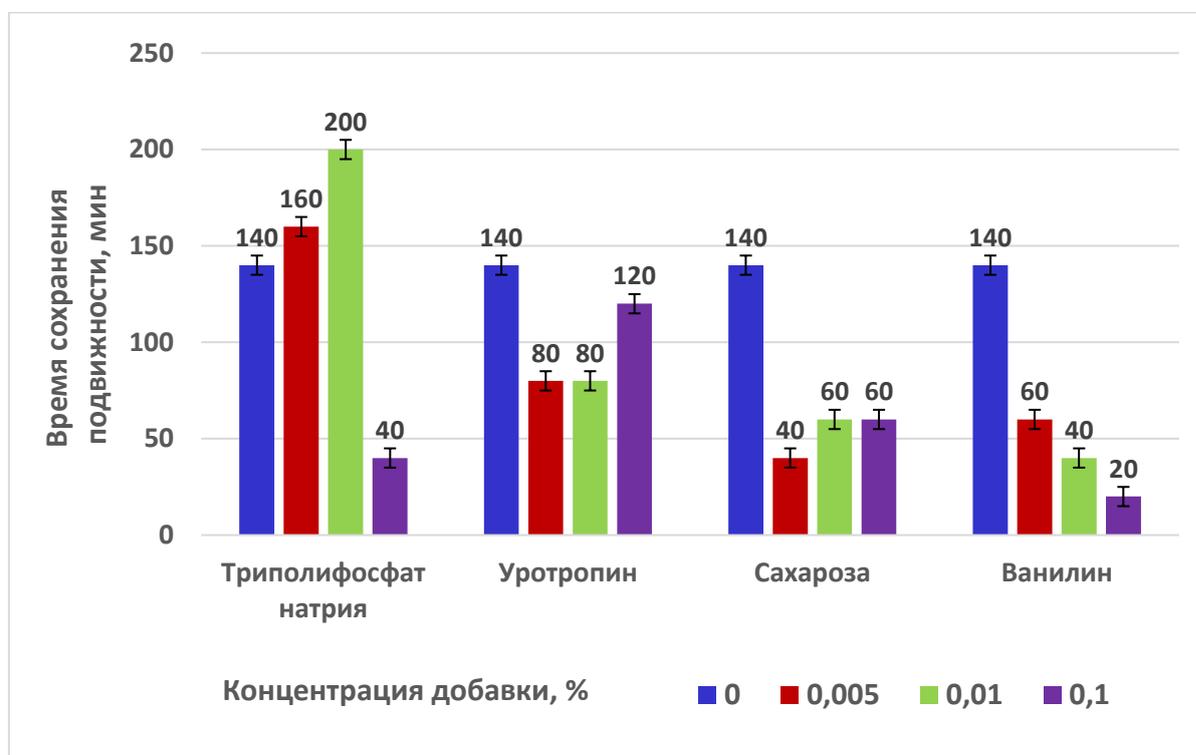


Рисунок 21 – Влияние триполифосфата натрия и органических соединений различных классов на время сохранения подвижности огнеупорной массы

Как видно из рисунка 20, диспергирующим действием на данную систему обладают триполифосфат натрия (традиционный диспергатор, применяемый в различных задачах, в том числе и в качестве диспергатора в огнеупорных бетонах на цементном связующем) и уротропин (азотсодержащий алифатический гетероцикл), однако в присутствии последнего время сохранения подвижности огнеупорной массы (рис.21) сократилось во всем диапазоне концентраций. Возможно, это обусловлено нестабильностью уротропина в щелочной среде.

Добавление поликарбоксилатного эфира, другого традиционного для цементных растворов и огнеупорных масс диспергатора, в данном случае не только не обеспечивает эффекта диспергирования, но напротив, приводит к уменьшению растекаемости (расплыв конуса 115 мм и менее) и мгновенной полной потере подвижности огнеупорной массы: затвердевание в течение 5 минут даже при минимальной концентрации добавки. Очевидно, что в присутствии карбоксилатных полимерных молекул в коллоидной системе имеет место процесс флокуляции заряженных частиц SiO_2 , заключающийся в агрегации частиц при участии полимерных добавок.

Применение других веществ (сахарозы и ванилина) также оказалось неэффективным: введение добавок привело к снижению подвижности системы и резкому сокращению времени жизни огнеупорной массы при всех исследуемых концентрациях.

На рисунке 22 наглядно представлена динамика потери подвижности во времени во всем диапазоне концентраций для наиболее эффективных представителей из рассмотренных групп соединений, а именно: триполифосфата натрия, лимонной кислоты и пирокатехина.

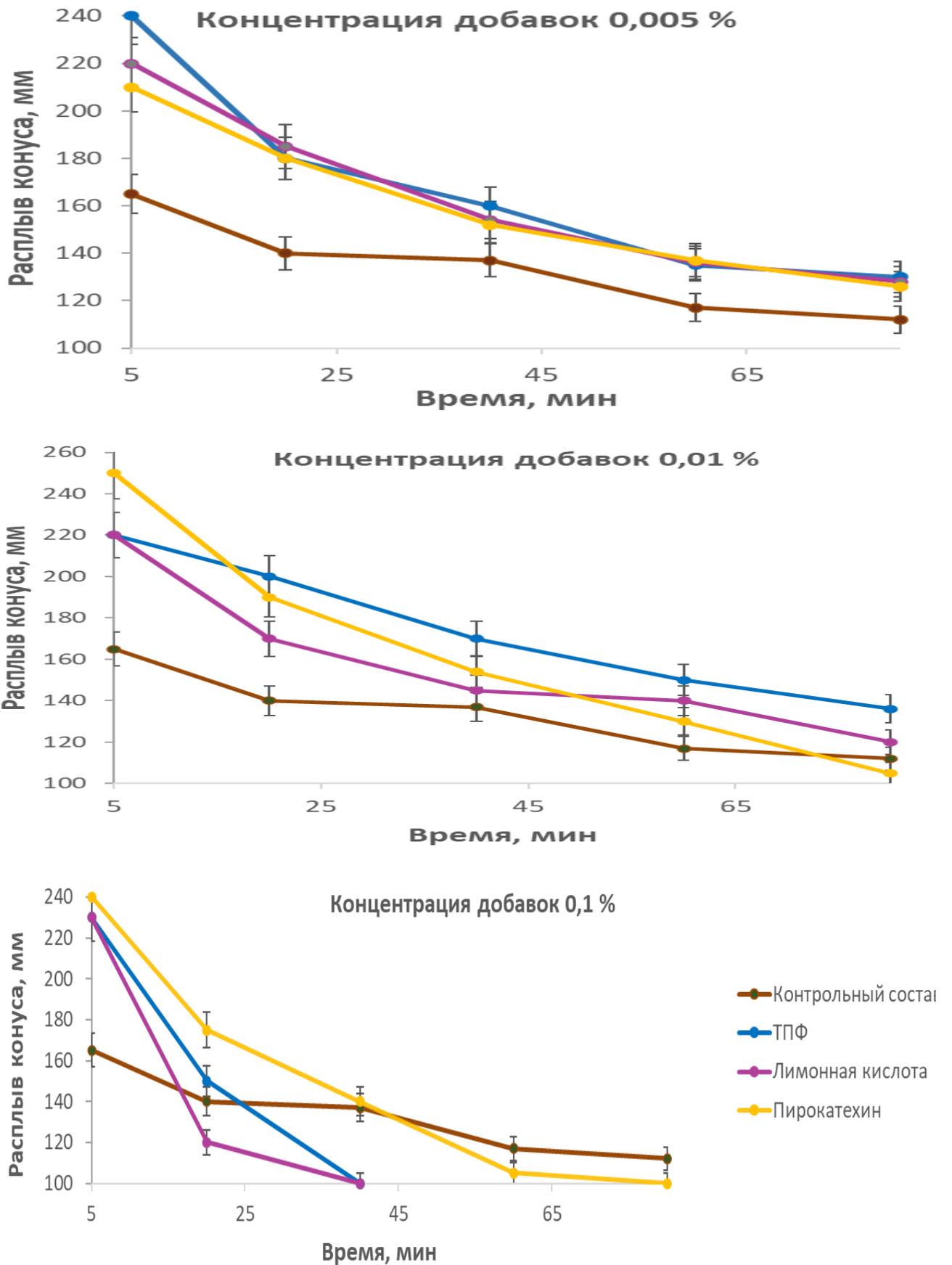


Рисунок 22 – Динамика потери подвижности во времени бетонного состава 2 в зависимости от концентрации добавки

Видно, что при минимальной концентрации добавки (0,005 % масс.) темпы изменения подвижности и время ее сохранения примерно одинаковы для всех рассматриваемых соединений. При увеличении дозировки до 0,01 % масс. все исследуемые добавки также эффективно диспергируют огнеупорную массу. При этом, максимальную исходную подвижность бетонного раствора обеспечивает пирокатехин, лишь немного уступая триполифосфату натрия по обеспечению сохранения подвижности во времени. Однако при максимальной дозировке добавок (0,1 % масс.) картина сильно меняется: триполифосфат натрия и лимонная кислота вызывают довольно быстрое сокращение времени нахождения композиции в состоянии подвижности (до 40 мин). Можно утверждать, что добавки триполифосфата натрия и лимонной кислоты в исследуемых составах участвуют в двух взаимно конкурирующих процессах: препятствие агрегации высокодисперсных частиц матричной части бетонной композиции и дестабилизация частиц коллоидного связующего. Второй эффект становится преобладающим при высоких дозировках добавки.

По-видимому, при повышении концентрации до 0,1 % масс. триполифосфат натрия начинает оказывать дестабилизирующее действие на заряженные коллоидные частицы, несмотря на то, что показатель pH водных растворов триполифосфата натрия приблизительно равен (9-10), и близок pH коллоидной дисперсии SiO_2 . Так как триполифосфат натрия представляет собой диссоциирующую в воде соль, его дестабилизирующее действие можно объяснить, используя имеющиеся в коллоидной химии представления о действии электролитов на ДЭС, окружающий частицы. В частности – изменение параметров ДЭС под воздействием электролитов дестабилизирует частицы и приводит к их коагуляции. Следует также заметить, что влияние триполифосфата натрия на подвижность исследуемых составов, в отличие от пирокатехина, оказалось очень чувствительно к чистоте тонкодисперсных компонентов (по щелочным оксидам) – уменьшается подвижность и сокращается время жизни.

Дестабилизирующее действие добавки лимонной кислоты в максимальной концентрации на состав 2 можно объяснить несовместимостью показателей pH ее

растворов и pH связующего. Величина константы кислотной диссоциации (pK_a) трехосновной лимонной кислоты находится в пределах (3,5–5,8), а pH её водных растворов находятся в области (2–3). На суспензии содержащие водную дисперсию SiO_2 , с показателем pH в диапазоне (8,6–10), лимонная кислота в высокой концентрации (0,1 % масс.) оказывает дестабилизирующий эффект, приводя к быстрой потере подвижности.

Эффективность пирокатехина в качестве диспергатора сохраняется во всем диапазоне исследуемых концентраций, лишь незначительно сокращая время жизни бетонного раствора при максимальной дозировке. Таким образом, действие пирокатехина оказывается наиболее устойчивым при варьировании его дозировки в широких пределах. Водные растворы пирокатехина, имеющие практически нейтральный показатель pH, неспособны дестабилизировать коллоидную систему, стабилизированную в щелочной области pH-значений. При объяснении эффективности пирокатехина в качестве диспергатора можно учитывать и то, что пирокатехин проявляет свойства слабой кислоты, поэтому его водные растворы обладают практически нейтральным показателем pH и не способны оказывать дестабилизирующее влияние на коллоидную систему, стабилизированную в щелочной области pH-значений. Особо следует заметить, что константа его кислотности составляет 9,5 и сопоставима с показателем pH коллоидных дисперсий SiO_2 . Из литературных источников известно, что максимальная адсорбция добавки достигается, когда показатель pH суспензии и константа кислотной диссоциации добавки оказываются сопоставимы.

Таким образом, при анализе полученных данных можно сделать вывод, что наибольший эффект диспергирования для муллитокорундового бетона со связующим на основе коллоидного кремнезема наблюдается при совместном введении в его состав микрокремнезема и пластифицирующих добавок, таких как триполифосфат натрия, лимонная кислота и особенно пирокатехина.

4.2 Исследование свойств бесцементного муллитокорундового бетона, модифицированного пластифицирующими добавками

Для изготовления образцов бесцементного муллитокорундового бетона (составы 1 и 2 с добавками и без) предварительно взвешенные с точностью до 0,1 г компоненты бетона помещали в лопастной смеситель и перемешивали в сухом состоянии в течение 1 минуты. Затем, при постоянном перемешивании, постепенно вводили связующее в количестве 8 % масс. Общее время перемешивания составляло 2 минуты. Готовым бетонным раствором, в несколько приемов, заполняли предварительно смазанную машинным маслом металлическую разъемную форму 3-ФК-70 с размерами секций (70,7×70,7×70,7) мм при постоянном приложении вибрации. В течение последующих 24 часов, до момента снятия опалубки, формы с образцами хранили при температуре (20±5) °С и относительной влажности (50–60) %. Исследование свойств бетона проводили в диапазоне температур (20–1500) °С. Сушка образцов проводилась в сушильном шкафу с принудительной вентиляцией при температуре (105±5) °С до достижения постоянной массы. Термообработку при температурах (800–1500) °С проводили в электропечи СНОЛ 12/16 с хромитлантановыми нагревательными элементами в воздушной атмосфере по следующему режиму: подъем температуры со скоростью (3–5) °С/мин с последующей выдержкой 4 часа при конечной температуре. Охлаждение печи до комнатной температуры проводили естественным образом, без регулировки скорости.

Определение предела прочности при сжатии проводили по методике аналогичной ГОСТ 4071.1–2021 «Изделия огнеупорные с общей пористостью менее 45%. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре». Определение средней плотности образцов бетона проводили по ГОСТ 12730.1–2020 «Бетоны. Методы определения плотности», пункт 7.

На начальном этапе были проведены сравнительные испытания для составов 1 и 2 без добавок. Как видно из рисунка 23 значения предела прочности при сжатии для состава 2 при температурах 20 °С и 110 °С почти в два раза превышают показатели состава 1, при сравнимых показателях плотности (2560–2570 кг/м³). При

температуре 800 °С различия незначительные. Вероятно, что при низких температурах большее влияние на прочность оказывает сбалансированность состава бетона и плотность укладки. Также, было замечено, что при увеличении времени твердения при 20 °С наблюдалось увеличение исходной прочности бетона. Так, для состава 1 увеличение продолжительности твердения до 3 суток приводит к росту прочности от 2 МПа до 5 МПа, а для состава 2 от 6 МПа до 9 МПа. Выравнивание значения предела прочности при сжатии после термообработки при 800 °С вероятно связано с началом образования керамической связки в системе (начало спекание за счет образования жидкой фазы вследствие наличия примесных легкоплавких оксидов в исходных компонентах шихты).

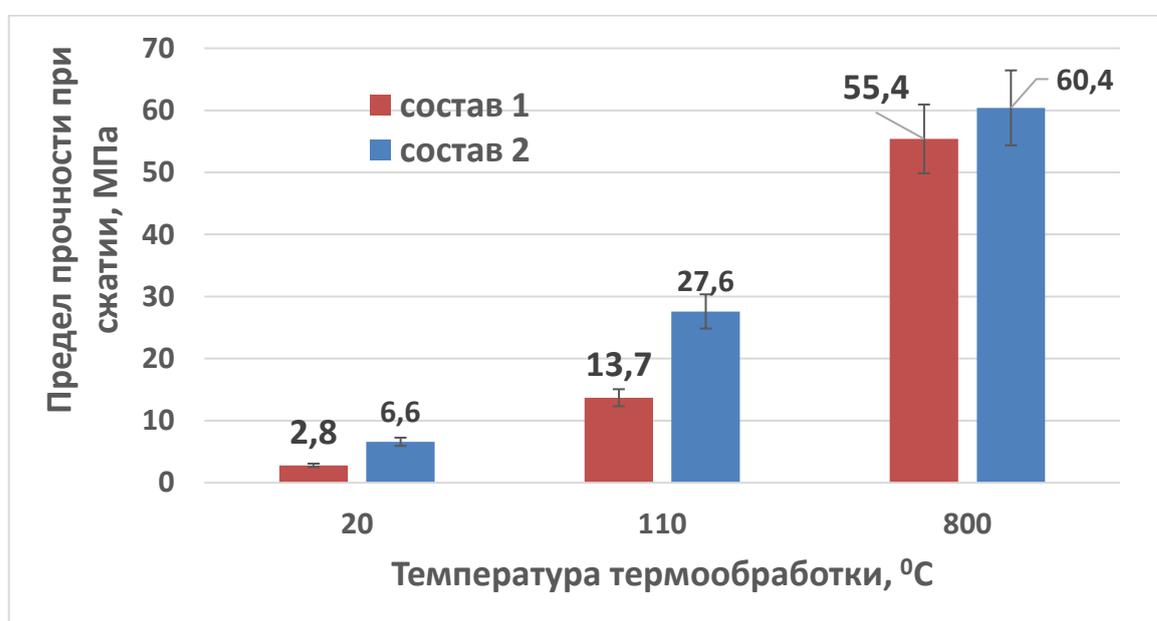
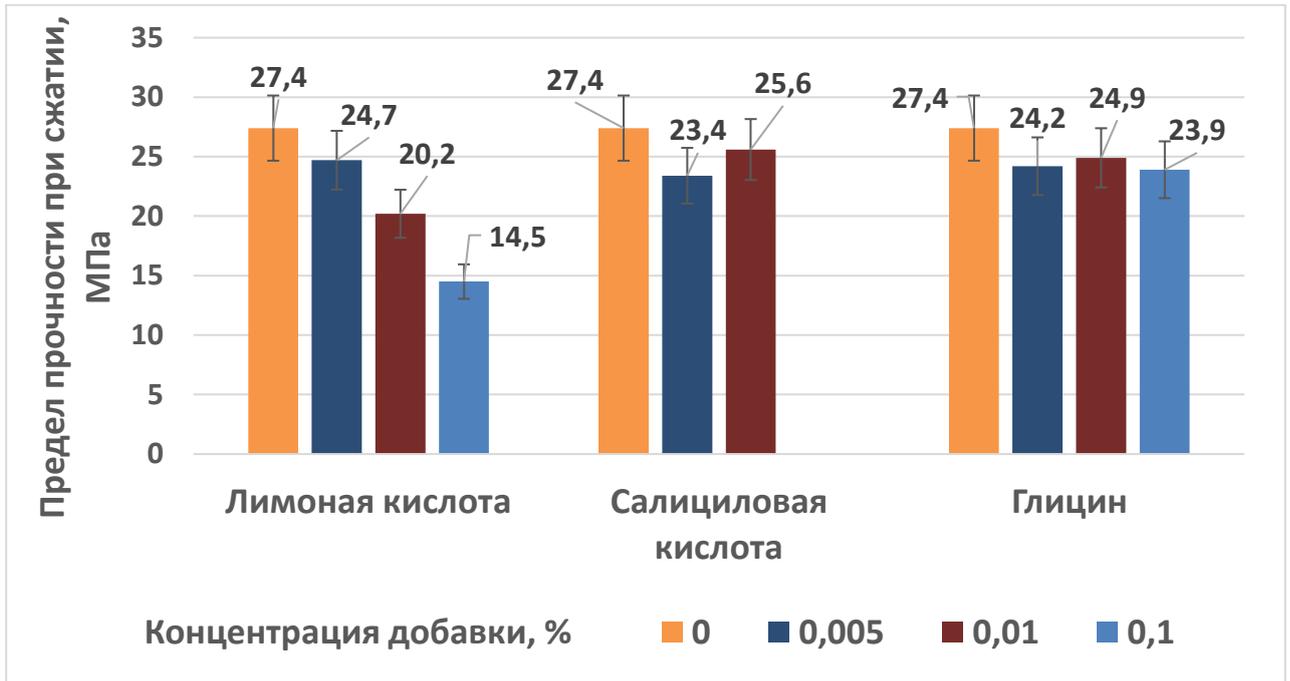


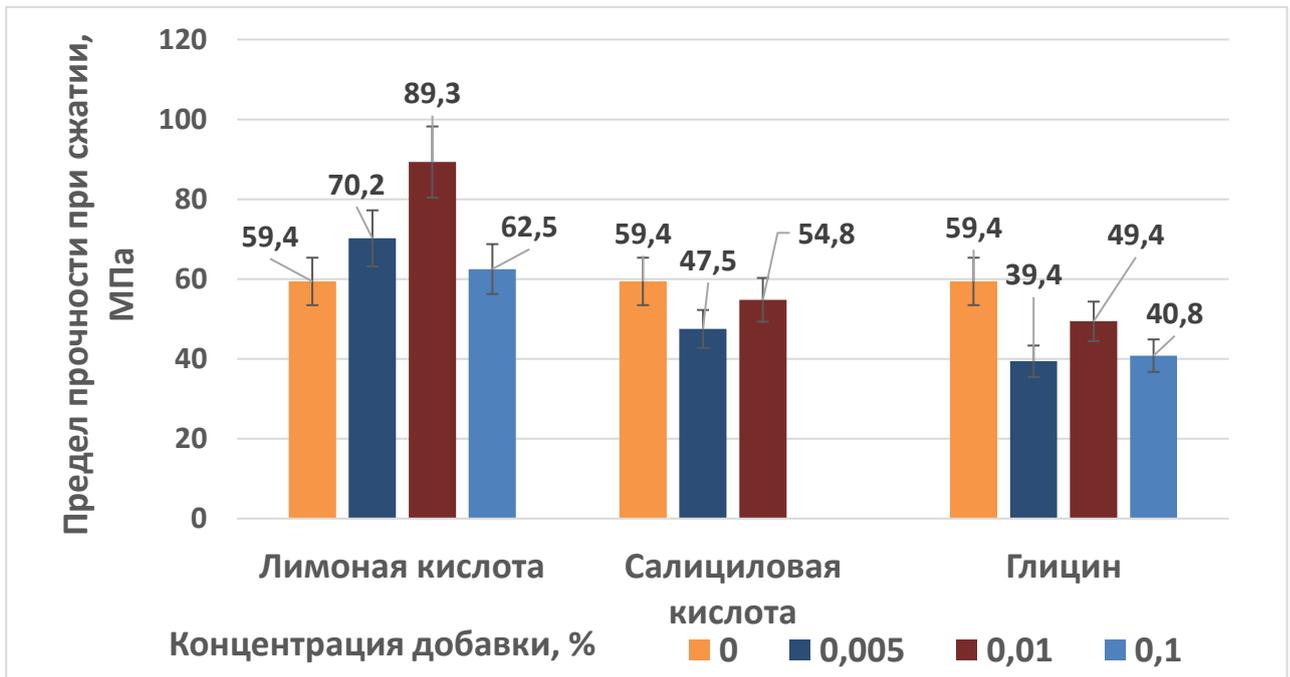
Рисунок 23 – Предел прочности при сжатии в зависимости от температуры термообработки для составов 1 и 2 без добавок-диспергаторов

Таким образом, вследствие более высоких показателей прочности при низких температурах, более перспективным составом для внедрения является состав 2. В связи с этим, влияние введения добавок-диспергаторов на физико-механические характеристики бетона исследовали только для этого состава. Было обнаружено, что введение добавок практически не влияет на исходную прочность образцов и колеблется в пределах (5-7) МПа, что подтверждает предположение о преобладающем влиянии сбалансированности состава бетона и плотности укладки при низких температурах. На рисунках 24–26 представлены значения предела

прочности при сжатии бетонных образцов в зависимости от концентрации добавки после термообработки при исследуемых температурах.

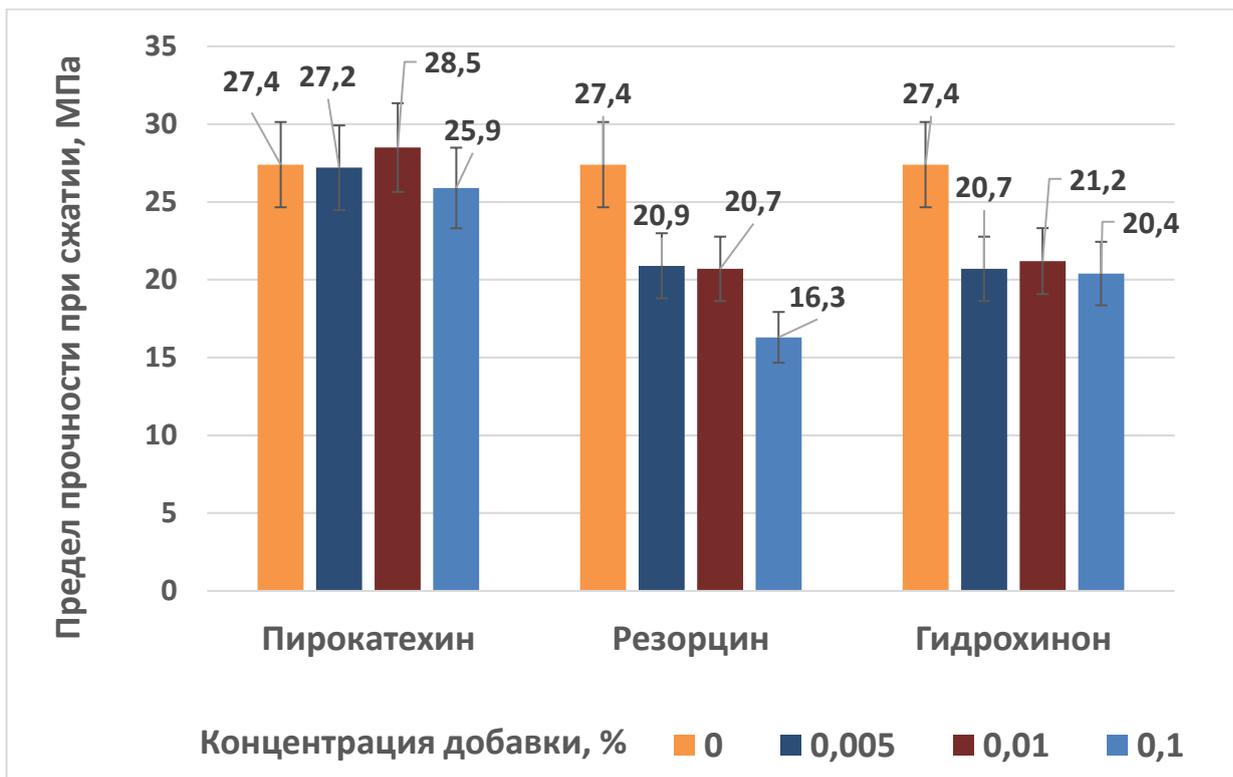


а) термообработка при 110 °С

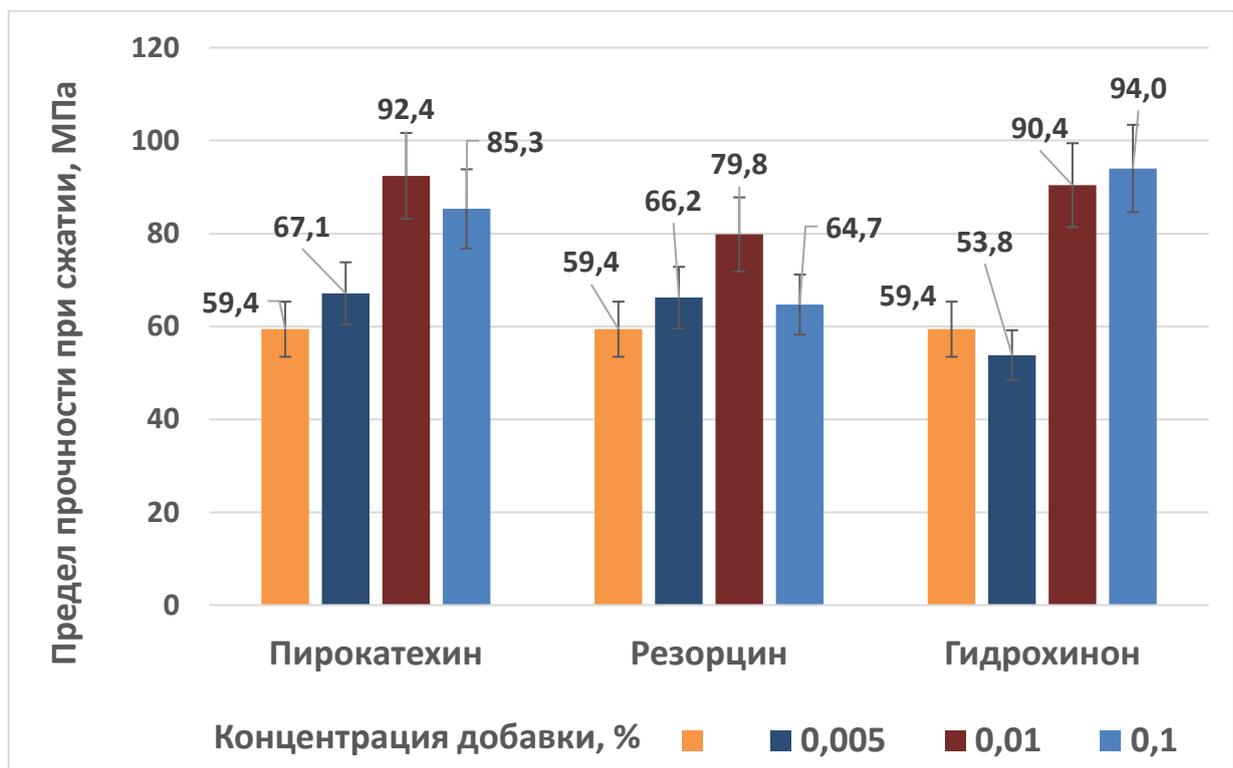


б) термообработка при 800 °С

Рисунок 24 – Предел прочности при сжатии образцов бетона состава 2 с добавками органических кислот разного типа

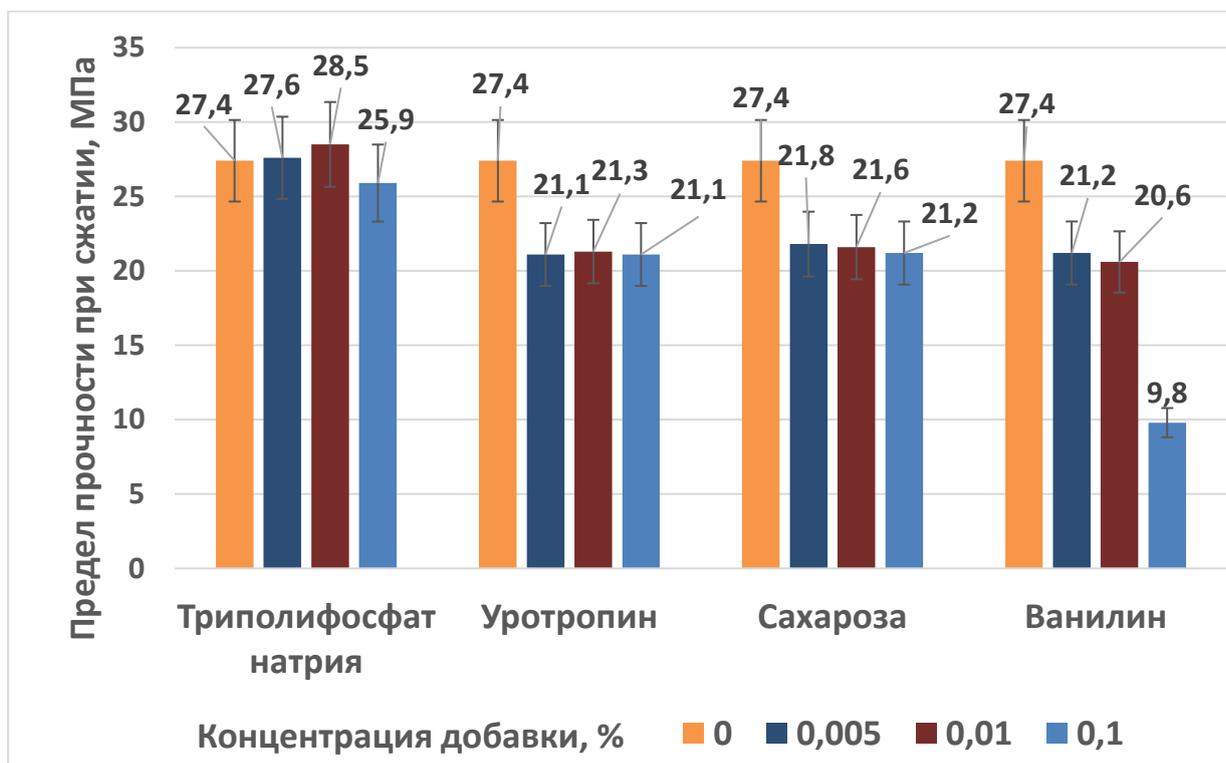


а) термообработка при 110 °С

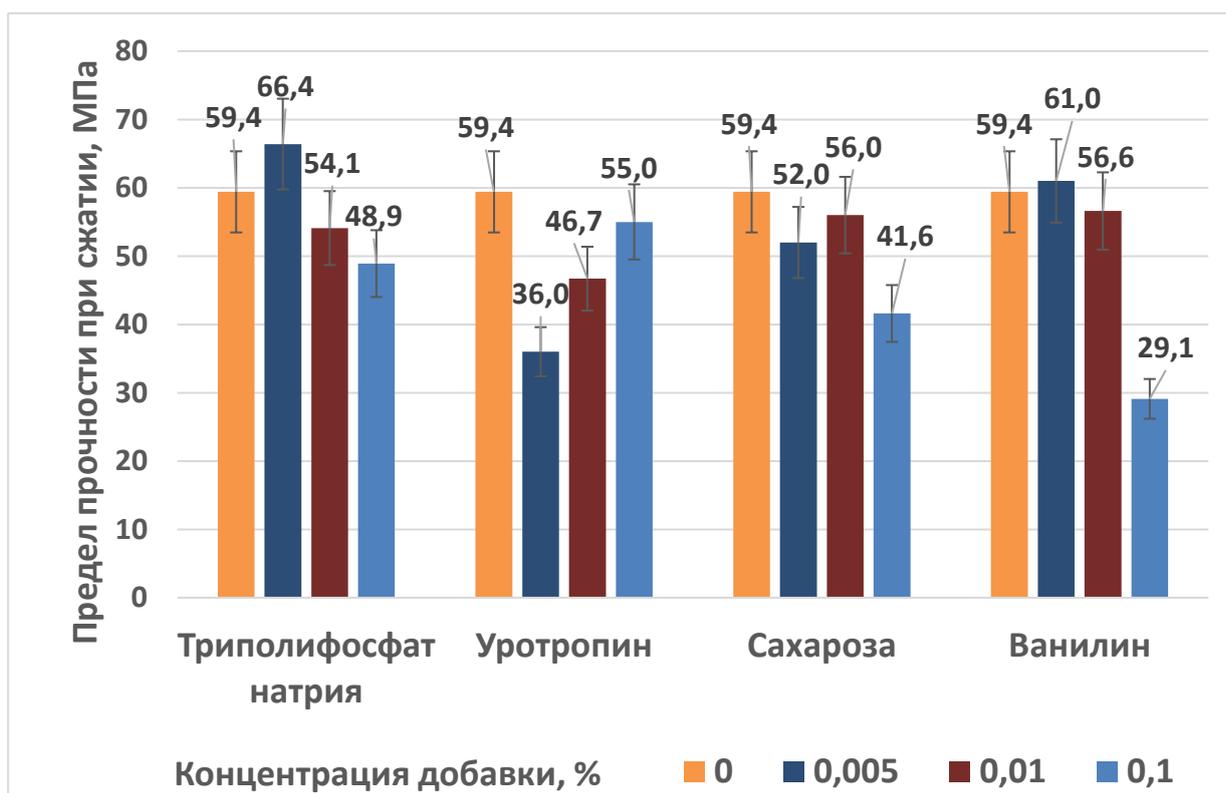


б) термообработка при 800 °С

Рисунок 25 – Предел прочности при сжатии образцов бетона состава 2 с добавками двухатомных фенолов



а) термообработка при 110 °С



б) термообработка при 800 °С

Рисунок 26 – Предел прочности при сжатии образцов бетона состава 2 с добавками триполифосфата натрия и органических соединений различных классов

Из полученных данных видно, что введение добавок всех типов либо

обеспечивают показатели прочности после сушки (110 °С) примерно на том же уровне, либо снижают. Снижение прочности наблюдается у быстросхватывающихся составов (с лимонной кислотой (рис.24а), резорцином (рис.25а) и ванилином (рис.26а) в максимальных концентрациях). При слишком быстром схватывании (около 20 минут) закладываются дефекты формирования связанные с быстрой потерей подвижности, а следовательно, и снижением удобоукладываемости бетонного раствора. Следует особо заметить, что при добавлении салициловой кислоты в концентрации 0,1 % мас., а также поликарбосилатного эфира во всем диапазоне концентраций изготовить образцы не представлялось возможным из-за практически мгновенного схватывания.

После термообработки при 800 °С картина меняется. При рассмотрении влияния добавок органических кислот (рис.24б) замечено, что только добавление лимонной кислоты в минимальных дозировках приводит к увеличению предела прочности при сжатии. При увеличении концентрации до максимальной, когда преобладает влияние несовместимости показателей рН добавки и связующего, прочность образцов падает до значений близких к прочности бездобавочного состава. На падение прочности также влияет снижение плотности с 2615 кг/м³ при 0,005 % масс. добавки до 2578 кг/м³ при максимальной дозировке, что косвенно указывает на более дефектную упаковку частиц вследствие быстрого схватывания и коррелирует с падением прочности после сушки (рис.24а). При добавлении салициловой кислоты и глицина показатели прочности либо незначительно отличаются от бездобавочного состава, либо снижаются. Таким образом, косвенно подтверждается их неэффективность в качестве диспергатора.

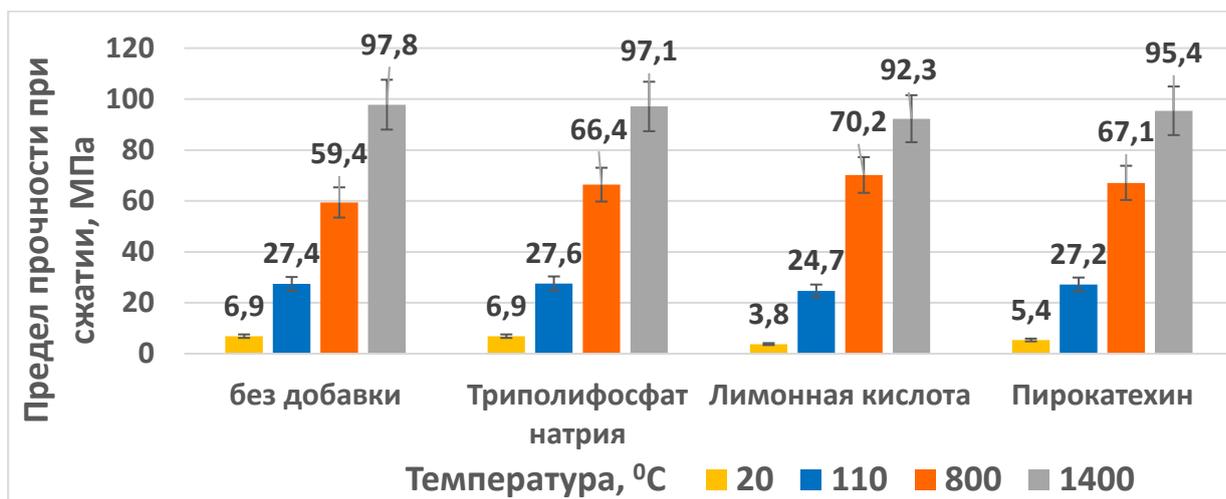
При рассмотрении влияния добавления двухатомных фенолов (рис.25б) видно, что все изомеры повышают показатели прочности по сравнению с бездобавочным составом (для резорцина этот эффект менее заметен).

В случае триполифосфата натрия, ванилина и сахарозы (рис.26б) наблюдается падение прочности с ростом концентрации добавки. При этом, в случае ванилина и сахарозы во всем диапазоне концентраций прочность на уровне, либо чуть ниже прочности бездобавочного состава. В случае триполифосфата

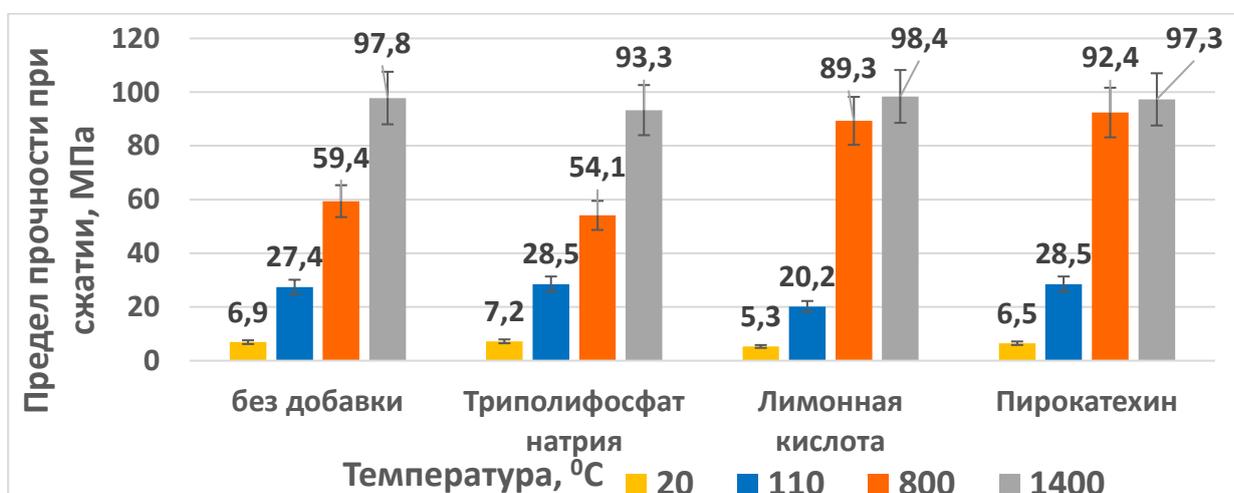
натрия, при минимальных дозировках наблюдается рост прочности. Однако, когда помимо эффекта диспергирования начинает проявляться его дестабилизирующее влияние на кремнеземсодержащее связующее, показатели прочности снижаются. Особо следует упомянуть уротропин: при добавлении уротропина показатели прочности растут с ростом его концентрации, что коррелирует с улучшением подвижности бетонного раствора (рис.21). Однако, во всем диапазоне исследуемых концентраций, показатели прочности в присутствии уротропина ниже прочности бездобавочного состава.

Таким образом, проанализировав физико-механические характеристики образцов бетона состава 2 со всеми исследуемыми соединениями, и сопоставив их влияние с подвижностью и временем ее сохранения, можно сделать вывод, что наиболее перспективными для внедрения добавками являются триполифосфат натрия, лимонная кислота и пирокатехин. Изомеры 1,2-дигидроксибензола (гидрохинон и резорцин) исключили из списка для более глубокого изучения только вследствие достаточно короткого времени жизни раствора, хотя показатели предела прочности при сжатии и диспергирующий эффект достаточно высоки и в целом, не уступают показателям пирокатехина.

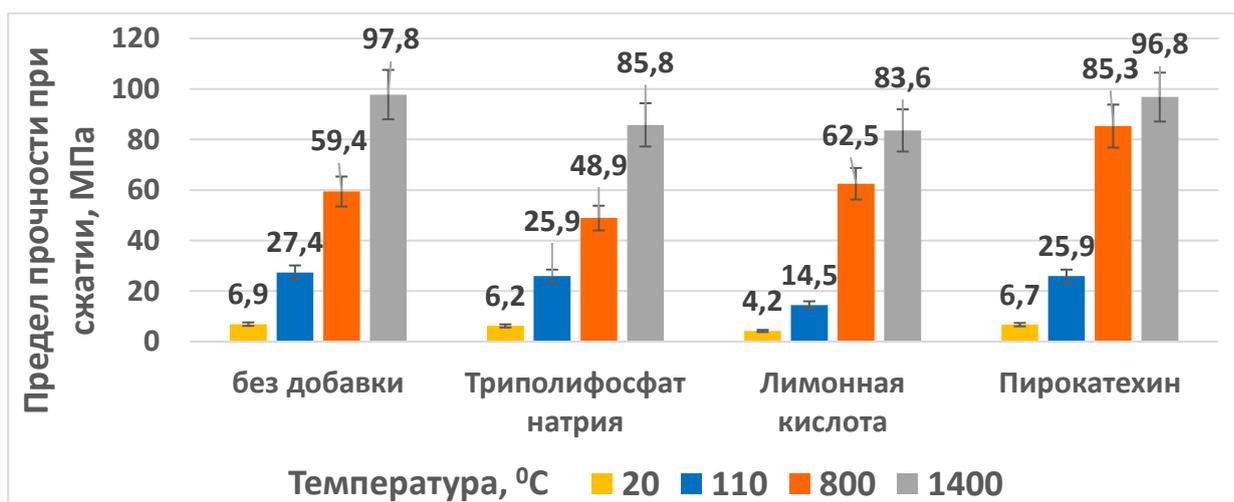
Составы с выбранными добавками были исследованы более подробно. Так как предполагается, что огнеупорный бетон данного состава будет работать при температурах не ниже (1400–1500) °С, то были исследованы физико-механические характеристики после термообработки при этих температурах. Так, на рисунке 27 представлены результаты определения предела прочности при сжатии в расширенном диапазоне температур для составов с каждым типом добавки при всех исследуемых концентрациях.



а) при концентрации добавки 0,005 % масс.



б) при концентрации добавки 0,01 % масс.



в) при концентрации добавки 0,1 % масс.

Рисунок 27 – Предел прочности бесцементного муллитокорундового бетона с наиболее перспективными добавками в зависимости от их концентраций и температуры термообработки.

Видно, что несмотря на незначительные расхождения в исходной прочности (при 20 °С) при последующей термообработке прочности остаются на том же уровне. Причем, при добавлении лимонной кислоты в минимальных дозировках и пирокатехина во всем диапазоне концентраций показатели прочности после термообработки при 800 °С даже превышают значения для бездобавочного состава. При температуре 1400 °С тип добавки и ее концентрация практически не влияет на величину прочности. Вероятно, при данной температуре основной вклад в прочность вносит фазовый и зерновой состав бетона, а не природа и количество добавки-диспергатора. Для подтверждения данного предположения является целесообразным изучить фазовый состав бетонов после термообработке при высоких температурах.

Изначально, еще при разработке состава важное значение придавали природе компонентов бетона, подбирая их таким образом, чтобы обеспечить в процесс эксплуатации при высоких температурах связывание оксида кремния из коллоидного связующего в муллит. Для достижения этой цели в состав вводили реактивный глинозем. Предполагалось, что оксид кремния из коллоидного связующего и микрокремнезема, при температурах выше 1300 °С будет реагировать с реактивным глиноземом и тонкомолотым корундом с образованием фазы муллита.

В соответствии с рецептурой состава 2, при добавлении водной дисперсией SiO_2 в количестве 8 % масс. соотношение ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$), будет приблизительно равно (74:26) % масс. и попадает в зону твердых растворов муллита с корундом (от 72 % масс. до 78 % масс. Al_2O_3) на двухкомпонентной диаграмме состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [1]. При этом жидкая фаза в такой системе по диаграмме состояния появляется при температурах выше 1585 °С. Однако в силу высокой активности коллоидных частиц золя и наличия, хотя и в минимальном количестве примесей оксидов щелочных металлов в исходных материалах, предполагается, что жидкая фаза в составе 2 появиться при более низкой температуре. Для подтверждения этого предположения было решено исследовать фазовый состав и структуру образцов бетона состава 2 термообработанных при температуре 1400 °С с помощью

рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab 3. В качестве образцов для исследования использовали только тонкодисперсную матричную часть состава, без крупных фракций муллита.

В результате анализа полученного спектра, представленного на рисунке 28, было обнаружено, что фазовый состав матричной составляющей муллитокорундового бетона представлен, как и ожидалось, лишь фазами корунда и муллита (преобладающая фаза) вне зависимости от наличия добавки.

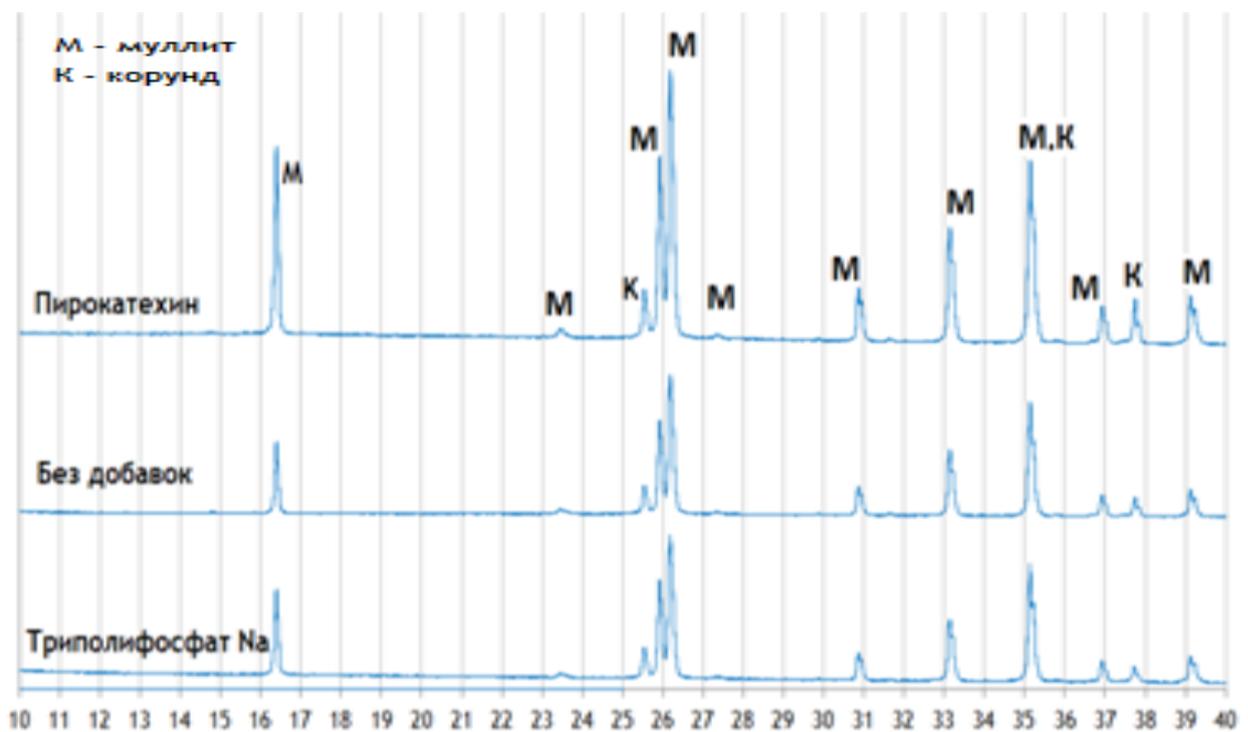
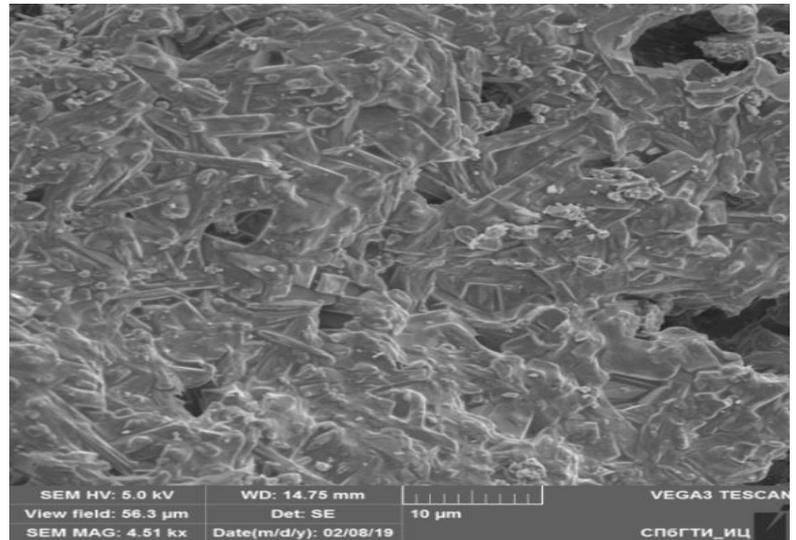
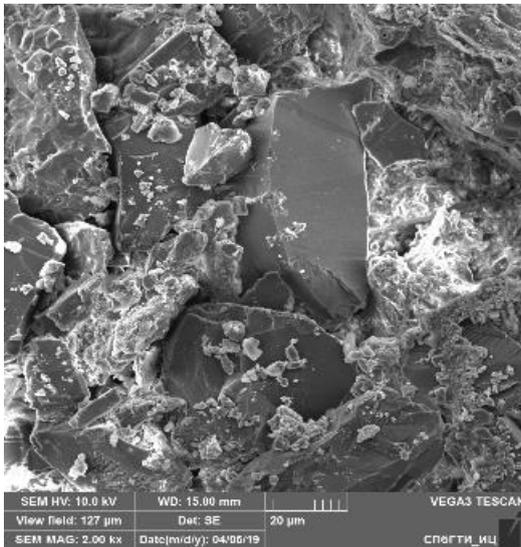


Рисунок 28– Рентгенограмма матричной части образца состава 2 с добавлением и без добавок после термообработки при 1400 °С.

Для исследования структуры муллитокорундового бетона на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH использовали образцы в виде пластин, вырезанных из образцов-кубов, с размером сторон – 20 мм. Поверхность пластин, подлежащую сканированию, перед исследованием полировали тонкомолотым корундом.

На рисунке 29 представлена микроструктура образцов муллитокорундового бетона состава 2 до и после обжига при 1400 °С. На микрофотографии

термообработанного образца (рис.29б) наблюдаются спеченные кристаллы муллита состава 3:2 (имеют палочкообразную форму) и частицы корунда. Таким образом, по результатам РФА и СЭМ, подтверждается, что весь SiO_2 в процессе термообработки прореагировал полностью с Al_2O_3 (из РГ и тонкомолотого корунда) с образованием муллита.



а) исходная матриц

б) матрица термообработанная при 1400 °С

Рисунок 29 – Снимки микроструктуры матричной составляющей муллитокорундовых бетонов состава 2

Для определения эксплуатационных характеристик исследуемого состава были проведены измерения усадочных деформаций образцов после обжига, которые проводили по методике аналогичной ГОСТ 20910–2019 «Бетоны жаростойкие. Технические условия», приложение Г. Эти измерения показали, что в результате воздействия температуры 1400 °С образцы муллитокорундового бетона на коллоидном связующем увеличились в размерах на 0,5 %, а после 1500 °С почти на 1 %, что указывает на произошедшие в образце фазовые превращения с увеличением объема и косвенно подтверждают факт образования муллита в процессе обжига. Образование муллита и положительные значения изменения размеров после обжига будет положительно сказываться на службе такого бетона в условиях длительного воздействия высоких температур, так как вследствие дополнительного роста с одной стороны закрываются трещины в бетонной

футеровке, а с другой стороны на криволинейных поверхностях футеровки, при градиенте температур создается предварительное напряженное состояние, которое является благоприятным.

Еще одним положительным качеством исследуемого бетона является его потенциальная высокая стойкость к перепадам температур. Как известно, муллит характеризуется высокой термомеханической устойчивостью, которая играет очень важную роль в службе огнеупоров, подвергающихся резким колебаниям температуры. В связи с этим, для получения более полной информации о служебных качествах состава 2 в рамках данной работы определили его термическую стойкость по методу аналогичному ГОСТ 20910–2019 «Бетоны жаростойкие. Технические условия», приложение В. Термостойкость определяли на предварительно термообработанных при 1000 °С. образцах в форме куба с размером (70,7×70,7×70,7) мм. Циклы заключались в быстром нагревании образцов бетона в печи до 1000 °С, с выдержкой в течение 30 минут, и последующем резком охлаждении в холодной воде. Для оценки показателя термостойкости совместно с исследуемым бетоном проводили определение термостойкости низкоцементного муллитокорундового бетона (5 % масс. высокоглиноземистого цемента).

Результаты по определению термостойкости представлены в таблице 16. На образцах низкоцементного бетона уже после первой смены циклов появились трещины, которые с каждым новым циклом только росли и расширялись. В итоге, через 15 циклов от образца откололись крупные куски бетона и эксперимент был остановлен. В свою очередь, первые волосяные трещины на образце бесцементного бетона появились лишь на 5-й смене циклов, причем их рост проходил значительно медленнее, без заметного расширения. Эксперимент был остановлен после 30 смен циклов только потому, что образец бетона на коллоидном связующем выдержал в 2 раза большее количество термосмен, чем состав сравнения. При этом образец сохранял целостность, трещины оставались тонкими и незначительными.

Таблица 16 – Термостойкость муллитокорундовых бетонов (1000 °С - вода)

Показатель	НЦ бетон, 5 % масс. ВГЦ	БЦ бетон, 8 % масс. КС
Внешний вид перед началом проведения испытания		
Количество циклов	15	более 30
Внешний вид при окончании испытания		

Проведенные испытания показали, что разработанный муллитокорундовый бетон со связующим на основе коллоидного кремнезема обладает высоким потенциалом для службы в условиях резких смен температур, а также при температурах выше 1400 °С.

Выводы по главе 4

1. Модифицирование состава муллитокорундового бетона со связующим на основе коллоидного кремнезема микрокремнеземом привело к улучшению реологических характеристик бетонного раствора, а также к росту физико-механических показателей бетона.

2. Триполифосфат натрия и лимонная кислота оказывают диспергирующий эффект на муллитокорундовую бетонную смесь при минимальных концентрациях – до 0,01 % масс. При более высоких концентрациях их присутствие приводит обратному эффекту либо в результате дестабилизирующего влияния на ДЭС (в случае триполифосфата натрия), либо вследствие несовместимости

показателей pH добавки и связующего (в случае лимонной кислоты).

3. Пирокатехин и его изомеры эффективно диспергируют муллитокорундовый бетона с микрокремнеземом на основе кремнезем содержащего связующего. Максимальный пластифицирующий эффект достигается при концентрации добавки 0,01 % масс.

4. Материал муллитокорундового бетона модифицированного микрокремнеземом и дефлокулирующими добавками на кремнезольевом связующем после спекания при 1400 °С состоит только из фаз корунда и муллита.

5. Разработанный муллитокорундовый состав с использованием изомеров дигидроксибензола в качестве диспергаторов является наиболее перспективным для дальнейшего внедрения так как обладает благоприятными для службы при повышенных температурах характеристиками (высокие прочностные характеристики, фазовый состав, увеличение линейных размером, высокая термостойкость).

6. Выпущены 2 опытно-промышленные партии муллитокорундового бетона объемом 10 т и 6 т. Проведены успешные промышленные испытания (Приложения Б и В)

7. Выпущена опытная партия муллитокорундового бетона объемом 0,05 т для горячего ремонта стекловаренной печи. Произведен горячий ремонт. На данный момент промышленные испытания продолжаются (Приложение Г).

ГЛАВА 5 СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА ИЗ ГЛИНОЗЕМИСТОГО И ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ ПИРОКАТЕХИНА

Целью настоящей главы является исследование влияние пирокатехина на свойства цементного теста на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цемента, а также исследование его влияния на гидратацию глиноземистого цемента с помощью физико-химических методов анализа. Результаты данного раздела опубликованы в работах [102-105].

5.1 Исследование влияния добавки пирокатехина на свойства цементного теста из глиноземистого цемента

5.1.1 Фазовый состав глиноземистых и высокоглиноземистых цемента

В работе были использованы глиноземистые цементы марки SRB400, SRB410, Ternal EV, SRB710 производства компании Imerys Aluminates, Франция. Химический состав цемента по данным производителя представлен в таблице 5 раздела 2.2.

Для определения фазового состава исследуемых цемента с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab 3 провели съемку их дифрактограмм с использованием излучения Cu K_α в диапазонах $(5-80)^\circ 2\theta$ (со скоростью съемки $5^\circ 2\theta/\text{мин}$).

Рентгеновские дифрактограммы глиноземистых цемента представлены на рисунке 30. Цементы марок SRB 400 и SRB 410 имеют схожий фазовый состав: преобладающей фазой является моноалюминат кальция CA с присутствием минералов C_{12}A_7 , C_4AF , C_2S , C_2AS . Тогда как основной фазой цемента марки Ternal EV является C_{12}A_7 , также присутствуют фазы C_3A и C_4AF . При этом моноалюминат кальция CA отсутствует в данной марке или содержится в незначительном количестве.

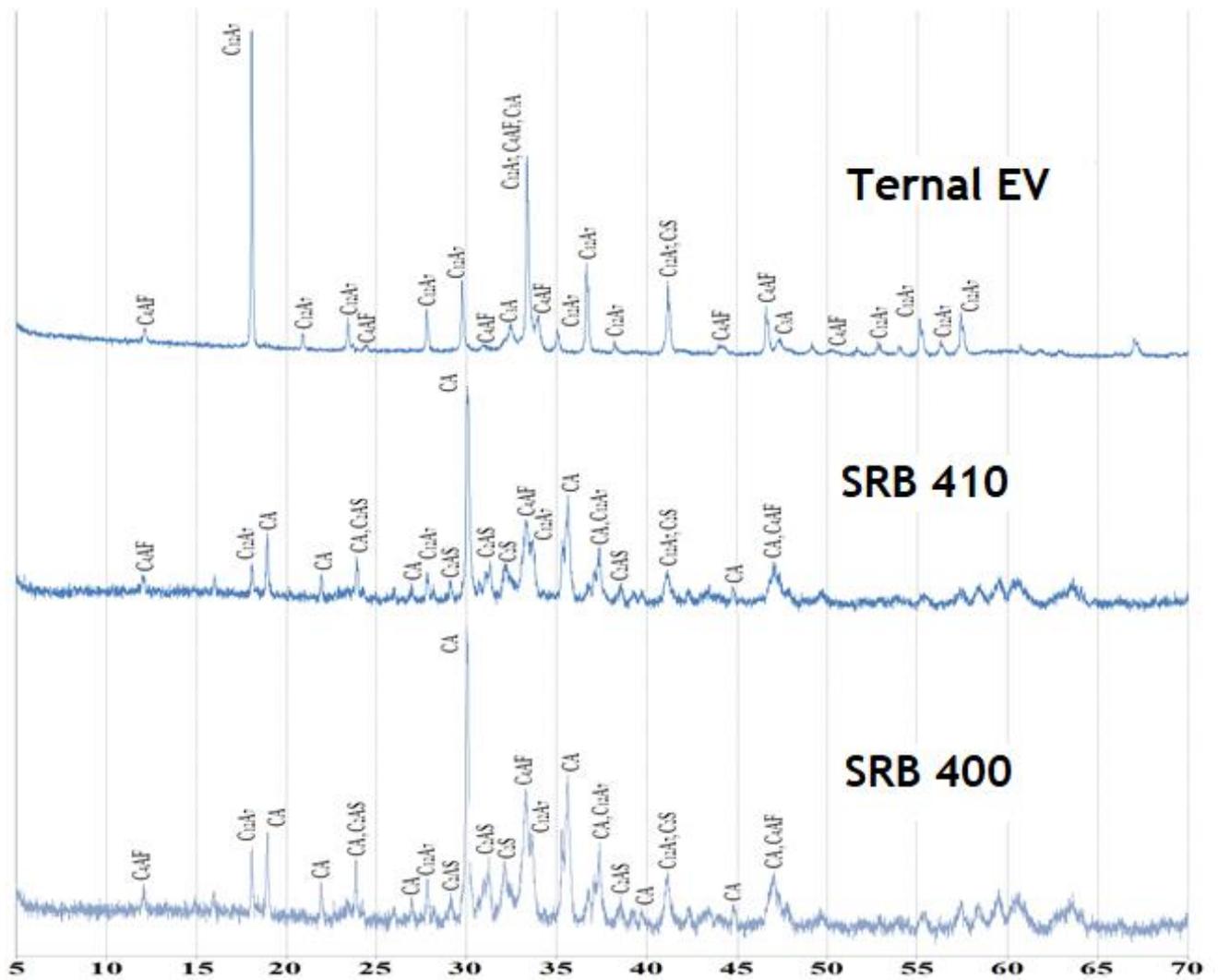


Рисунок 30 – Результаты дифрактометрического анализа образцы SRB 400, SRB 410 и Ternal EV

На рисунке 31 представлены рентгеновская дифрактограмма высокоглиноземистого цемента SRB 710, по которым видно, что основными фазами являются моноалюминат кальция CA и диалюминат кальция CA_2 .

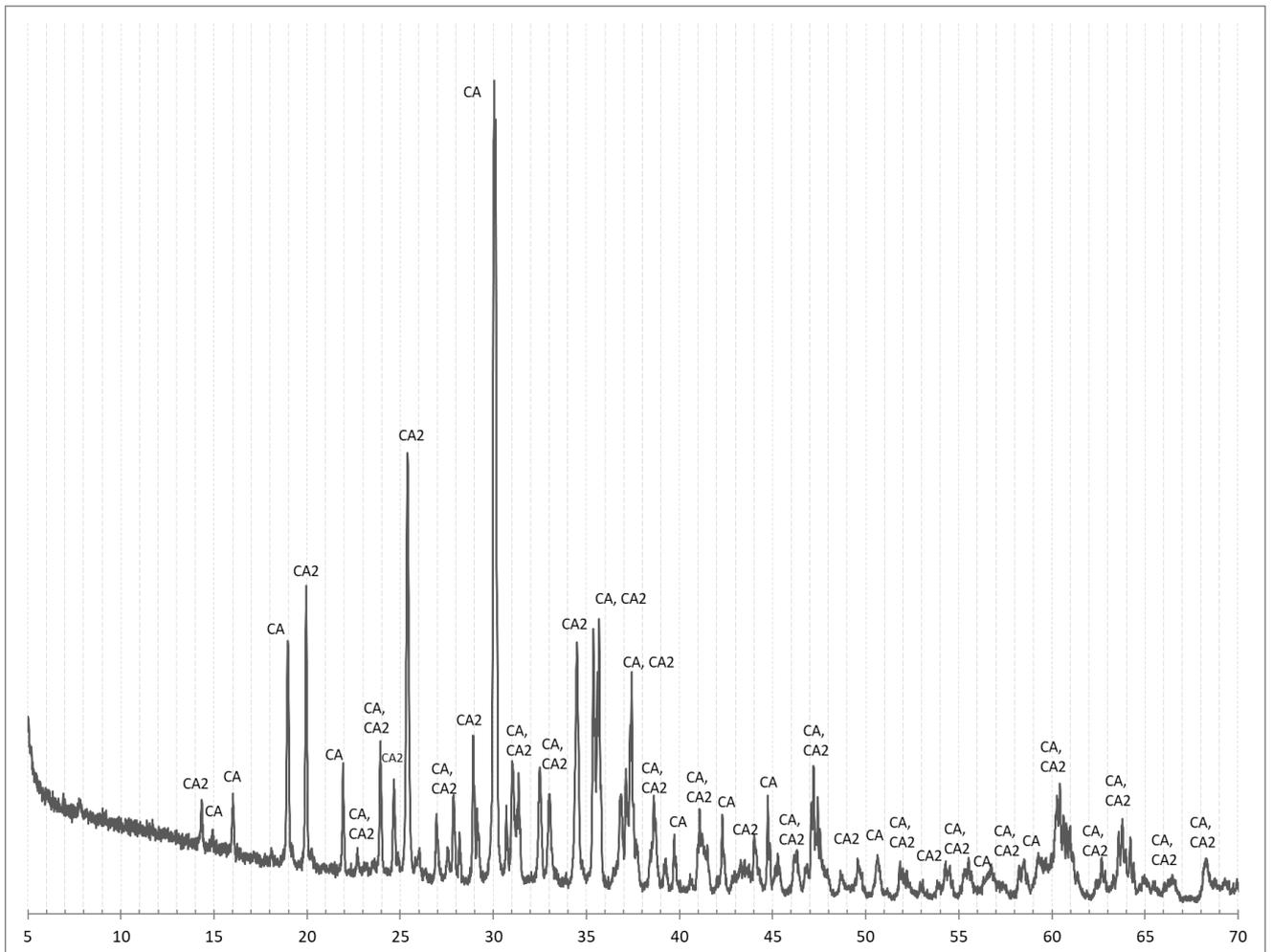


Рисунок 31 – Результаты дифрактометрического анализа образца SRB 710

5.1.2 Исследование влияния добавки пирокатехина на свойства цементного теста из глиноземистых и высокоглиноземистых цементов

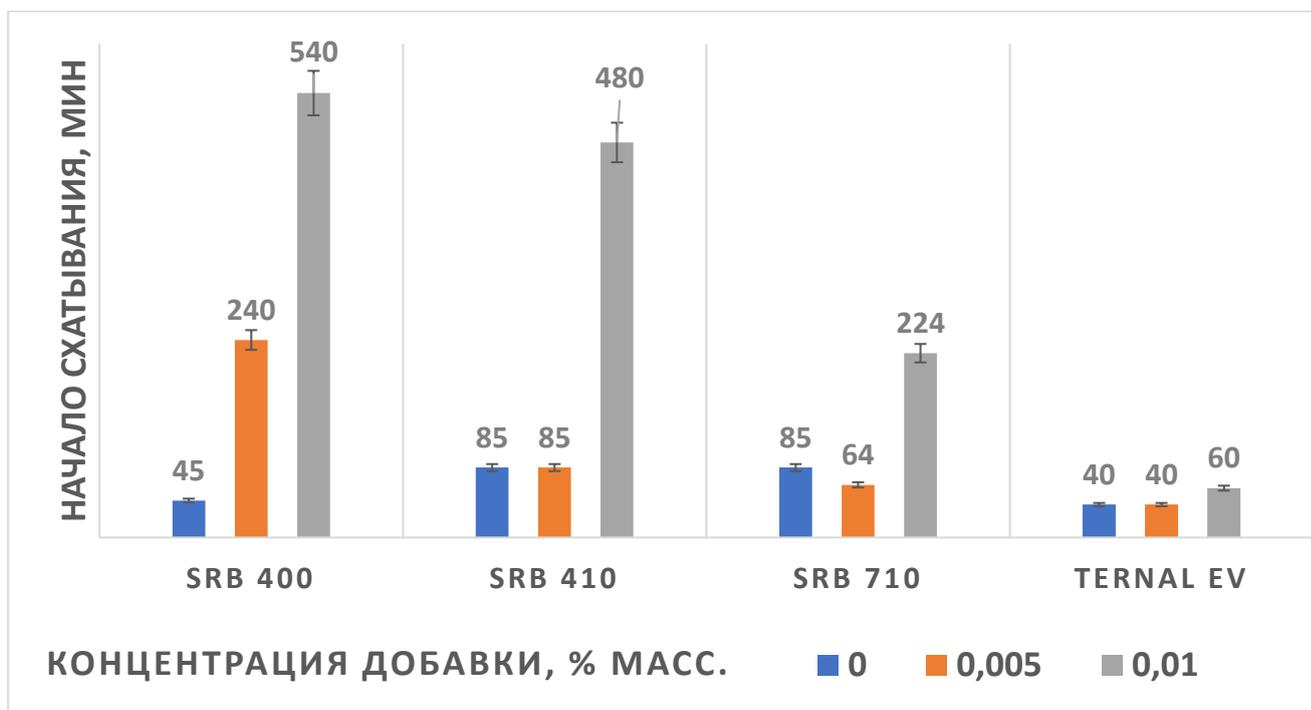
Физико-механические испытания по определению подвижности и сроков схватывания цементного теста с добавками пирокатехина позволяют получить информацию о влиянии добавок на схватывание цемента. Определение же предела прочности при сжатии косвенно указывает на сроки твердения и скорость набора прочности цементного теста.

Определение нормальной плотности и сроков схватывания для используемых в работе цементов проводили в соответствии с ГОСТ 310.3–76 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема». Для приготовления цементного теста использовали дистиллированную воду. Значение водоцементного соотношения, обеспечивающее нормальную

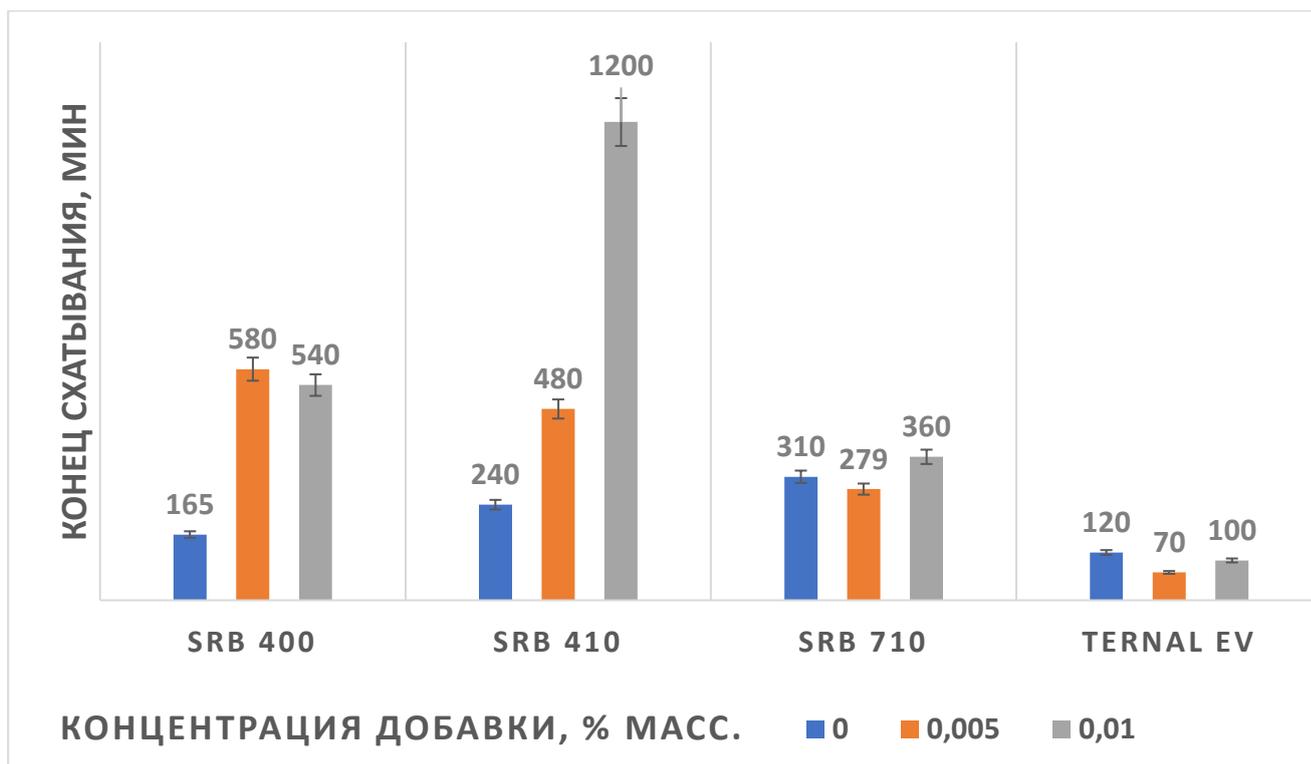
густоту цементного теста, составило 0,26, 0,265, 0,21 и 0,285 для цементов марки SRB 400, SRB 410, Ternal EV и SRB 710 соответственно. Приготовление цементного теста с добавками пирокатехина, предварительно растворенного в воде затворения в количестве (0,002–0,010) % масс., проводили при водоцементном отношении, подобранном для чистых цементов. На приготовленных составах были исследованы сроки схватывания, подвижность и предел прочности при сжатии.

Согласно данным рисунка 32, пирокатехин действует на глиноземистый и высокоглиноземистый цемент как очень эффективный замедлитель схватывания. Эффект замедления заметен уже при минимальной дозировке – 0,002 % масс. для глиноземистых цементов марок SRB 400 и SRB 410, которые имеют схожий фазовый состав, а для высокоглиноземистого при дозировке 0,0075 % масс. Однако, замедляющий эффект пирокатехина на глиноземистый цемент марки Ternal EV не был замечен, а наоборот, при дозировке 0,005 % масс. было обнаружено незначительное ускорение сроков схватывания. Данный эффект, вероятно можно объяснить присутствием в его составе фазы C_3A , на которую пирокатехин действует как эффективный ускоритель.

Для оценки пластифицирующего эффекта пирокатехина на глиноземистые и высокоглиноземистые цементы было проведено определение подвижности цементного теста, которую определяли сразу после его приготовления с помощью малого конуса (диаметр 25 мм, высота 50 мм) по диаметру расплыва цементного теста после 15 встряхиваний на встряхивающем столике по методике аналогичной ГОСТ Р 58277–2018 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний». Результаты определения подвижности цементного теста представлены на рисунке 33.



а) начало схватывания



б) конец схватывания

Рисунок 32 – Сроки схватывания цементного теста глиноземистых и высокоглиноземистого цементов в присутствии пирокатехина

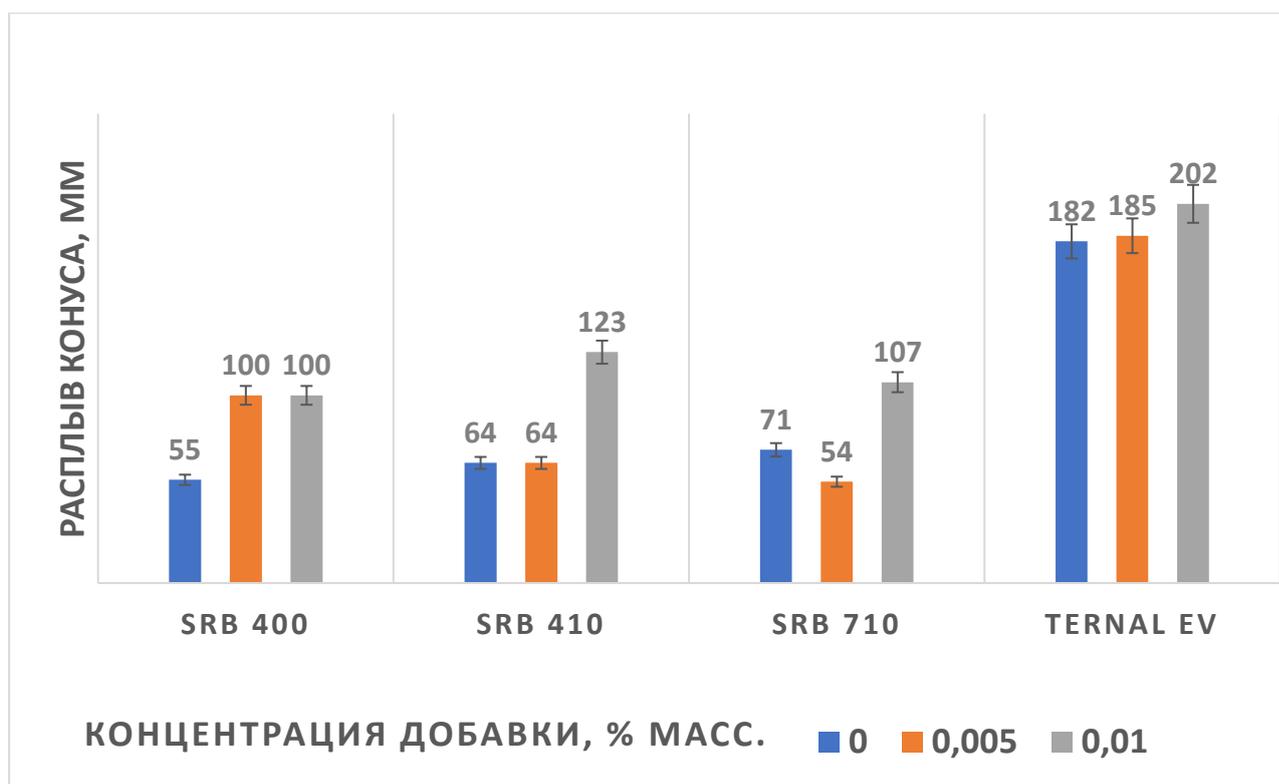


Рисунок 33 – Подвижность цементного теста глиноземистых и высокоглиноземистого цемента в присутствии пирокатехина

Как видно из рисунка 33 заметный пластифицирующий эффект как для глиноземистых цементов, так и для высокоглиноземистого цемента наблюдается при дозировках пирокатехина равных или выше 0,005 % масс.

Следует заметить, что для образцов цементного теста из высокоглиноземистого цемента при малых дозировках пирокатехина было замечено некоторое сокращение сроков схватывания и снижение подвижности с переходом в гелеобразное состояние. Однако, при увеличении концентрации добавки до 0,0075 % масс. и выше наблюдается замедление схватывания и пластифицирующий эффект. Для выяснения причины такого поведения был исследован фазовый состав чистого цементного теста и цементного теста с добавкой пирокатехина в количестве 0,005 % масс. методом рентгеновской дифракции, предварительно осуществив в них остановку гидратации (через 10 минут после смешения с водой) обработкой ацетоном. Результаты фазового анализа представлены на рисунке 34.

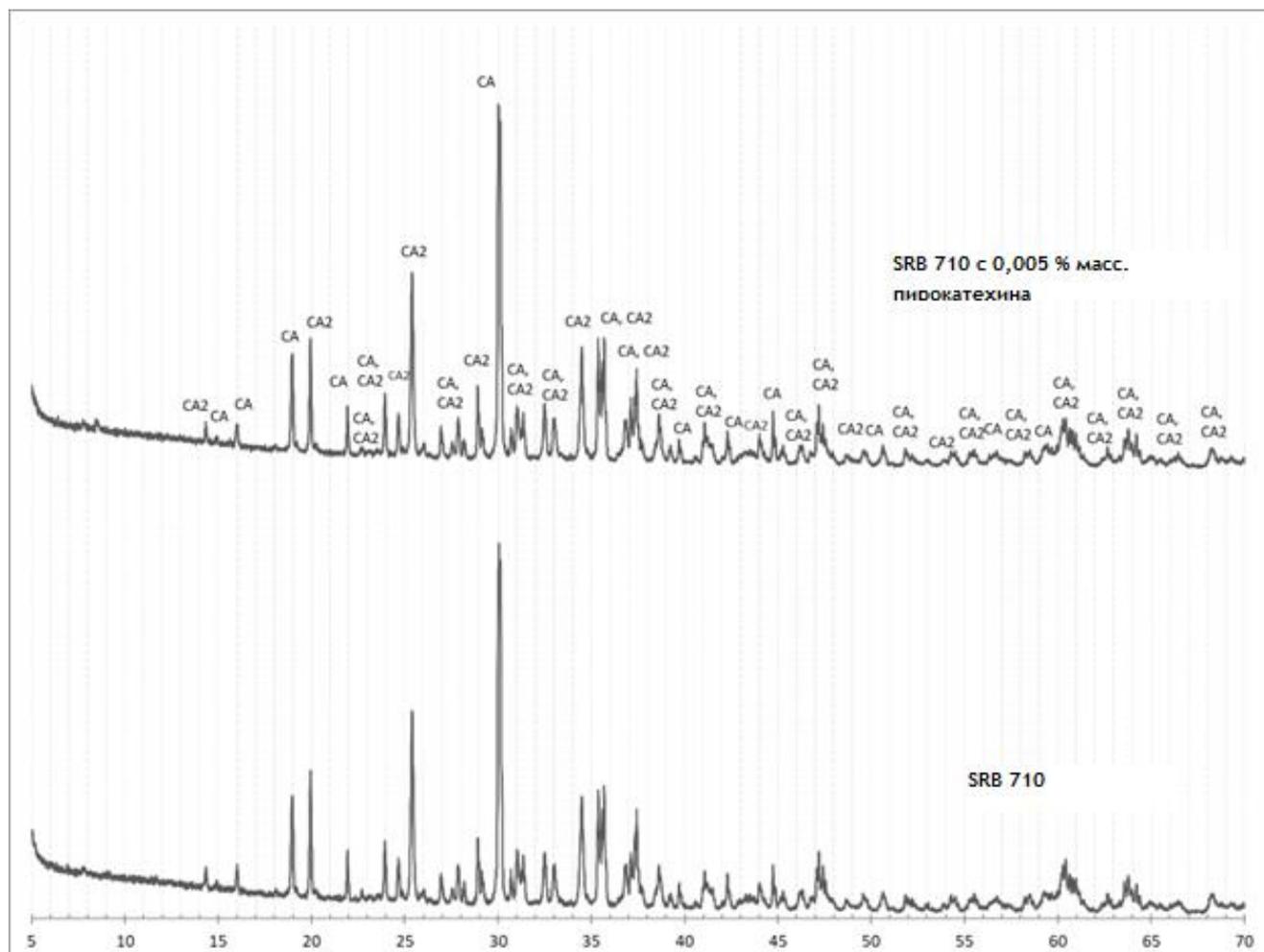


Рисунок 34 – Результаты дифрактометрического анализа образца цементного теста SRB 710 (чистого и с добавкой пирокатехина)

По результатам рентгенофазового анализа, изменение фазового состава продуктов гидратации под воздействием добавки пирокатехина в количестве 0,005 % масс., по сравнению с чистым цементом, в начальный момент процесса гидратации (10 минут) не обнаружено. Наблюдаемый при малых концентрациях добавки эффект можно объяснить поверхностными явлениями, а не образованием новых фаз.

Для исследования влияния пирокатехина на скорость набора прочности было проведено определение предела прочности при сжатии цементного камня из глиноземистого цемента марки SRB 400 на образцах – кубиках (30×30×30) мм. Уплотнение образцов проводили путем встряхивания заполненных цементным тестом форм на встряхивающем столике. Образцы до распалубки выдерживали в течение 24 часов при температуре (20±5) °С и относительной влажности воздуха не

менее 90 %, а затем хранили образцы в воде при (20 ± 5) °С. Предел прочности при сжатии определяли через 24 часа, 3 и 7 суток после формования. Результаты определения представлены в рисунке 35.

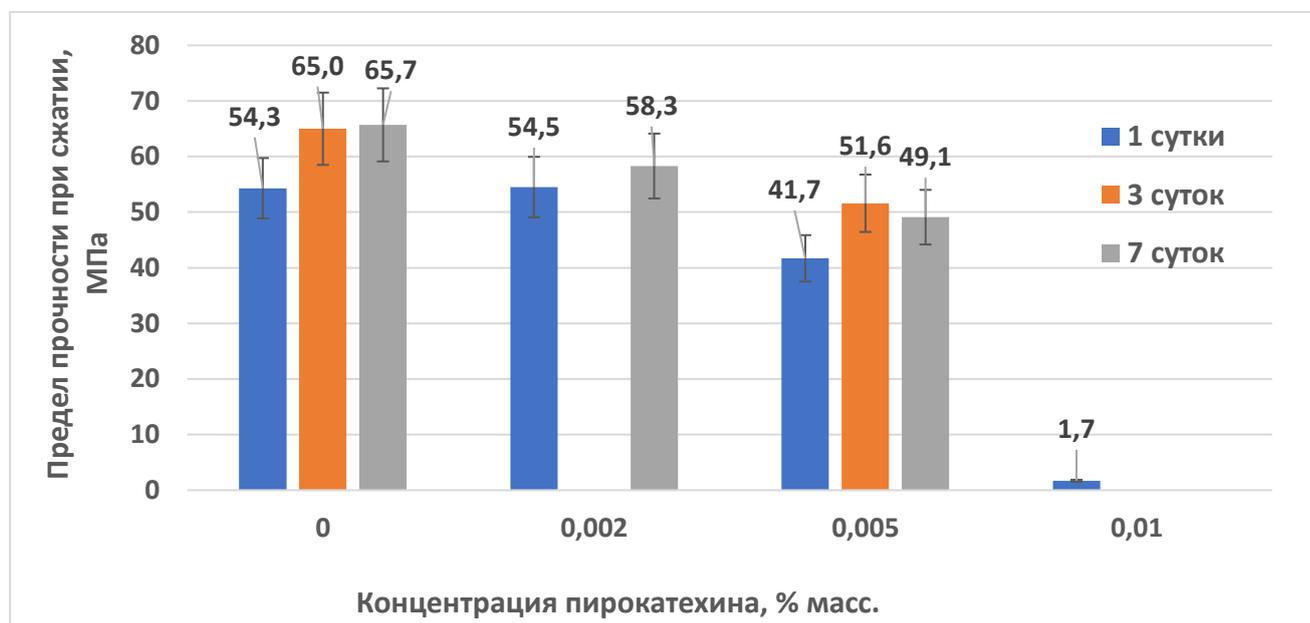


Рисунок 35 – Кинетика твердения цементного теста SRB 400 в зависимости от концентрации пирокатехина и времени твердения

Как видно из рисунка 35 добавка пирокатехина в количестве 0,002 % масс. практически не сказывается на значении прочности, тогда как увеличение дозировки пирокатехина до 0,005 % и 0,010 % помимо замедления сроков схватывания и эффекта пластифицирования приводит к замедлению набора прочности цементного камня.

5.1.3 Исследования влияния пирокатехина на цементное тесто смеси портландского и глиноземистого цементов

Как было показано в работе [93] малые дозировки пирокатехина (1,2-дигидроксибензола) существенно сокращают сроки схватывания портландцемента, стимулируя образование этtringита в цементном тесте из фазы C_3A и гипса. В то же время пирокатехин, как было показано выше, продлевает схватывание и набор прочности глиноземистого цемента. В связи с этим, представляется интересным установить особенности влияния пирокатехина на сроки схватывания смесей

портландцемента и глиноземистого цемента в различных соотношениях, которые широко используются в строительной химии в рецептурах ремонтных составов. Такие смеси характеризуются тем, что схватываются быстрее, чем каждый из компонентов в отдельности; сроки схватывания сокращаются до минут, когда содержание одного из компонентов становится выше 15 %. Причины схватывания таких смесей определяются тем, какой из компонентов преобладает.

Исследование сроков схватывания смесей портландцемента (ЦЕМ I 42.5Н) и глиноземистого цемента (SRB410) с добавками пирокатехина проводили по ГОСТ 310.3–76 «Цемент. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема» при водоцементном отношении 0,27 для смесей с преобладанием глиноземистого цемента (ГЦ) и 0,31 – с преобладанием портландцемента (ПЦ). Эти значения водоцементного отношения соответствуют нормальной густоте смеси глиноземистого цемента и портландцемента без добавок. Результаты исследования представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Сроки схватывания цементного теста с добавками пирокатехина

Соотношение цементов в смеси, %	Содержание пирокатехина, % от массы смеси цементов							
	0		0,005		0,010		0,050	
	Сроки схватывания, мин							
	нач.	кон.	нач.	кон.	нач.	кон.	нач.	кон.
ПЦ (100 %)	150	240	100	230	90	220	15	90
ПЦ (95 %) + ГЦ (5 %)	20	120	30	130	20	120	<2	9
ПЦ (75 %) + ГЦ (25 %)	3,5	7,5	3,5	9	3,5	7	2,5	3
ПЦ (25 %) + ГЦ (75 %)	<2	6	<2	23	<2	20	<2	15
ПЦ (5 %) + ГЦ (95 %)	140	280	180	360	240	360	300	>7ч
ГЦ (100 %)	200	270	300	420	420	>9ч	>7ч	>17ч

Как видно из данных таблицы 17, на смеси с сильным преобладанием одного из компонентов (95/5) % пирокатехин действует так же, как на сам этот компонент, т. е. сокращает сроки схватывания смеси ПЦ (95 %) + ГЦ (5 %) и удлиняет их у смеси ПЦ (5 %) + ГЦ (95 %). Эффект усиливается с увеличением дозировки пирокатехина. В быстросхватывающихся смесях с соотношением компонентов (75/25) % действие пирокатехина не оказывается столь же выраженным, хотя

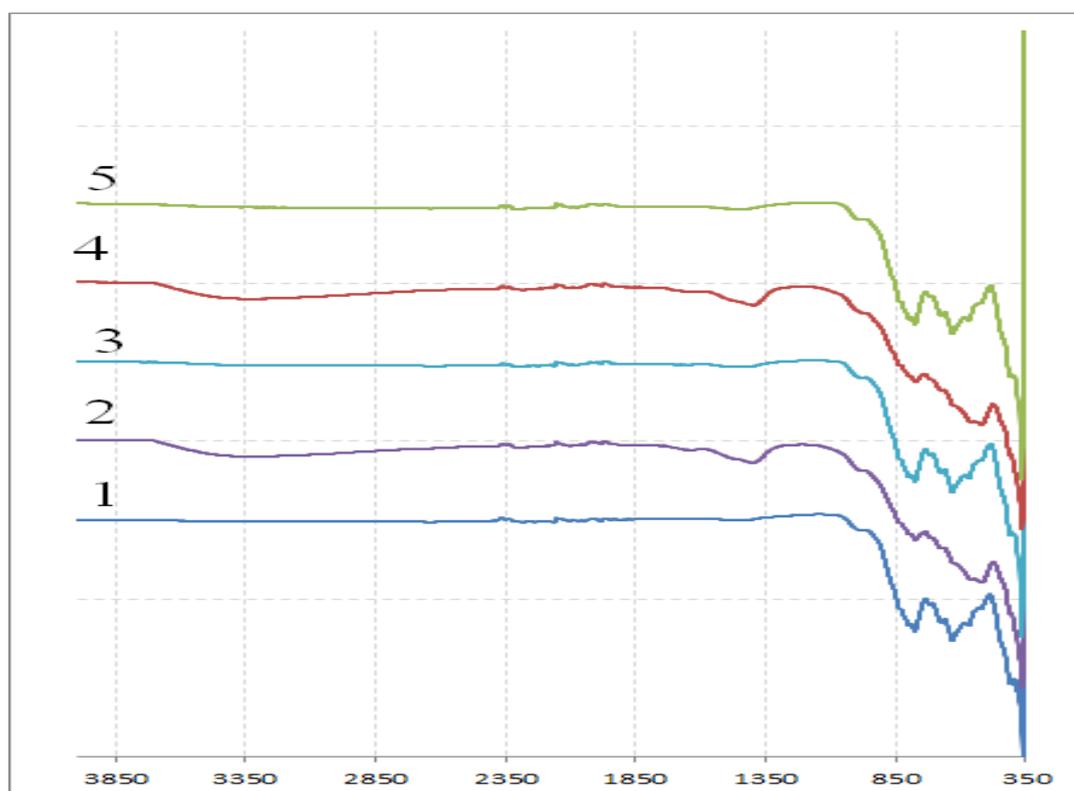
анализ значений конца схватывания указывает на то, что и здесь все еще заметно влияние преобладающего компонента.

5.2 Исследование процесса гидратации цементного теста из глиноземистого цемента с добавками пирокатехина методами физико-химического анализа

Для выяснения особенностей влияния пирокатехина на гидратацию алюминатного цемента SRB 400 в ранний период использовали метод ИК-спектроскопии и твердотельную спектроскопию ЯМР на ядрах ^{27}Al , дифференциально-термическое и термогравиметрическое исследование. Этими методами исследовали образцы теста в возрасте 1 и 4 часов с момента затворения цемента водой (с добавкой 0.01 % пирокатехина и без добавки). С этой целью небольшое количество теста (несколько граммов) растерли в избытке ацетона, твердый остаток отфильтровали на фильтре Шотта при вакуумировании, процедуру повторили еще 2 раза. Образец просушили на фильтре при вакуумировании при обычной температуре. До непосредственного проведения анализов подготовленные образцы хранили герметично закрытыми при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спекты ИК снимали на спектрофотометре Shimadzu IRTracer-100 с приставкой НПВО. Обработку ИК спектров осуществляли с помощью программного обеспечения IR Solution.

На рисунке 36 представлены спектры ИК пропускания исходного цемента SRB 400 и цементного теста в возрасте 1 и 4 часа с момента начала гидратации (с добавкой 0,01 % масс. пирокатехина и без добавки).



- 1 – исходный цемент SRB 400; 2 – цементное тесто SRB 400 через 1 час;
 3 – цементное тесто SRB 400 с добавкой пирокатехина спустя 1 час;
 4 – цементное тесто SRB 400 через 4 часа;
 5 – цементное тесто SRB 400 с добавкой пирокатехина спустя 4 часа.

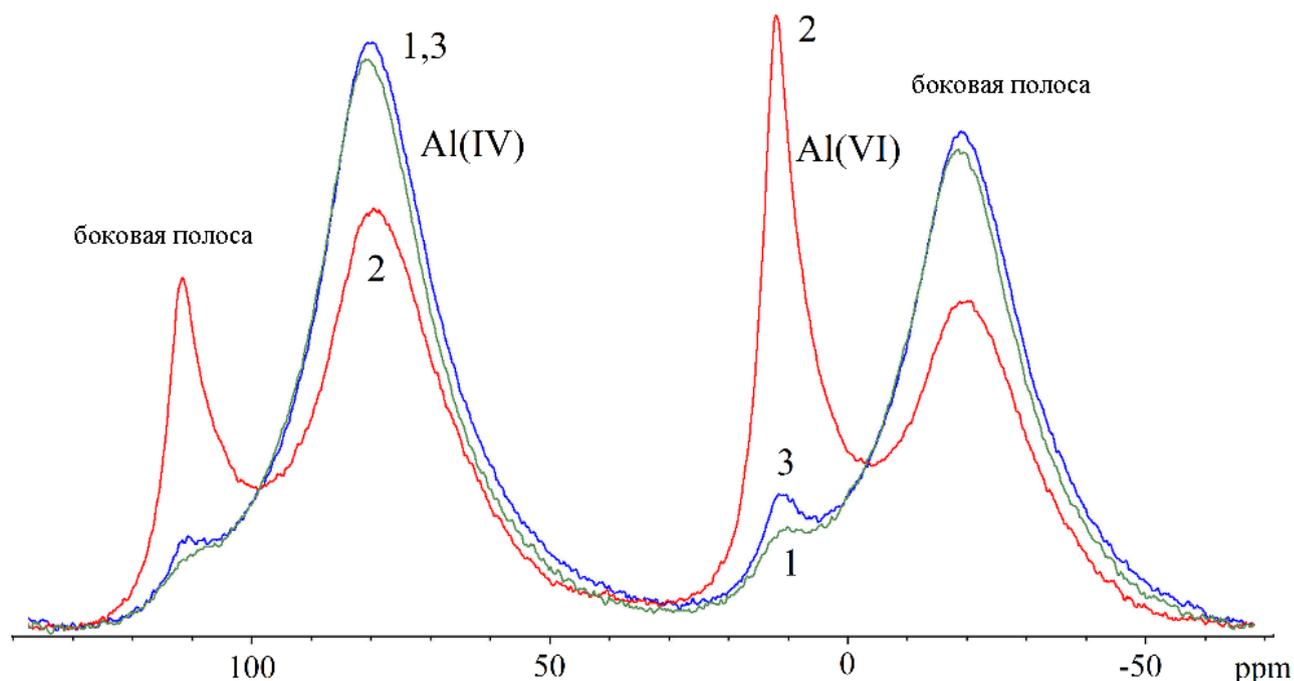
Рисунок 36 – ИК спектры пропускания исходного цемента SRB 400 и цементного теста в возрасте 1 и 4 часа с момента начала гидратации (с добавкой 0,01 % масс. пирокатехина и без добавки)

Из рисунка 36 следует, что уже через 1 час в чистом образце цементного теста (рис. 36.2) заметны изменения по сравнению с образцом исходного цемента (рис. 36.1), а за четыре часа (рис. 36.4) – успевают произойти довольно существенные изменения, связанные с процессами гидратации алюминатных фаз цемента: уменьшается интенсивность полос в области 800 см^{-1} , принадлежащих ионам алюминия в координации 4 в составе исходных кальцевоалюминатных фаз, при этом сигналы валентных и деформационных колебаний с участием групп ОН, входящих в структуру продуктов гидратации, уже весьма отчетливы (соответственно, в области 3400 и 1400 см^{-1}). Между тем, спектр цементного теста с добавкой пирокатехина как через 1 час (рис. 38.3), так и через 4 часа (рис. 36.5)

практически не отличается от спектра исходного цемента (рис. 36.1), что является признаком отсутствия гидратационных процессов в этой системе в изучаемый период времени.

Параллельно на подготовленных образцах были получены при вращении под «магическим» углом при комнатной температуре на спектрометре AVANCE II-500WB (Bruker) спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле на ядрах ^{27}Al . Рабочая частота 130,32 МГц. Спектры регистрировали по одноимпульсной методике возбуждения, длительность импульсов: 0,7 мкс ($\pi/12$) с задержкой 0,5 сек. Образцы упаковывали в циркониевые роторы (диаметром 4 мм) и вращали с частотой (10–13) кГц. Обработку спектров ЯМР производили с применением программного обеспечения Dmfit. Химические сдвиги приводятся в м.д. относительно $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Интерпретацию спектров выполнили, используя источники [106, 107].

На рисунке 37 представлены результаты исследования образцов чистого цементного теста и цементного теста с добавкой пирокатехина в возрасте 4 часа методом твердотельной спектроскопии ^{27}Al –ЯМР. Полученные результаты ЯМР–спектроскопии подтверждают экспериментальные данные ИК спектроскопии (рисунок 36). Спектр исходного цемента (рис. 37.1) содержит интенсивную полосу с максимумом в области 80 м.д., принадлежащую ионам алюминия в составе алюмоокислородных тетраэдров алюминатных фаз цемента (CA и C_{12}A_7). В области 10 м.д., характерной для алюминия в октаэдрической координации по кислороду, у исходного цемента имеется довольно слабый сигнал, который можно отнести к алюмоферритной фазе (C_4AF) и гелениту (C_2AS). Данный сигнал также может быть отнесен к продуктам гидратации, которые могли образоваться в незначительном количестве в процессе хранения цемента.



- 1** – исходный цемент SRB 400;
2 - цементное тесто SRB 400 в возрасте 4 часа с момента затворения;
3 – цементное тесто SRB 400 с добавкой 0,01% пирокатехина в возрасте 4 часа с момента затворения.

Рисунок 37 – Твердотельный спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al образцов цементного теста SRB 400

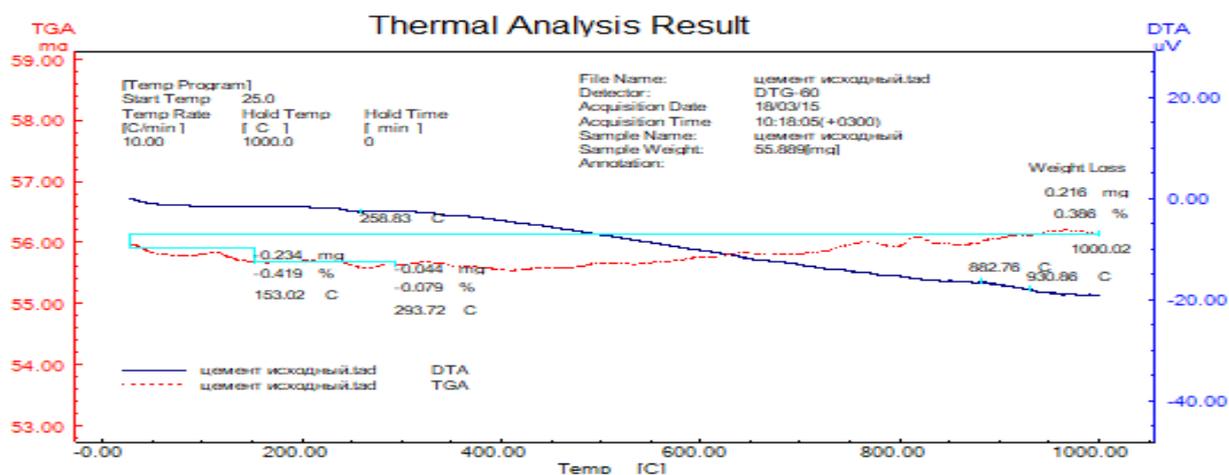
Спектры цементного теста в возрасте 4 часа с момента начала гидратации без добавок (рис. 37.2) и с добавкой пирокатехина (рис. 37.3) сильно различаются. Так, в чистом цементном тесте (рис. 37.2) к этому времени произошли достаточно глубокие изменения: интенсивность сигнала, принадлежащего негидратированным алюминатным фазам цемента, существенно уменьшилась по сравнению с исходным цементом (рис. 37.1). Вместе с тем, в данном образце существенно возросла интенсивность сигнала, принадлежащего гидроалюминатным фазам. Оценка степени гидратации для теста без добавок была проведена путем сравнения соответствующих значений интегральной интенсивности сигналов с максимумом в области 80 м.д. и составляет порядка 23 %. При этом степень гидратации для цементного теста с добавкой пирокатехина составляет не более 1 % (рис. 37.3).

Дифференциально-термическое и термогравиметрическое исследование исходного глиноземистого цемента и подготовленных проб чистого цементного теста, и цементного теста с добавкой пирокатехина проводилось на дериватографе фирмы Shimadzu DTG-60. Съёмки проводили в воздушной атмосфере со скоростью 10 град/мин. Исследуемые образцы помещали в корундовый тигель.

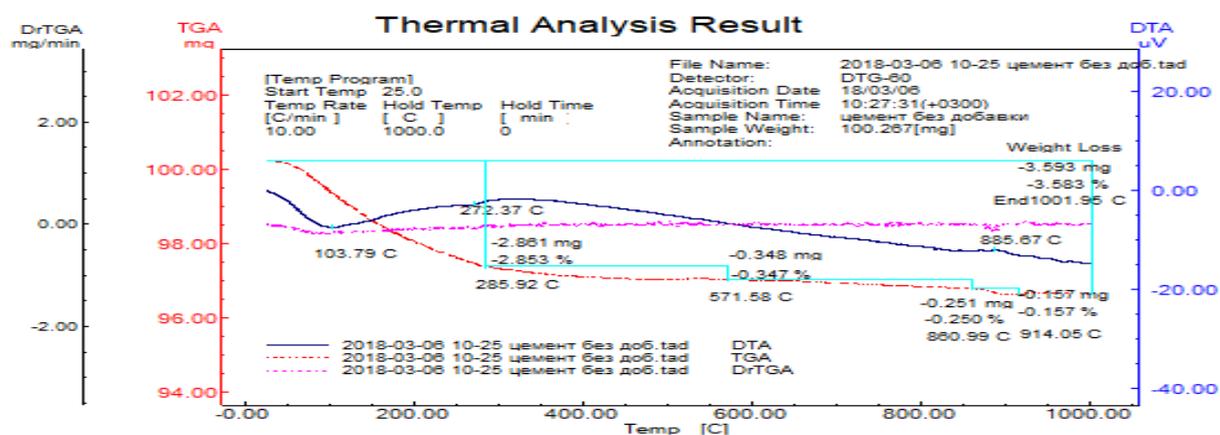
На рисунке 38 представлены результаты термического анализа образцов исходного цемента и цементного теста без добавки и с добавкой пирокатехина.

Согласно рисунку 38а, общие потери массы исходного цемента при нагревании в интервале температуры (25–1000) °С составляют порядка 0,4 %. Потери массы контрольного цементного теста (рис. 38б) в возрасте 4 часов после остановки гидратации составляют порядка 3,6 %. Поскольку основная часть свободной воды, не вступившей к этому времени в процесс гидратации, была удалена обработкой ацетоном, потери массы в ходе термического анализа преимущественно обусловлены удалением из образцов конституционной воды, входящей в состав продуктов гидратации. Таким образом, данные термического анализа свидетельствуют о протекании процесса гидратации в контрольном образце цементного теста. Между тем, потери массы для образца теста с добавкой пирокатехина (рис. 38в) составляют лишь (0,8–0,9) %, что свидетельствует о том, что процессы гидратации в этой системе развиваются крайне медленно. Это находится в полном соответствии с результатами спектроскопии ЯМР и ИК спектроскопии.

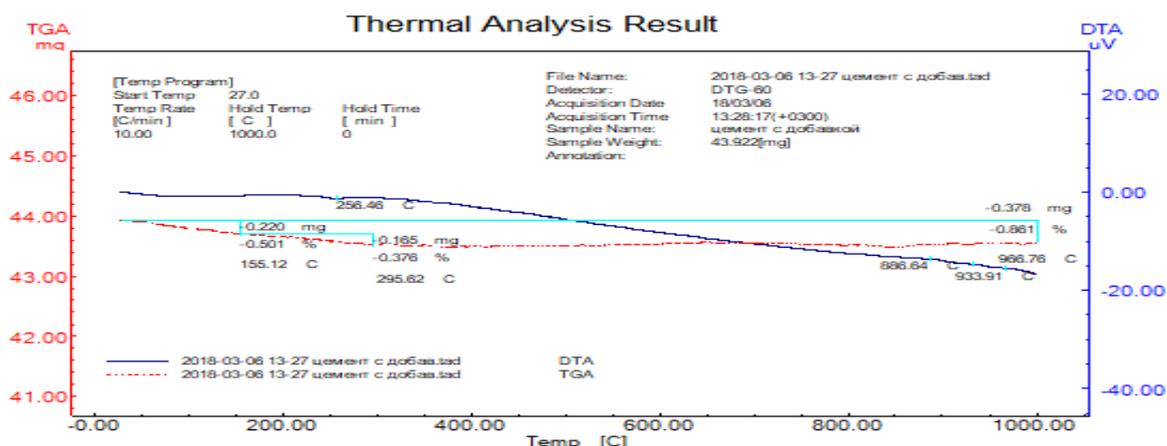
Таким образом, в соответствии с результатами проведенных механических испытаний и данными физико-химических методов анализа, можно сделать вывод о том, что пирокатехин замедляет гидратацию кальцевоалюминатных фаз глиноземистого цемента и образование гидратных фаз, обеспечивающих схватывание цементного теста и набор прочности.



а) исходный цемент SRB 400



б) образец цементного теста SRB 400 после остановки гидратации в возрасте 4 часов



в) образец цементного теста SRB 400 с добавкой 0,01 % масс. пирокатехина после остановки гидратации в возрасте 4 часа.

Рисунок 38 – Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализа

Эффект замедления, оказываемый пирокатехином на глиноземистый цемент, сам по себе не является чем-то исключительным, учитывая, что среди органических соединений известно немало представителей (особенно среди α -гидроксикарбоновых кислот, сахаров), которые оказывают замедляющий эффект на схватывание цемента [108]. Особенность пирокатехина заключается, во-первых, в том, что его действие на портландский и алюминатный цементы имеет принципиально различный характер: являясь сильным замедлителем гидратации глиноземистого цемента, он в то же время сокращает сроки схватывания портландского цемента [93]. Во-вторых, эффект пирокатехина проявляется при сверхмалых дозировках (тысячные и сотые доли %). Между тем, известные и применяемые в практических задачах органические замедлители действуют более «универсально», замедляя схватывание и твердение обоих типов цементов, причем их эффективные дозировки находятся в диапазоне более высоких значений (десятые доли %) [108].

Для установления (на качественном уровне) характера взаимодействия отдельных компонентов портландского цемента с водой в присутствии и в отсутствие пирокатехина были выполнены дополнительные эксперименты, в которых в качестве исследуемых компонентов использовали:

- промышленный молотый портландский клинкер рядового состава (фазовый состав по данным микроскопического анализа, масс. %: C_3S 54–57, C_2S 19–21, (C_3A+C_4AF) 24–25) с размером частиц менее 50 мкм (водо-твердое отношение 0,4);
- образец синтезированного в лабораторных условиях трехкальциевого алюмината C_3A (водо-твердое отношение 0,4), измельченный в тонкий порошок;
- полуводный гипс марки Г16 (водо-твердое отношение 0,5).

Эти компоненты затворяли водой при указанных значениях водо-твердого отношения, и раствором пирокатехина, количество которого составляло 0,02 % от массы сухого вещества. Было установлено, что добавка пирокатехина:

- 1) оказывает сильное пластифицирующее действие на гипсовое тесто, практически не влияя при этом на сроки его схватывания;
- 2) вызывает сильный разогрев теста, приготовленного из порошка

трехкальциевого алюмината, и практически мгновенное его схватывание (следует заметить, что в отсутствие пирокатехина такое же тесто разогревается менее интенсивно и дольше сохраняет пластичность);

3) ускоряет схватывание порошка портландцементного клинкера рядового состава, сопровождаемое более значительным ростом температуры.

Представленные аргументы свидетельствуют о том, что причина сокращения сроков схватывания портландского цемента в присутствии малых доз пирокатехина заключается в стимулирующем эффекте, оказываемом пирокатехином, на гидратацию фазы C_3A . Это согласуется с выводами, представленными в работе [93]. Следовательно, пирокатехин оказывает принципиально различное влияние на гидратацию трехкальциевого алюмината, присутствующего в составе портландского цемента, и алюминатов кальция с меньшей основностью являющихся основой алюминатных цементов.

Объяснение этого феномена осложняется тем, что вопрос о природе растворения алюминатов кальция до сих пор не изучен во всех деталях и по этой причине не имеет однозначной интерпретаций [91, 108-110] – даже в том, что касается характера растворения (конгруэнтного или инконгруэнтного) этих фаз. На основании существующих представлений о раннем периоде гидратации алюминатных фаз гидравлических цементов, можно лишь высказывать предположения, объясняющие вышеописанные эффекты.

Согласно рисунку 39, C_3A при контакте с водой на его поверхности сразу образуется слой из первичных продуктов гидратации, лимитирующий последующее взаимодействие этой фазы с водой (как в присутствии, так и в отсутствие гипса) по крайней мере в течение некоторого периода времени [91, 110]. При этом короткий период высокой гидратационной активности сменяется периодом низкой активности. Предполагается, что материал первичного слоя состоит из термодинамически нестабильных гексагональных фаз, превращение которых в термодинамически устойчивый гидрат увеличивает проницаемость первичного слоя, способствует ускорению гидратации с выделением тепла [109, 110]. Соответственно, соединения, стабилизирующие гексагональные гидраты,

замедляют гидратацию, тогда как соединения, стимулирующие их конверсию в термодинамически устойчивую модификацию, ускоряют гидратацию [91, 109]. Известно, например, что триэтаноламин стимулирует гидратацию C_3A [110].



Рисунок 39 – Гидратация фазы C_3A в отсутствие гипса [91, 110]

Эффект замедления также связывают с образованием слоя из гидратированного аморфного гидроксида алюминия (возможно, в результате инконгруэнтного растворения C_3A), способность которого экранировать зерно зависит от множества факторов, в том числе от присутствия добавок [91, 108, 109]. Его растворение при участии ионов Ca^{2+} и OH^- , присутствующих в жидкой фазе, приводит к возобновлению процесса гидратации.

В присутствии гипса гидратация C_3A также сопровождается образованием вначале аморфного слоя первичного продукта, стабилизируемого ионами Ca^{2+} и SO_4^{2-} . В соответствии с существующими предположениями, именно первичный слой продукта, а не этtringита, замедляет дальнейшее развитие гидратации и приводит к наступлению индукционного периода (рост кристаллов этtringита из вещества первичного слоя является, таким образом, вторичным явлением) [91]. В результате при обычной гидратации портландцемента процесс схватывания цементного теста контролируется преимущественно формированием зародышей фаз $Ca(OH)_2$ и геля C-S-H [108]. Впоследствии истощение ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в жидкой фазе цементного теста приводит к дестабилизации слоя, экранирующего C_3A , и гидратация последнего возобновляется.

Вместе с тем, если образование этtringита стимулировать тем или иным способом на ранней стадии гидратации, сокращая продолжительность индукционного периода в системе « C_3A + гипс», то это приведет к ускорению схватывания цементной композиции. На практике это достигается введением в

цементную композицию определенных алюмосодержащих соединений, легко вступающих в реакцию с гипсом с образованием этtringита [111], или соединений, стимулирующих образование этtringита из алюмосодержащих фаз портландцемента и гипса. В последнем случае примером может служить пирокатехин [93]. В свете вышесказанного, можно предположить, что пирокатехин, способный образовывать устойчивые, растворимые в воде, хелатные комплексы с ионами кальция и алюминия, оказывает дестабилизирующее влияние на первичный гидратированный слой, пассивирующий фазу C_3A . Вполне возможно, что такой экранирующий слой в присутствии пирокатехина не образуется вообще и гидратация фазы C_3A , в том числе в присутствии гипса, протекает без какой-либо задержки. Действие триэаноламина может осуществляться по аналогичному механизму.

Взаимодействие моноалюмината кальция (CA) – основной фазы алюминатных цементов с водой (рисунок 40) является характерным примером развития гидратации по так называемому «сквозьрастворному» механизму [91]. На это указывал еще Ле-Шателье, и в дальнейшем его выводы были подтверждены многочисленными исследованиями [108], хотя и в этом случае констатируется образование гидратированного, обогащенного алюминием, слоя при контакте CA с водой [91]. Растворение CA , являющееся, по всей видимости, конгруэнтным, приводит к достижению определенной величины пересыщения жидкой фазы теста в отношении продуктов гидратации (гидроалюминатов кальция и $Al(OH)_3$), при которой становится возможным формирование центров нуклеации, способных к дальнейшему росту. Соответственно, продолжительность индукционного периода определяется временем, необходимым для формирования устойчивых центров нуклеации; завершение индукционного периода обуславливает начало схватывания цементного теста. Продолжительность стадии нуклеации существенно сокращается в присутствии $C_{12}A_7$, в результате растворения которого жидкая фаза быстро достигает состояния пересыщения по C_2AlH_8 [91].

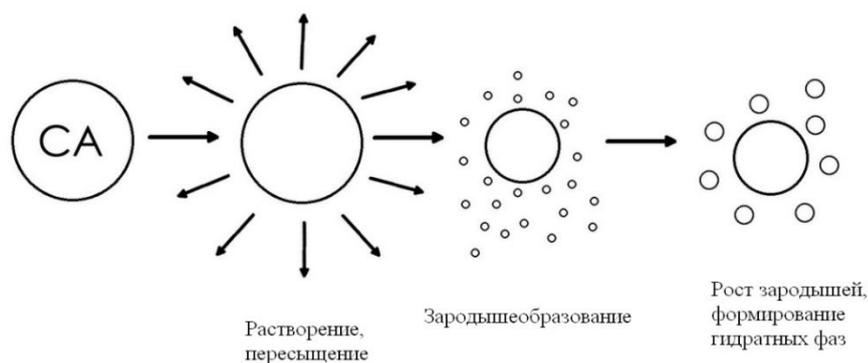


Рисунок 40 – Гидратация фазы СА [91]

В вяжущих системах с преобладанием СА действие пирокатехина, образующего с ионами алюминия и/или кальция очень прочные хелатные комплексы, по всей видимости, заключается в препятствовании образованию устойчивых зародышей гидратных фаз или подавлении их роста («отравление» центров нуклеации). В этом случае пирокатехин действует, как типичная добавка – замедлитель [112]. Однако образование зародышей гидроалюминатных фаз, происходящее при гидратации алюминатного цемента, можно замедлить добавлением очень малых дозировок пирокатехина. В этом отношении он значительно эффективнее других замедлителей, используемых в настоящее время на практике.

В связи с вышеизложенным весьма примечательным выглядит поведение цемента Ternal EV. Состоящий преимущественно из $C_{12}A_7$, который находится в «промежуточном» положении между C_3A и СА, а также содержащий в небольшом количестве C_3A (как установлено рентгенофазовым анализом, рисунок 30, раздел 5.1.1.), но не содержащий СА, данный цемент не имеет выраженной тенденции в отношении действия на него пирокатехина в применяемом диапазоне значений дозировок (рисунки 32 и 33, раздел 5.1.2).

Выводы по главе 5

1. В соответствии с данными физико-механических и физико-химических методов анализа пирокатехин замедляет гидратацию кальцевоалюминатных фаз

алюминатного цемента и образование гидратных фаз, обеспечивающих схватывание цементного теста и набора прочности.

2. Замедляющий эффект пирокатехина на гидратацию глиноземистого и высокоглиноземистого цемента, а также его сильное пластифицирующее действие проявляется при очень малых дозировках: для глиноземистого цемента в интервале от 0,002 % до 0,005 % от массы цемента, а для высокоглиноземистого цемента при дозировках выше 0,005 % масс.

3. Действие пирокатехина на низкоосновные алюминаты кальция (CA , CA_2), входящие в состав алюминатных и высокоалюминатных цементов, заключается в препятствовании образованию устойчивых зародышей гидратных фаз или в подавлении их роста.

4. Действие пирокатехина на высокоосновные алюминаты кальция (C_3A , $C_{12}A_7$) заключается в ускорение гидратации этих фаз, что обусловлено его дестабилизирующим влиянием на слой первичных гидратов, который в обычной ситуации замедляет взаимодействие этих фаз с водой.

5. Пирокатехин является эффективной добавкой способной влиять на сроки схватывания и реологию цементного теста. Однако его влияние сильно зависит от природы цемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Двухатомные фенолы, и в особенности *орто*-изомер - 1,2-дигидроксибензол (пирокатехин), в дозировках (0,002–0,01) % масс. оказывают наиболее стабильный, возрастающий с увеличением дозировки, пластифицирующий эффект на огнеупорные композиции, содержащие муллитовые и корундовые наполнители и стабилизированный коллоидный раствор SiO_2 в качестве высокотемпературного бесцементного связующего, по сравнению с дефлокулянтами других типов.

2. Наряду с увеличением подвижности растворных смесей, содержащих стабилизированные коллоидные частицы SiO_2 , двухатомные фенолы и в особенности пирокатехин, способствуют также сохранению подвижности смесей во времени. Известные диспергаторы других типов (триполифосфат натрия, поликарбоксилатные эфиры, лимонная кислота) оказываются при этом менее эффективными вследствие флокуляционных процессов, несовместимости показателей pH или дестабилизирующего влияния на ДЭС вокруг частиц.

3. Диспергирующий эффект, оказываемый на огнеупорные массы исследуемыми добавками, усиливается присутствием микрокремнезема (в дозировке до 5 масс%), который в дальнейшем целиком участвует в образовании фазы муллита в результате высокотемпературной обработки.

4. Присутствие диспергаторов и их природа не оказывают существенного влияния на прочность при сжатии (за исключением лимонной кислоты) и фазово-минералогический состав матричной части огнеупорных образцов после высокотемпературного обжига.

5. Пирокатехин при дозировках начиная от 0,002 % масс. и выше, наряду с пластифицирующим действием, замедляет схватывание и твердение вяжущих композиций на основе глиноземистых и высокоглиноземистых цементов, действуя на фазу $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в их составе и препятствуя образованию устойчивых зародышей гидратных фаз и подавлению их роста. Вследствие этого, данная добавка не может рассматриваться в качестве эффективного диспергатора для композиций, содержащих глиноземистые и высокоглиноземистые цементы.

6. Разработан муллитокорундовый огнеупорный состав со связующим на основе коллоидного кремнезема, обладающий высокой подвижностью, начальной прочностью 13 МПа, достаточной для дальнейшего технологического передвижения через 24 часа, конечной прочностью более 60 МПа, температурой применения не менее 1600 °С и термостойкостью не менее 30 термосмен. Выпущена опытно-промышленная партия в количестве 10 т, проведены промышленные испытания, подтверждающие соответствие состава заявленным характеристикам.

7. Разработан огнеупорный бесцементный корундовый состав со связующим на основе золя кремнезема. Выпущена опытно-промышленная партия в количестве 1 т. Проведены промышленные испытания подтверждающие высокие эксплуатационные характеристики.

Список литературы

1. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие/ Кащеев И. Д., Стрелов К. К., Мамыкин П. С. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.
2. Lee, W. E. Castable refractory concretes / W. E. Lee, W. Vieira, K. GhanbariAhari, H. Sarpoolaky, C. Parr // *Int. Mater. Rev.* - 2001. - Vol. 46, № 3. - P. 145-167.
3. Nouri-Khezrabad, M. Nano-bonded refractory castables / M. Nouri-Khezrabada, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie // *Ceram. Int.* - 2013. - Vol. 39. - P. 3479-3497.
4. Ismael, M. R. Refractory castables based on colloidal silica and hydratable alumina / M. R. Ismael, R. Salomro, V. C. Pandolfelli // *Am. Ceram. Soc. Bull.* - Vol. 86. - P. 58-62.
5. Ismael, M. R. Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables / M. R. Ismael, R. D. dos Anjos, R. Salomro, V. C. Pandolfelli // *Refractories Applications and News.* - 2006. - Vol. 11, № 4. - P. 16-20.
6. Sarkar, R. Silica sol bonded high alumina castable: effect of reduced sol / R. Sarkar, A. Kumar, S.P. Das, B. Prasad // *Refractories Worldforum.* - 2015. - Vol. 7, № 2.- P. 83-87.
7. Nouri-Khezrabad, M. Rheological performance of high alumina nano-bonded refractory castables containing carboxylic acids as additives / M. Nouri-Khezrabad, V. R. Salvini, A. P. Luz, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, V. C. Pandolfelli // *Ceram. Int.* - 2015. - Vol. 41. - P. 11251-11256.
8. Специальные цементы: Учебное пособие для вузов/ Т.В.Кузнецова, М.М.Сычев, А.П.Осокин, и др. – СПб: Стройиздат, 1997. – 34 с.
9. Андриевский, Р. А. Получение и свойства нанокристаллических и тугоплавких соединений // *Успехи химии.* – 1994. - № 5. – С. 431–448.
10. Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов // - М.: Металлургия. 972. – 752 с.

11. Luz, A. P. Refractories castable engineering / A. P. da Luz, M. A. L. Braudio, V. C. Pandolfelli / by Goller Verlag GmbH. Baden-Baden: Germany. – 2015. – 734 p.
12. Урьев, Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев / - М.: Химия. – 1988. – 256 с.
13. Kriechbaum, G. The Matrix Advantage System, a new approach to low moisture LC self-leveling alumina and alumina spinel castables / G. Kriechbaum, I. Stinnessen, V. Gnauck, J. O. Laurich [et al.] // International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany. – 1996. – P. 211 – 218.
14. Refractory Handbook // C. Schacht. – New York: Marcel Dekker, 2004. – 516 P.
15. Страхов, В. И. Об изменении фазового состава матриц огнеупорных бетонов $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ –при термическом воздействии / В. И. Страхов, В. В. Коржиков, Е. А. Павлова, А. Б. Жидков, Д. Е. Денисов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – №8. – 3–7 с.
16. Официальный сайт ГК «УралНИИСтром» [Электронный ресурс] // режим доступа: <http://www.uniis.ru/news/?id=56>
17. Van Garsel, D. High alumina cements and chemical binders / D. van Garsel // Training given seminar «Refractories technology – an introduction and update» Institute of Refractories Engineering, IER, South Africa. – 1995. – P. 1-15.
18. Парр, К. Аллюминаткальциевые цементы для бетонов с пониженным содержанием цемента / К. Парр, Ф. Симонен, В. Муха, К Вермейер // Новые огнеупоры. – 2006. - №4. – С. 135–141.
19. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих веществ / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
20. Parr, C. Calcium aluminate cement – what happens things go wrong // C. Parr // in Proc. of IRE Annual Conf. – London: UK. – 2008. – P. 1-11.
21. Parker, K. M. Refractory calcium aluminate cements / K. M. Parker, J. H. Sharp // Transactions and Journal of the British Ceramic Society. – 1982. – V. 81. – P. 35-42.

22. George, C. M. Aspects of calcium aluminate cement (CAC) hydration (Presented at the Refractories Symposium) / C. M. George // The American Ceramic Society, St. Louis Section, St. Louis. – 1994. – 24 p.
23. Кащеев, И. Д. Технология неформованных огнеупоров: монография / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной. – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2022. – 424 с.: ил., табл.
24. Пивинский, Ю. Е. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Коллоидный компонент и вяжущие свойства / Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан, С. Г. Семикова, М. А. Трубицин // Огнеупоры. – 1989. - №2. – С. 13–18.
25. Пивинский, Ю. Е. Неформованные огнеупоры. Справочное издание. В 2-х томах. Т.1. Книга 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский // - М.: Теплоэнергетик. – 2003. – 442 с.
26. Тейлор, Х. Химия цементов. Пер. с англ. / Х. Тейлор – М.: Мир, 1996. –560с.
27. Sourì, A. R. The effect of nano-structured colloidal silica on the properties of tabular alumina castables / A. R. Sourì, B. Mirhadi, N. F. Kashani // Interceram. – 2008. – V. 57. - №6. – P.414 – 416.
28. Пивинский, Ю. Е. Бесцементные огнеупорные бетоны. Часть 4. Огнеупорные бетоны на кремнезольных связующих / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. – 2020. - № 3. – С. 20–29.
29. Braulio, M. A. Colloidal alumina as a refractory binder / M. A. Braulio, C. Tontrup, J. Medeiros, V. C. Pandolfelli // In Proceedings of 35th Alajar Congress, Lima, Peru, 2000. – P. 1-10.
30. Шнайдер, Ж. Влияние добавок на термомеханические свойства огнеупорных бетонов на золь-гель связующем/ Ж. Шнайдер, Р. Телле, Т. Тоннесен // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №1–2. – 85–89 с.
31. Официальный сайт ООО «Компас» [Электронный ресурс] // режим доступа: <http://www.compass-kazan.ru/>

32. Официальный сайт ООО «Промстеклоцентр» [Электронный ресурс] // режим доступа: <http://www/prom-steklo.ru/production/silicasol/>
33. Официальный сайт ООО «Экокремний» [Электронный ресурс] // режим доступа: <http://www:aerosil.su/zol/>
34. Брыков, А. С. Силикатные растворы и их применение: учебное пособие / А. С. Брыков. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2009. – 54 с.
35. Корнеев, В. И. Растворимое жидкое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов, Санкт-Петербург: Сройиздат, СПб., 1996. – 216 с.: ил.
36. Брыков, А. С. Химия силикатных и кремнеземсодержащих вяжущих материалов: учебное пособие / А. С. Брыков. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2011. – 147 с.
37. Шабанова, Н.А. Коллоидная химия нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова. – М: Лаборатория знаний, 2016. – 331 с.
38. Radczewski, O. E. Investigation of silicic acid sols by means of the electron microscope / O.E. Radczewski, H. Richter // *Kolloid-Z.* – 1941. – Vol. 96(1) – P. 41-49
39. Mukhopadhyay, S. Effect of Alumina Sol in No-Cement Refractory Castables / S. Mukhopadhyay, S. Mahapatra, P. Mukherjee, T. Dasgupta & S. K. // *Das - Transactions of the Indian Ceramic Society*, - 2000 - Vol. 60 N. 2. - P. 63–67
40. Yu, J. The transformation mechanism from suspension to green body and the development of colloidal forming / J. Yu, J. Yang, Y. Huang // *Ceramics International*. – 2011. – Vol.37 – P. 1435 - 1451
41. Iler, R.K. The chemistry of silica, solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry / R.K Iler / New York: John Wiley, 1979. – P.800-900
42. Ismael, M.R. Silica sol as a binder agent for refractory castables / M.R. Ismael, F.T. Ramal Jr., V.C. Pandolfelli // *Ceramica* – 2006. – Vol.52 – P. 82 – 87
43. Parr, C. The advantages of calcium aluminate cement as a castable bonding system / C. Parr, C. Wöhrmeyer // *In Proceedings of 42nd Symposium on Refractories*, St. Louis, USA – 2006. – P. 1-20.

44. Innocentini, M.D.M. Permeability of high-alumina refractory castables based on various hydraulic binders / M.D.M. Innocentini, A.R.F. Pardo, V.C. Pandolfelli // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2002 – Vol.85 (6) – P. 1517-1521
45. Николаев, И. О. Исследование связок на основе неорганических золь для производства формованных огнеупорных изделий / И. О. Николаев, М. Е. Воронков // *Сборник тезисов VII Научно-технической конференции студентов и молодых ученых «Неделя науки 2017»*. — СПб.: 2017 — С. 145.
46. Dos Anjos, R.D. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions / R.D. dos Anjos, M.R. Ismael, I.R. Oliveira, V.C. Pandolfelli // *Ceramics International* – 2008 – Vol. 34 – P. 165 - 171
47. Bergna, H.E., Colloid chemistry of silica / H.E. Bergna // *American Chemical Society, Washington, USA.* – 1994. – P.1-695
48. Souri, A. Improving thermos-mechanical properties of tabular alumina castable via using nano-structured colloidal silica / A. Souri, F. Kashaninia, H. Sarpoolaki // *In Proceedings of 1st International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, Crimea, Ukraine.* – 2011. – P. 254-259
49. Badiie, S. H. Non-cement refractory castables containing nano-silica: performance, microstructure, properties / S. H. Badiie, S. Otrój // *Ceram.-Silikaty* – 2009 – Vol. 53(4) – P. 297-302
50. Hiemenz, P. C. Principles of colloidal and surface chemistry. 2nd Ed. / P. C. Hiemenz – New York: Marcel Dekker, - 1986. – P. 145-230
51. Fritz, G. Electrosteric stabilization of colloidal dispersions / G. Fritz, V. Schädler, N. Willenbacher, N. J. Wagner // *Langmuir* – 2002 – Vol.18 – P. 6382 - 6390
52. Overbeek, J. Th. G. Interparticle forces in colloidal science / J. Th. G. Overbeek // *Powder Technology*– 1984 – Vol. 37 – P. 195 - 208
53. Oliveira, I. R. Dispersion and packing of particles – Basic principles and applications to ceramic processing (In Portuguese) / I. R Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli – São. Paulo: Fazenda Arte Editorial, - 2000 – P. 1-224
54. Lewis, J. A. Colloid processing of ceramics / J. A. Lewis // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2000 – Vol. 83 (10) – P. 2341 - 2359

55. Hunter, R.J. Introduction to modern colloid science / R.J. Hunter – New York: Oxford Science Publications, - 1994 – P.153 - 190
56. Napper, D. H. Steric stabilization / D. H. Napper // J. Colloid and Interface Science, – 1977 – Vol. 58(2) – P. 390 - 406
57. Kubens, S. Interaction of cement and admixtures and its influence on rheological properties/ S. Kubens. – Göttingen: Cuvillier, 2010. – P. 163
58. Goodwin, J. W. Colloids and interfaces with surfactants and polymers – An introduction / J. W. Goodwin – West Sussex: John Wiley & Sons Inc., - 2004 – P. 127 - 180
59. Boufi, S. Interaction of cationic and anionic polyelectrolyte with SiO₂ and Al₂O₃ powders / S. Boufi, S. Baklouti, C. Pagnoux, J. F. Baumard // J. Euro. Ceram. Soc., – 2002 – Vol. 22 – P. 1493–1500
60. Studart, A.R. Selection of dispersants for high-alumina zero-cement refractory castables / A.R. Studart, V.C. Pandolfelli, E. Tervoort, L.J. Gauckler / J. Euro. Ceram. Soc., - 2003 – Vol. 23(7) – P. 997–1004
61. Hommer, H. Polycarboxylate ether dispersants: interaction with microsilica containing low cement castables / H. Hommer // In Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR'09) – 2009 – P. 1-4
62. Jiang, B. Dispersion and rheological properties of ceramic suspensions using linear polyacrylate copolymers with carboxylic groups as superplasticizer / B. Jiang, S. Zhou, H. Ji, B. Liao, H. Pang // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects – 2012 – Vol. 396 – P. 310–316
63. Otroj, S. The effect of deflocculants on the self-flow characteristics of ultra-low cement castables in Al₂O₃-SiC-C system / S. Otroj, M.A. Bahrevar, F. Mostarzadeh, M.R. Nilforoshan // Ceramics International, – 2005 – Vol. 31 – P. 647-653
64. Martell, A.E. Critical stability constants, v.3. Other organic ligands / A.E. Martell, R.M. Smith – New York: Plenum – 1989 – P. 34-79
65. Baklouti, S. Processing of aqueous α -Al₂O₃, α -SiO₂ and α -SiC suspensions with polyelectrolyte / S. Baklouti, C. Pagnoux, T. Chartier, J.F. Baumard // J. Euro. Ceram. Soc. – 1997 – Vol. 17 – P. 1387–1392

66. Baklouti, S. Effect of copolymer dispersant structure on the properties of alumina suspensions / S. Baklouti, M.R.R. Romdhane, S. Boufi, C. Pagnoux, T. Chartier, J.F. Baumard // *J. Euro. Ceram. Soc.* – 2003 – Vol. 23 – P. 905 - 911
67. Hidber, P. C. Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions / P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler // *J. Euro. Ceram. Soc.* – 1997 – Vol. 17 – P. 239–249
68. Hidber, P.C. Citric acid – a dispersant for aqueous alumina suspensions / P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996 – Vol. 79 – P. 1857 - 1867
69. Shih, C.J. Stability of colloidal silicon nitride suspension with polyelectrolyte / C.J. Shih, M.H. Hon // *Ceramics International*, – 2000 – Vol. 26 – P. 47 - 55
70. Liu, Y.Q. Comparative study on the stabilizing effect of 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and citric acid for alumina suspensions / Y.Q. Liu, L. Gao, J.K. Guo // *Colloid Surface* – 2001 – Vol. 193 – P. 187 – 195
71. Liu, Y.Q. Adsorption of PBTCA on alumina surfaces and its influence on the fractal characteristics of sediments / Y.Q. Liu, L. Gao, L. Yu, J.K. Guo // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2000 – Vol. 227 – P. 164 – 170.
72. Hackley, V.A. Colloidal processing of silicon nitride with poly(acrylic acid): II, Rheological properties / V.A. Hackley // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998 – Vol. 81 – P. 2421–2428
73. Studart, A.R. Dispersants for high-alumina castables / A.R. Studart, J. Gallo, V.C. Pandolfelli // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2002 – Vol. 81(4) – P. 36 – 44
74. Jolicoeur, C. Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts / C. Jolicoeur, M.A. Simard // *Cement Concrete Comp.* – 1998 – Vol. 20 – P. 87 – 101.
75. Tanaka, Y. A new admixture for high performance concrete. Radical Concrete Technology / Y. Tanaka, S. Matsuo, A. Ohta, M. Ueda. In: R.K. Dhir, P.C. Hewlett, eds.– London: E & FN Spon, - 1996 – P. 291 – 300.

76. Uchikawa, H. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture / H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki // *Cement Concrete Res.* – 1997 – Vol. 27 – P. 37 – 50.
77. Yamada, K. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer / K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa // *Cement Concrete Res.* – 2000 – Vol. 30 – P. 197 – 207
78. Бартон, Д. Общая органическая химия. Том 2. Кислородсодержащие соединения / Д. Бартон, У.Д. Оллис, Под ред. Н. К. Кочеткова. - М.: Химия, 1983. – 856 с.
79. Неницеску, К.Д. Органическая химия / К.Д. Неницеску. - М.: ИИЛ, т.1., 1963. – 863 с.
80. Петров, А. А. Органическая химия: учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бадьян, А. Т. Трощенко // под ред. М. Д. Стадничука – 5-е изд., перераб. и доп. – СПб.: «Иван Фёдоров», 2002. – 624 с., илл.
81. Диденко, С.И. Органические синтезы. Часть 1/ С. И. Диденко, К. Бюлер, Д. Пирсон. – М.: Мир, 1973. – 281 с.
82. Органическая химия: учебное пособие/ О.Я. Нейланд // М.: Высшая школа, 1990. – 751с.
83. Харлампович, Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю. В. Чуркин. –М.: Химия, 1974. – 376 с.
84. Курц, А. Л.Фенолы и хинон/ А.Л. Курц, М.В. Ливанцов, Л. И. Ливанцова. - М.: МГУ, 1996. – 180 с.
85. Cooney, A.P. The acid-base behavior of hexamine and its N-acetyl derivatives / A.P. Cooney, M. R. Crampton, P. Golding // *Journal of the Chemical Society.* – 1986. – № 2(6). – P. 835–839
86. Prodromou, K.P. Extractable aluminum from soils by catechol / K.P. Prodromou, J.M. Kalovoulos // *Soil Technology.* – 1994. – Vol. 7. – P. 137-143
87. Айлер, Р. Химия кремнезема / Р. Айлер; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 416 с. – 1 ч.

88. McBride, M.B. Chemisorption of catechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surface / M.B. McBride, L.G. Wesselink // Environ. Sci. Technol. –1988. – Vol. 2 (6) – P. 703-708
89. Sasan, K. Removing dissolved silica from waste water with catechol and active carbon. Report SAND2017-0554 / K. Sasan, P. V. Brady, J. L. Krumhansl, T. M. Nenoff // SANDIA, Albuquerque: Sandia National Laboratories. – 2017. – P. 17
90. Shapolova, E. G. Mechanochemical Interaction of Silicon Dioxide with Chelating Polyphenol Compounds and Preparation of the Soluble Forms of Silicon / E. G. Shapolova, K. G. Korolev, O. I. Lomovsky // Chemistry for Sustainable Development. – 2010 – Vol. 18. – P. 575-580
91. Kurdowski, W. (2014) Cement and Concrete Chemistry. Springer, Dordrecht. <http://www.springer.com/la/book/9789400779440>, <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7>
92. Юстнес, Х. Ускорение замедлением / Х. Юстнес // Цемент и его применение – 2012 – № 5 - С. 32–37
93. Брыков, А. С. Влияние пирокатехина на гидратацию портландцемента в ранний период / А. С. Брыков, Н. С. Парицкая, М. В. Мокеев // Цемент и его применение – 2016 – № 6 - С. 80–82
94. Юхневский, П. И. О взаимосвязи кинетики твердения цементного бетона с добавками на основе замещенных фенолов и химического строения мета-и пара-заместителей / П. И. Юхневский, Г. Т. Широкий // Вестник БНТУ. – 2008. – №1. – С.15-17
95. Пат. 2439015 Российская Федерация, МПК С04В 103/32. Полифункциональный суперпластификатор для бетонной смеси и строительного раствора / А. А. Дмитриев, М. Г. Злотников, Г. Н. Тузенко; заявитель и патентообладатель ООО «НПЦ Технопласт»; заявл. 09.04.10; опубл. 10.01.12
96. Официальный сайт ООО «ТД Алюцем» [Электронный ресурс] // режим доступа: <http://www.alucem.ru/catalog/>
97. Некрасова, О. К. Влияние пирокатехина на свойства огнеупорных бетонных смесей на основе коллоидных связующих / О. К. Некрасова, А. С.

Брыков, М. Е. Воронков // Материалы научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2018. – С. 102.

98. Воронков, М. Е. Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных бетонных смесей на основе кремнеземсодержащих коллоидных связующих / М. Е. Воронков, А. С. Брыков, О. К. Некрасова, С. С. Павлов // Новые огнеупоры. – 2018. – № 10. – С.49-52.

99. Некрасова, О. К. Муллитовые огнеупоры с нанодисперсными компонентами и дефлокулянтами / О. К. Некрасова, А. С. Брыков, М. Е. Воронков // XVII Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2019) при поддержке журнала «Новые огнеупоры». – 2019. - № 5. – С. 47.

100. Некрасова, О. К. Влияние пирокатехина и других дефлокулянтов на свойства огнеупорных бетонов на коллоидном связующем / О. К. Некрасова, Е. А. Кузнецова, С. С. Павлов, М. Е. Воронков // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2019. – № 50 (76). – С.28-31.

101. Кузнецова, Е. А. Влияние наличия микрокремнезема в составе муллитокорундовых огнеупоров на эффективность дефлокулянтов / Е. А. Кузнецова, О. К. Некрасова, С. С. Павлов // Сборник тезисов X Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2020». – СПб.: 2020. – С. 179

102. Brykov, A. Peculiar Set-Retarding Effect of Miserly Amounts of Pyrocatechol on Calcium Aluminate Cement Hydration / A. Brykov, M. Voronkov, O. Nekrasova, M. Mokeev // Materials Sciences and Applications. – 2018. – Vol. 9. – P.455-463.

103. Некрасова, О. К. Влияние пирокатехина на гидратацию глиноземистого цемента / О. К. Некрасова, С. С. Павлов, А. А. Кунакужина // Сборник тезисов VII научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки-2018» в СПбГТИ (ТУ). – СПб.: 2018. – С. 142.

104. Некрасова, О. К. Влияние пирокатехина на гидратацию высокоглиноземистого цемента / О. К. Некрасова, Е. А. Кузнецова, С. С. Павлов // Сборник тезисов IX Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2019» – СПб.: 2019. – С. 160.

105. Сафина, А. В. Влияние пирокатехина на смеси портландского и глиноземистого цементов / А. В. Сафина, О. К. Некрасова // Сборник тезисов IX Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2019» - СПб.: 2019. – С. 167.

106. Fernandez, L. [et al.]. Infrared spectroscopy in the analysis of building and construction materials. A: "Infrared spectroscopy. Book 1" / L. Fernandez, [et al.]. // Intech - 2012 – P. 357–372.

107. Cong, X. Hydration of calcium aluminate cements: a solid-state ^{27}Al NMR study / X. Cong, R.J. Kirkpatrick // J. Am. Ceram. Soc. – 1993 – Vol. 76 (2) – P. 409 - 416

108. Taylor, H. (1997) Cement Chemistry. 2nd Edition, Thomas Telford, London. <https://doi.org/10.1680/cc.25929>

109. Bensted, J. Structure and Performance of Cements / J. Bensted [и др.]; под ред. J. Bensted, P. Barnes. – London: Taylor & Francis Group, 2008. – 584 p.

110. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition / под ред. Peter Hewlett. – Elsevier Science & Technology Books, 2003. – 1092 pp.

111. Myrdal, R. (2007) Accelerating Admixtures for Concrete. State of the Art: SINTEF Report N SBF BK A07025, Trondheim.

112. Aïtcin, P.-C. Science and Technology of Concrete Admixtures / P.-C. Aïtcin, R. J. Flatt R. J. Elsevier, Cambridge, 2016.

Приложение А

Акт о выпуске опытно-промышленной партии бесцементного корундового бетона

Утверждаю

Генеральный директор

ООО «Алитер-Акси»

Жидков А.Б.

13 апреля 2022г



Акт

о выпуске опытно-промышленной партии бесцементного корундового бетона

Настоящий акт составлен представителями ООО «Алитер-Акси»: директором отдела огнеупорных материалов Денисовым Д.Е и заместителем директора отдела огнеупорных материалов по производству Гарабаджиу А.А. о том, что в феврале 2022 года была произведена опытно-промышленная партия бесцементного корундового бетона со связующим на основе коллоидного оксида кремния по составу разработанному Некрасовой О.К на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ(ТУ). Объем партии составил 1 т. Назначение: для замены набивной корундовой массы МКН-94 при футеровке ковша для разливки чугуна малой емкости. Назначение: для ремонта печи с шагающими балками. Заявленные технические характеристики представлены в таблицах 1 и 2. Результаты контроля качества опытной партии представлены в таблице 3.

Таблица 1 – Химический состав, %

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
90	9	0,1	0,1

Таблица 2 – Основные физические характеристики

Температура применения	1650 °С
Плотность после обжига при 800 °С, не менее	3,0 г/см ³
Предел прочности при сжатии:	
После сушки при 110 °С, не менее	30 МПа
После обжига при 800 °С, не менее	60 МПа
Усадка после обжига при 1600 °С, не более	-0,2 %

Таблица 3 – Результаты контроля качества опытной партии

Плотность, г/см ³ при температуре термообработки, °С			Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С				Дополнительное изменение линейных размеров, % при температуре, °С			
20	110	800	20	110	800	1600	800	1400	1500	1600
3,12	3,07	3,02	14	33	73	100	-0,05	-0,50	+0,10	+0,2

Получены положительные отзывы по результатам проведения промышленных испытаний опытно-промышленной партии бетона.

Разработанный состав бесцементного корундового бетона рекомендовано применять для изготовления изделий и нанесения защитной футеровки тепловых агрегатов, работающих при температурах выше 1600 °С и подвергающихся значительным колебаниям температур.

ООО «Алитер-Акси»
 Директор отдела
 огнеупорных материалов

Денисов Д.Е.

Заместитель директора отдела
 огнеупорных материалов по производству

Гарабаджиу А.А.

СПбГТИ(ТУ)
 Аспирантка кафедры химической
 технологии тугоплавких неметаллических
 и силикатных материалов

Некрасова О.К.

Приложение Б

Акт о выпуске опытно-промышленной партии бесцементного муллитокорундового бетона



Утверждаю
Генеральный директор
ООО «Алитер-Акси»
Жидков А.Б.
«19» мая 2021г

Акт

о выпуске опытно-промышленной партии бесцементного муллитокорундового бетона

Настоящий акт составлен представителями ООО «Алитер-Акси»: директором отдела огнеупорных материалов Денисовым Д.Е и заместителем директора отдела огнеупорных материалов по производству Гарабаджиу А.А. о том, что в феврале 2021 года была произведена опытно-промышленная партия бесцементного муллитокорундового бетона со связующим на основе коллоидного оксида кремния по составу разработанному Некрасовой О.К на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ(ТУ). Объем партии составил 10 т. Назначение: для футеровки крышек промковшей. Заявленные технические характеристики представлены в таблицах 1 и 2. Результаты контроля качества опытной партии представлены в таблице 3. Термостойкость опытной партии более 30 смен (определена по схеме 1000 °С – вода).

Таблица 1 – Химический состав, %

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
72	24	1	0,1

Таблица 2 – Основные физические характеристики

Температура применения	1600 °С
Плотность после обжига при 800 °С, не менее	2,55 г/см ³
Предел прочности при сжатии:	
После сушки при 110 °С, не менее	20 МПа
После обжига при 800 °С, не менее	60 МПа
Усадка после обжига при 1600 °С, не более	+1,5 %

Таблица 3 – Результаты контроля качества опытной партии

Плотность, г/см ³ при температуре термообработки, °С			Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С				Дополнительное изменение линейных размеров, % при температуре, °С			
20	110	800	20	110	800	1600	800	1400	1500	1600
2,65	2,59	2,55	13	28	69	72	-0,02	+0,80	+1,5	+1,5

Получены положительные отзывы по результатам проведения промышленных испытаний опытно-промышленной партии бетона.

Разработанный состав бесцементного муллитокорундового бетона рекомендовано применять для изготовления изделий и нанесения защитной футеровки тепловых агрегатов, работающих при температурах выше 1600 °С и подвергающихся значительным колебаниям температур.

ООО «Алитер-Акси»
Директор отдела
огнеупорных материалов

Денисов Д.Е.

Заместитель директора отдела
огнеупорных материалов по производству

Гарабаджи А.А.

СПбГТИ(ТУ)
Аспирантка кафедры химической
технологии тугоплавких неметаллических
и силикатных материалов

Некрасова О.К.

Приложение В

Акт о выпуске опытно-промышленной партии бесцементного муллитокорундового бетона



Утверждаю
Генеральный директор

ООО «Алитер-Акси»

Жидков А.Б.

«25» апреля 2021 г.

Акт

о выпуске опытно-промышленной партии бесцементного муллитокорундового бетона

Настоящий акт составлен представителями ООО «Алитер-Акси»: директором отдела огнеупорных материалов Денисовым Д.Е и заместителем директора отдела огнеупорных материалов по производству Гарабаджиу А.А. о том, что в марте 2021 года была произведена опытно-промышленная партия бесцементного муллитокорундового бетона со связующим на основе коллоидного оксида кремния по составу разработанному Некрасовой О.К на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ(ТУ). Объем партии составил 6 т. Назначение: для ремонта печи с шагающими балками. Заявленные технические характеристики представлены в таблицах 1 и 2. Результаты контроля качества опытной партии представлены в таблице 3.

Таблица 1 – Химический состав, %

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
85	11	0,9	0,2

Таблица 2 – Основные физические характеристики

Температура применения	1600 °С
Плотность после обжига при 800 °С, не менее	2,8 г/см ³
Предел прочности при сжатии:	
После сушки при 110 °С, не менее	30 МПа
После обжига при 800 °С, не менее	70 МПа
Усадка после обжига при 1600 °С, не более	±0,5 %

Таблица 3 – Результаты контроля качества опытной партии

Плотность, г/см ³ при температуре термообработки, °С			Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С				Дополнительное изменение линейных размеров, % при температуре, °С		
20	110	800	20	110	800	1600	800	1500	1600
2,95	2,90	2,88	11	33	81	115	-0,05	+0,05	-0,20

Получены положительные отзывы по результатам проведения промышленных испытаний опытно-промышленной партии бетона.

Разработанный состав бесцементного муллитокорундового бетона рекомендовано применять для изготовления изделий и нанесения защитной футеровки тепловых агрегатов, работающих при температурах выше 1600 °С и подвергающихся значительным колебаниям температур.

ООО «Алитер-Акси»
Директор отдела
огнеупорных материалов

Денисов Д.Е.

Заместитель директора отдела
огнеупорных материалов по производству

Гарабаджиу А.А.

СПбГТИ(ТУ)
Аспирантка кафедры химической
технологии тугоплавких неметаллических
и силикатных материалов

Некрасова О.К.

Приложение Г

Акт о выпуске опытной партии бесцементного муллитокорундового бетона



Утверждаю
Генеральный директор
ООО «Алитер-Акси»
Жидков А.Б.

«12» января 2023г

Акт

о выпуске опытной партии бесцементного муллитокорундового бетона

Настоящий акт составлен представителями ООО «Алитер-Акси»: директором отдела огнеупорных материалов Денисовым Д.Е и заместителем директора отдела огнеупорных материалов по производству Гарабаджиу А.А. о том, что в сентябре 2022 года была произведена опытная партия бесцементного муллитокорундового бетона на основе коллоидного оксида кремния по составу разработанному Некрасовой О.К на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ(ТУ). Объем партии составил 0,05т. Назначение: для горячего ремонта футеровки стекловаренной печи. Заявленные технические характеристики представлены в таблицах 1 и 2. Результаты контроля качества опытной партии представлены в таблице 3.

Таблица 1 – Химический состав, %

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
88	9	0,3	0,1

Таблица 2 – Основные физические характеристики

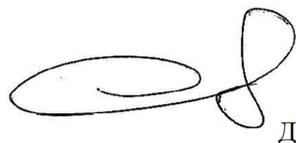
Температура применения	1650 °С
Плотность после обжига при 800 °С, не менее	2,95 г/см ³
Предел прочности при сжатии:	
После сушки при 110 °С, не менее	30 МПа
После обжига при 800 °С, не менее	80 МПа
Усадка после обжига при 1600 °С, не более	-1,0 %

Таблица 3 – Результаты контроля качества опытной партии

Плотность, г/см ³ при температуре термообработки, °С			Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С				Дополнительное изменение линейных размеров, % при температуре, °С			
20	110	800	20	110	800	1600	800	1400	1500	1600
3,00	2,97	2,95	10	32	85	120	-0,10	-0,40	-0,20	-0,90

В январе 2023 года был проведен горячий ремонт футеровки стекловаренной печи в зоне регенератора в присутствии Некрасовой О.К. Получены положительные отзывы по результатам проведения горячего ремонта опытной партии бетона. На данный момент ведется проверка стойкости (срок службы) отремонтированного шва.

ООО «Алитер-Акси»
 Директор отдела
 огнеупорных материалов



Денисов Д.Е.

Заместитель директора отдела
 огнеупорных материалов по производству



Тарабаджиу А.А.

СПбГТИ(ТУ)
 Аспирантка кафедры химической
 технологии тугоплавких неметаллических
 и силикатных материалов



Некрасова О.К.