

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



ВЛАСОВ АЛЕКСЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

**ЖАРОСТОЙКИЕ ВЯЖУЩИЕ И БЕТОНЫ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО
ШЛАМОВОГО ОТХОДА**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Хлыстов Алексей Иванович



САМАРА – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ПРЕИМУЩЕСТВА ПРИМЕНЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ.....	13
1.1 Вяжущие в составах жаростойких бетонов.....	13
1.2 Заполнители в составах жаростойких бетонов.....	30
1.3 Жаростойкие бетоны с применением отходов промышленности.....	36
1.4 Выводы. Рабочая гипотеза и задачи исследования.....	44
2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	46
2.1 Стандартные методики, используемые в работе.....	46
2.2 Характеристика исходных материалов.....	58
2.3 Свойства высокоглиноземистых отходов промышленности.....	62
3 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОГО ЖАРОСТОЙКОГО ВЯЖУЩЕГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ЦЕМЕНТОВ И ШЛАМА ЩЕЛОЧНОГО ТРАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ.....	70
3.1 Выбор оптимальной композиции жаростойкого вяжущего на портландцементе.....	70
3.2 Жаростойкие вяжущие на глиноземистом цементе с пониженной водопотребностью.....	83
3.3 Фазово-структурные превращения жаростойкого цементного камня, происходящие при твердении и нагревании.....	87
3.4 Жаростойкие растворы и бетоны на основе смешанных жаростойких вяжущих.....	102
3.5 Выводы.....	111
4 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И СИЛИКАТ-ГЛЫБЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЛАМА ЩЕЛОЧНОГО ТРАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ.....	113

4.1 Исследования основных физико-термических свойств смешанных жаростойких жидкостекольных вяжущих. Математическое планирование эксперимента.....	113
4.2 Жаростойкие бетоны на смешанном вяжущем на основе жидкого стекла.....	128
4.3 Жаростойкие бетоны на смешанном вяжущем с применением силикат-глыбы.....	135
4.4 Изучение химической стойкости разработанных жаростойких бетонов на основе смешанных вяжущих.....	151
4.5 Выводы.....	152
5 ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ СМЕШАННЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ И ИХ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ.....	154
5.1 Опытнo-промышленные испытания тяжелого жаростойкого бетона на смешанных вяжущих на основе глиноземистого цемента в футеровке вагонеток туннельных печей.....	156
5.2 Опытнo-промышленные испытания легкого жаростойкого бетона на смешанных вяжущих на основе глиноземистого цемента в футеровке вагонеток туннельных печей.....	159
5.3 Технико-экономическая эффективность применения жаростойких бетонов на смешанном гидравлическом вяжущем.....	161
5.4 Выводы.....	164
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	165
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	169
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	193
Приложение А. Акт о внедрении в учебный процесс результатов научного исследования.....	194
Приложение Б. Акт о проведении опытно-промышленного внедрения.....	195
Приложение В. Временная технологическая инструкция по выполнению футеровки вагонеток туннельных печей с применением жаростойкого	

бетона на основе глинозёмистого цемента с добавкой нанотехногенного отхода.....	196
--	-----

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность избранной темы. Активно развивающиеся машиностроительный комплекс, металлургическая отрасль, а также промышленность строительных материалов требуют применения новых огнеупорных футеровочных композитов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Такие материалы в виде жаростойких композитов возможно получить в результате введения в традиционные вяжущие вещества (портландцемент, глинозёмистый цемент, натриевое жидкое стекло и силикат-глыба) нанотехногенного сырья, способного участвовать в процессах формирования направленной структуры цементного камня на стадиях нормально-влажностного твердения и высокотемпературного обжига.

Преимущества жаростойких бетонов перед штучными керамическими огнеупорами состоят в следующем:

- футеровка, выполненная с применением жаростойких бетонов, имеет минимальное количество швов – самых «узких» мест любых футеровок, откуда начинается разрушение;
- жаростойкие бетоны возможно получать как на гидравлических, так и на химических связующих, что позволяет применять их в футеровках с различными агрессивными средами;
- за счёт сокращения числа швов в футеровках печей снижается расход тепловых ресурсов, повышается производительность труда обслуживающего персонала и увеличивается межремонтный цикл работы тепловых агрегатов.

Несмотря на значительные преимущества жаростойких бетонов, в современной отечественной практике большинство футеровок тепловых агрегатов возводится пока ещё с использованием штучных керамических огнеупоров. Это обстоятельство объясняется рядом причин, одна из которых – малое число специализированных участков, баз и заводов по выпуску блоков и других изделий из жаростойких бетонов. Низкий объем выпуска блоков и изделий из жаростойкого бетона сдерживает разработку типовых проектов футеровок тепловых агрегатов с применением промышленных бетонных элементов.

Весьма актуальным является применение высокоглиноземистого шламового сырья – отхода цветной металлургии, в качестве полифункциональной добавки в составах жаростойких вяжущих, позволяющей снизить водоцементное и жидкостно-твердое отношения и способствовать образованию высокотемпературных соединений в процессе их нагрева.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием ВУЗам Министерства образования и науки РФ в части проведения научно-исследовательских работ №01201459062 (2012-2014 гг.), в рамках темы НИР Самарского государственного архитектурно-строительного университета «Теоретические и практические аспекты управления качеством материалов общестроительного и специального назначения», шифр проекта 7.5792.2011.

Степень разработанности темы исследования.

Теоретическую и методологическую основы диссертационного исследования составили фундаментальные работы в области строительного материаловедения Баженова Ю.М., Комохова П.Г., Чернышева Е.М., Рахимова Р.З., Соломатова В.И. и других ученых. Опираясь на теоретические исследования данных ученых [24; 25; 154], бесспорно, можно сделать вывод о том, что снижение водоцементного фактора в бетонных смесях положительно сказывается на прочностных показателях строительных композитов, в том числе, жаростойких бетонов. Необходимо отметить, что исследования в области жаростойких бетонов в нашей стране в большей степени изначально связаны с научными работами проф. Некрасова К.Д. и его школы [111-117]. Применением различных минеральных вяжущих в составах жаростойких бетонов занимались следующие ученые: Кузнецова Т.В. [61; 87-89; 118], Арбузова Т.Б. [14-16], Калашников В.И. [69], Новопашин А.А. [120], Абызов А.Н. [1-3; 11], Хвастунов В.Л. [69], Абызов В.А. [1-11], Пивинский Ю.Е. [136], Тотурбиев Б.Д. [166-171], Горлов Ю.П. [54], Будников П.П. [29; 178], Копейкин В.А. [77], Хорошавин Л.Б. [191], Хаджишалапов Г.Н. [174], Сычев М.М. [158], Судакас Л.Г. [157], Чумаченко Н.Г. [127; 192; 193] и другие [48; 76; 84-86; 104; 130; 131; 152; 153; 155; 156; 162; 194; 197; 199].

Своего развития требуют вопросы направленного регулирования структуры и соответственно свойств жаростойких композиций на основе гидравлических вяжущих, а также с применением натриевого жидкого стекла и силикат-глыбы. Проблеме повышения физико-термических параметров огнеупорных футеровочных материалов посвящены многие работы ученых, но, несмотря на уже накопленный теоретический и практический материал, всестороннего исследования не получили вопросы получения смешанных жаростойких вяжущих с использованием нанотехногенного сырья в виде высокоглиноземистого шлама, присутствие которого способствует образованию при нагревании в структурах жаростойких композиций высокотемпературных соединений.

Цель и задачи работы. Целью работы является разработка широкой гаммы жаростойких бетонов с повышенными физико-термическими параметрами на основе гидравлических цементов и жидкостекольных композиций с использованием нанотехногенного сырья высокоглиноземистого состава.

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

- обоснование возможности использования нанотехногенного сырья высокоглиноземистого состава в качестве высокоэффективного наполнителя полифункционального действия в цементных и жидкостекольных композициях;
- выявление оптимального содержания молекулярно-дисперсного наполнителя в составах жаростойких композиций с целью повышения их физико-механических, теплотехнических и термических свойств;
- исследование влияния наноразмерного наполнителя из техногенного сырья на процессы структурообразования жаростойких композиций на начальных этапах твердения и при воздействии повышенных и высоких температур;
- разработка составов тяжелых и легких жаростойких бетонов на основе смешанных вяжущих с повышенными физико-термическими характеристиками;
- внедрение результатов исследований путем опытно-промышленных испытаний в условиях действующего производства;
- определение технико-экономической эффективности применения жаростойких бетонов на основе смешанных жаростойких вяжущих.

Научная новизна работы.

1. Научно обоснована и экспериментально установлена возможность получения смешанных жаростойких вяжущих и бетонов на их основе за счет использования нанотехногенного сырья в виде шлама щелочного травления алюминия, способного при оптимальном содержании (10 % от массы вяжущих) активно участвовать в создании искусственных композиций с повышенными физико-механическими показателями.

2. Выявлено, что введение шлама щелочного травления алюминия способствует интенсификации процессов фазо- и структурообразования с формированием тугоплавких соединений за счет присутствия активных компонентов глиноземистого и кремнеземистого состава в наполнителе, которые в результате термообработки формируют фазы муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и силлиманита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), наличие которых улучшает термостойкость и огнеупорность композиций.

3. Показано, что применение наноразмерного наполнителя полифункционального действия позволяет регулировать реологические и технологические свойства жаростойких композиций на различных вяжущих.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- предложен эффективный способ повышения основных физико-механических и эксплуатационных показателей жаростойких композиций на уровне микро и макроструктур за счет применения в составах традиционных вяжущих нанотехногенного наполнителя полифункционального действия;

- получены смешанные жаростойкие вяжущие с применением гидравлических цементов, жидкого стекла, силикат-глыбы и местного нанотехногенного сырья и бетоны на их основе с температурой эксплуатации не менее 1500°C и увеличенными физико-термическими показателями за счет участия высокоглиноземистого наноразмерного наполнителя в твердофазовых реакциях с формированием тугоплавких новообразований;

- на основе смешанных жаростойких вяжущих с участием гидравлических цементов и связующих на основе жидкого стекла и силикат-глыбы разработана

широкая гамма жаростойких бетонов, способных к работе в футеровках тепловых агрегатов с различными агрессивными средами (расплавы алюминиевых сплавов, железистоокисной окалины, расплавы солей-хлоридов: натрия, калия и бария), что расширяет их область применения не только в металлургической и машиностроительной отраслях, но и в промышленности строительных материалов;

- разработана технология получения смешанных жаростойких вяжущих и бетонов на их основе и проведено их промышленное внедрение на одном из предприятий промышленности строительных материалов;

- разработаны составы жаростойких бетонов на композиционных вяжущих, позволяющих повысить остаточную прочность огнеупорных композитов после обжига в зоне критических температур ($800 \div 1000$ °C);

- разработаны составы легких жаростойких бетонов на композиционных вяжущих на основе глиноземистого цемента и жидкого стекла. Данные бетоны пригодны для изготовления эффективной монолитной теплоизоляции многих тепловых агрегатов;

- разработана технологическая инструкция по изготовлению жаростойких бетонных блоков для выполнения футеровок печных вагонеток туннельных печей;

- опытное внедрение по применению жаростойких бетонов на смешанных жаростойких вяжущих проведено на Бузулукском кирпичном заводе (Оренбургская область). Было изготовлено $3,36 \text{ м}^3$ жаростойкого бетона на композиционном вяжущем с применением глиноземистого цемента. Экономический эффект от внедрения составил 285358 руб.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методологической основой в диссертационной работе являются обширные научные исследования и разработки отечественных и зарубежных учёных в области фундаментального и прикладного материаловедения, современных композиционных материалов, технологии формованных и неформованных огнеупоров, неорганической и физической химии.

Информационную базу составляют монографии, материалы международных и всероссийских научно-технических, научно-практических и научно-методических конференций, статьи в сборниках научных трудов и периодических научных изданиях по исследуемой проблематике.

При исследовании процессов структурных превращений в испытуемых образцах использовался комплекс современных физико-химических методов и стандартные методики определения физико-механических свойств жаростойких растворов и бетонов, а специфические свойства, в том числе огнеупорность и температура деформации под нагрузкой определялись по ГОСТ 4069-69 и ГОСТ 20910-90 соответственно. Также дополнительно выполняли определение смачиваемости жаростойкого бетона по методу лежащей капли. Влияние технологических факторов на свойства жаростойких композиций исследовали с помощью полного факторного эксперимента.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности регулирования свойств смешанных жаростойких вяжущих с применением гидравлических цементов, а также натриевого жидкого стекла и силикат-глыбы;
- закономерности формирования структуры и свойств жаростойких композитов на основе смешанных жаростойких вяжущих с помощью высокоглиноземистого нанотехногенного сырья;
- составы и технологии получения широкой гаммы смешанных жаростойких вяжущих, позволяющих на их основе разработать огнеупорные композиты для футеровок печей;
- результаты лабораторных исследований основных эксплуатационных показателей широкой гаммы жаростойких бетонов на смешанных жаростойких вяжущих;
- результаты опытно-промышленных испытаний и экономической эффективности применения жаростойких бетонов на основе смешанных жаростойких вяжущих.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования.

Достоверность результатов работы обеспечивается:

- методически обоснованным комплексом физико-химических исследований сырьевых материалов и оптимизированных жаростойких композиций (рентгеноструктурный, дифференциально-термический, петрографический, химический анализы, а также использованием современного нагревательного оборудования (лабораторных печей с программным управлением и др.));
- применением современных математических методов планирования экспериментов и статистической обработки результатов;
- опытными испытаниями и их положительными результатами, совпадающими с результатами расчетов и не противоречащими выводам известных положений, сходимостью результатов испытаний других авторов.

Апробация результатов работы.

Основные положения диссертации были доложены на международных и всероссийских научно-технических, научно-практических и научно-методических конференциях: XV Академических чтениях РААСН «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» (Казань, 2010 г.); «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре» (Самара, 2010-2016 гг.); «Проблемы прочности и долговечности бетона и железобетона» (Уфа, 2011 г.); «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры» (Оренбург, 2013-2014 гг.); «Актуальные проблемы интеграции науки и образования в регионе» (Бузулук, 2013-2014 гг.); «Инновационные строительные технологии. Теория и практика» (Оренбург, 2015 г.); «Наука и образование: Фундаментальные основы, технологии, инновации» (Оренбург, 2015 г.); «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов» (Пенза, 2015 г. и 2017 г.); «Казахстанцы – нация единого будущего» (Уральск, 2016 г.); «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона» (Саратов, 2017 г.).

Публикации.

По результатам выполненных исследований опубликовано 24 научных работы, в том числе шесть статей в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК Минобрнауки России, и одна статья в издании, входящем в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus.

Личный вклад автора.

Автором проведены все лабораторные эксперименты, получены основные результаты исследований, выполнен их статистический анализ. Также автором выполнено математическое планирование эксперимента, проведена оптимизация составов смешанных жаростойких вяжущих с помощью нанотехногенного шламоподобного сырья и бетонов на их основе. Проведена оценка технико-экономической эффективности внедрения тяжелых и легких жаростойких бетонов.

Структура и объём работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и трех приложений, изложенных на 11 страницах. Общий объём работы изложен на 203 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 26 таблиц. Список литературы содержит 214 источников.

1 ПРЕИМУЩЕСТВА ПРИМЕНЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ

Согласно статистическим данным, в РФ прослеживается тенденция к подъему промышленного производства. Строятся новые предприятия, реконструируются старые заводы всех отраслей: металлургии, машиностроения, промышленности строительных материалов и других. В связи с этим в настоящее время возрастает объем строительства новых и реконструкция старых тепловых агрегатов футеровка в которых выполняется с применением современных огнеупорных материалов, в том числе жаростойких бетонов обладающих повышенной технологической доступностью при выполнении футеровочных работ, что крайне востребовано в большинстве регионов Российской Федерации.

Продление срока службы основных промышленных агрегатов огнеупорной промышленности, сокращение времени на ремонт и увеличение межремонтного цикла их работы неизбежно приводит к ужесточению требований к огнеупорным материалам. Основные свойства жаростойких бетонов во многом определяются свойствами сырья. Огнеупорное сырье очень разнообразно, поэтому для придания огнеупорным материалам заданных свойств требуются особенные технологии и правильно подобранные компоненты.

Анализ литературных источников [92; 112] показывает, что основными вяжущими в составах жаростойких бетонов являются: портландцемент, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы, жидкое стекло и силикат-глыба, фосфатные связующие.

1.1 Вяжущие в составах жаростойких бетонов

В качестве основных вяжущих веществ для жаростойких бетонов применяют четыре вида: гидравлические (портландцемент, глиноземистый цемент, шлакопортландцемент и др.), воздушные (жидкое стекло), химические (силикат-глыба) и органические [111; 186]. Ко всем выше перечисленным вяжущим предъявляются повышенные требования, то есть способность сохранять в необходимых пределах свои физико-механические свойства: прочность при

сжатии, термостойкость, огнеупорность, усадочные деформации, теплопроводность, деформация под нагрузкой при высоких температурах, пористость, водопоглощение и др. Таким образом, по мнению многих ученых [93; 186], отличительная особенность вяжущего для жаростойкого бетона заключается в огнеупорности его составляющей. Исходя из этого, жаростойкое вяжущее представляет собой дисперсную систему, состоящую из огнеупорной неорганической или органической составляющей в соединении с химической связкой, что и обеспечивает в условиях высоких температур формирование износоустойчивых структур.

Гидравлические вяжущие – это дисперсные системы, где в качестве дисперсной фазы используются многие разновидности цемента (портландцемент, глинозёмистый, высокоглинозёмистый, шлакощелочной, барийалюминатный, периклазоалюминатный), а в качестве дисперсной среды – вода или растворы щелочей [121]. Из техногенного сырья в качестве жаростойких вяжущих в последнее время стали широко применяться металлургические тонкомолотые шлаки [45; 173].

Наибольшее распространение среди гидравлических вяжущих изначально получил портландцемент и его модификации [30-33; 142]. В качестве основных составляющих (минералов) портландцементного клинкера выступают [72; 112]: трёхкальциевый силикат ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – алит), двухкальциевый силикат ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – белит), трёхкальциевый алюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и алюмоферриты кальция, имеющие переменный состав.

Составляющие портландцемента интенсивно взаимодействуют с водой, и при этом образуются гидратированные соединения. В рамках современных представлений о химических превращениях, в результате гидратации и гидролиза цемента можно выделить следующие основные продукты гидратации: так, у силикатов кальция это $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и также гидросиликаты кальция: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5-0,25)\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (2-4)\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (2-4)\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а C_3A даёт гидросульфалюминат кальция в двух формах (высокосульфатная и низкосульфатная), а также гидроалюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Скорость гидратации портландцемента зависит от химико-минералогического состава клинкера, температуры среды, величины В/Ц и других факторов [112; 213].

Первые работы по изучению термохимических процессов, протекающих при нагревании гидратированных минералов портландцементного клинкера, были проведены в ЦНИПС [111; 112]. Анализ проведенных исследований показал, что наибольшей прочностью обладает гидратированный трёхкальцевый силикат ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), такие же результаты чуть позднее были получены в результате исследований, проведенных в НИИЖБ [105], которые показали возможность и целесообразность использования быстротвердеющего портландцемента, то есть цемента с повышенным содержанием алитовой фазы. Такой тип цемента имеет высокую начальную прочность, и она практически не снижается при дальнейшем нагревании, а относительная прочность после обжига при температуре 800°C составляет 40-60 %. Полученные данные свидетельствуют о возможности его применения в качестве жаростойкого вяжущего, однако в целом чистый портландцемент нельзя отнести к жаростойким вяжущим, так как он претерпевает серьезные изменения в условиях высоких температур и уже при температуре, равной 800°C , происходит полное разрушение затвердевшего цементного камня, что в основном является следствием вторичной гидратации свободной окиси кальция (CaO). В дальнейшем в работах ряда исследователей [111] было доказано, что CaO хорошо связывается в интервале высоких температур от 800 до 900°C веществами, у которых в своём составе имеется значительное содержание кремнезёма и глинозёма. Кроме этого, в работе Г.Д. Салманова [146] для повышения огнеупорности портландцемента предложено вводить в него тонкомолотый хромит.

В настоящее время в качестве вяжущих широко применяются тонкомолотые шлаковые промышленные отходы. Так в работе [51] выявлено влияние различных промышленных отходов ТЭС (молотый шлак, зола-унос) на физико-механические свойства жаростойких композиций на портландцементе в условиях обычной температуры, сушки и обжига. В результате рентгенофазового анализа было

установлено, что введение в жаростойкие композиции 40 % золошлаковых молотых отходов ТЭС при температуре обжига 800 °С полностью связывает свободную окись кальция (CaO) и переводит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в устойчивый $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, в результате чего значительно улучшается степень спекания цементного камня и увеличивается остаточная прочность с 27,2 % до 48 %.

Новые современные возможности по активации жаростойкого вяжущего на основе портландцемента показаны в работе [90], где в результате исследований было доказано, что активация вяжущего с использованием планетарной мельницы «Активатор-4М» существенно повышает прочность жаростойкого бетона в результате совместной механохимической активации связки, созданной на основе портландцемента марки 500 и тонкомолотой добавки из боя глиняного кирпича. Активация полученного жаростойкого вяжущего снижает на 20-25 % водопотребность и позволяет при температуре нагрева до 800 °С получить жаростойкий бетон класса В15, что вполне соответствует требованиям эксплуатации.

Также стоит отметить среди гидравлических вяжущих другую группу огнеупорных цементах – это глинозёмистый и высокоглинозёмистый. Необходимо сразу рассмотреть ряд преимуществ данных жаростойких вяжущих по сравнению с портландцементом, так при гидратации этих вяжущих не образуется в свободном виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поэтому нет необходимости вводить в их композиции специальные активные тонкомолотые добавки для связывания CaO, в первую очередь, это связано с химико-минералогическим составом этих жаростойких вяжущих. Отсутствие тонкомолотых добавок в дальнейшем упрощает в целом технологию приготовления жаростойких бетонов. Физико-химические превращения, протекающие при их твердении, во многом сходны с процессами, происходящими при твердении портландцемента. Различия в минеральных составах алюминатных цементах и портландцемента обусловлены расположением их составов на диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рисунок 1.1) играет существенную роль в технологии производства вяжущих и других технических продуктов [40].

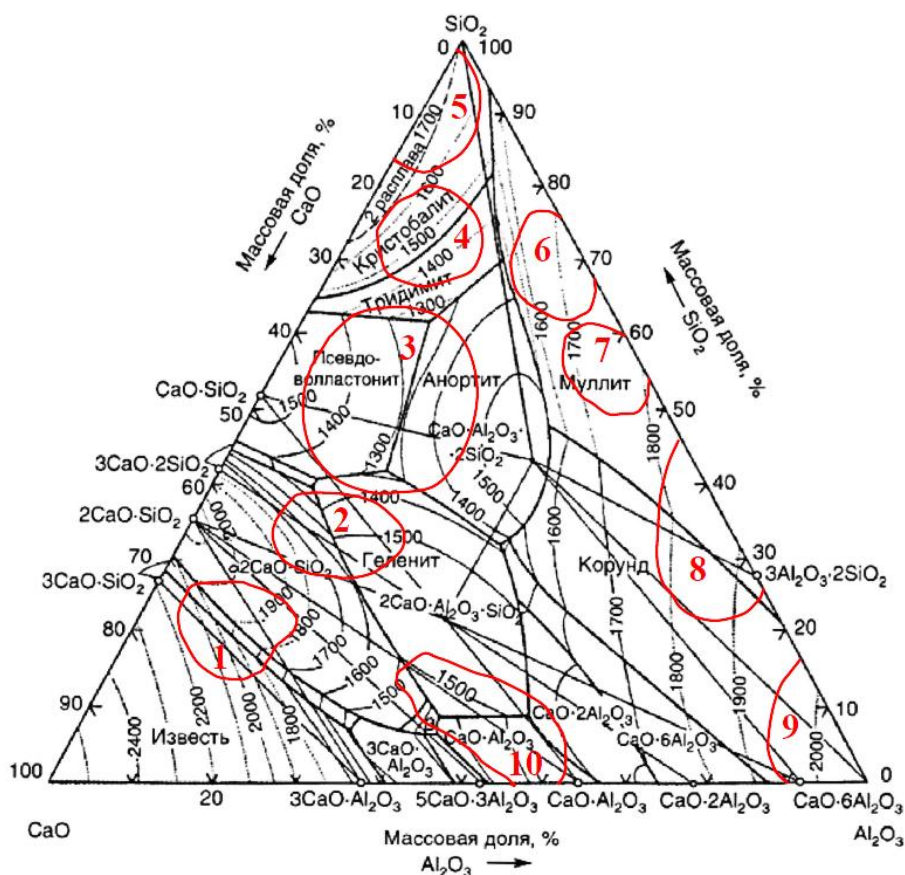


Рисунок 1.1 – Области составов технических продуктов
в трехкомпонентной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:

- 1 – портландцемент; 2 – основные шлаки; 3 – кислые шлаки; 4 – стекло;
5 – динасовые огнеупоры; 6 – фарфор; 7 – шамотные огнеупоры; 8 – муллитовые
огнеупоры; 9 – корундовые огнеупоры; 10 – глиноземистый цемент

С точки зрения более высокой прочности и скорости твердения, наиболее активной фазой алюминатных цемента является однокальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. При этом необходимо отметить, что количество оксида алюминия Al_2O_3 в глиноземистом и высокоглиноземистом цементах находится в разных пределах, у глиноземистого цемента содержание Al_2O_3 находится в интервале от 35 до 55 %, а в высокоглиноземистом – не менее 70 %. Поэтому большое содержание оксида алюминия Al_2O_3 характеризует алюминатные цементы как жаростойкие вяжущие с высокой огнеупорностью и температурой применения.

Как известно [82; 88; 111], проблема потери прочности у глиноземистого цемента обуславливается перекристаллизацией первичных метастабильных гексагональных гидроалюминатов в стабильную кубическую форму – C_3AH_6 .

Многими исследователями предлагаются различные способы повышения прочности и других свойств глиноземистого цемента: введение органических и неорганических добавок с целью изменения соотношения продуктов гидратации; снижение водоцементного отношения; создание благоприятных условий твердения вяжущего (влажность, температура, состав газовой среды) и т.д.

В работе [118] при проведении сравнительных испытаний глиноземистого цемента с добавкой метакаолина и без добавки было выявлено, что высокая дисперсность добавки положительно влияет на степень гидратации, тем самым предотвращая перекристаллизацию метастабильных гексагональных гидроалюминатов, способствуя, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), образованию гидрограната кальция C_3ASH_4 и стратлингита C_2ASH_8 . Образование новых гидратных соединений способствовало снижению пористости цементного камня и соответственно увеличению его прочности.

В другой работе [137] для сохранения устойчивости гидратов к перекристаллизации и прочности автором был предложен способ модифицирования глиноземистого цемента в результате непродолжительной активации в жидкой среде с использованием роторно-пульсационных аппаратов (РПА), что привело к возрастанию прочности цементного камня, а модифицирование цементов в период активации добавками, которые обладали пуццолановыми свойствами, позволило в поздние сроки твердения замедлить процессы, связанные с перекристаллизацией гидроалюминатов кальция.

В исследованиях [66; 67] по улучшению свойств глиноземистого цемента приведены результаты по использованию добавки-модификатора в глинозёмистом шлаке. Сравнительные испытания опытных образцов глинозёмистого шлака, взятого с Пашийского металлургическо-цементного завода, показали, что образцы с добавкой $CuCl_2$ в первые же сутки твердения в три раза превысили прочность по сравнению с бездобавочными контрольными образцами. Согласно данным РФА, в образцах с добавкой-минерализатором снижается интенсивность дифракционных линий геленита, а линии однокальциевого алюмината $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA) наоборот возрастают, что говорит о

положительном влиянии добавки на синтез алюминатов кальция и улучшении в целом свойств глинозёмистого цемента.

Систематизированные представления об основных причинах снижения прочности в цементном камне на основе глинозёмистого цемента даны в работе Тюрникова В.В. [172], где установлено, что в результате термообработки происходит существенное изменения массы и объёма цементного камня в ходе дегидратации и фазовых превращений его составляющих. В рамках данного исследования также было выявлено, что Al_2O_3 является наиболее активным компонентом в глинозёмистом цементном камне при повышенных температурах в результате взаимодействия с дисперсными добавками, на основании чего были обоснованы и разработаны новые огнеупорные композиционные вяжущие с температурой их применения до 1400 °С.

В работе [74] изучены характерные особенности состава продуктов гидратации CA_2 и CA_6 в высокоглинозёмистом цементе, полученном из шлака алюминотермического производства. В ходе исследований было выявлено, что материалы, которые были изготовлены из цементов, содержащих в своем составе CA_2 и CA_6 , возможно подвергать тепловлажностной обработке, в результате чего значительно увеличивается прочность. Такое явление объясняется тем, что в продуктах гидратации CA_2 и CA_6 содержится минимальное количество таких составляющих, которые способны к фазовым превращениям. Поэтому такое характерное явление как сброс прочности в результате перехода первичных гидроалюминатов в кубический гидроалюминат (C_3AH_6) у глинозёмистого цемента в меньшей степени касается высокоглинозёмистых цементов.

Значительный интерес представляет работа [126], где результатом проведенных исследований стало изучение высокотемпературных процессов образования аморфных и кристаллических фаз в композиции «высокоглинозёмистый цемент-микрокремнезем» в интервале температур от 20 °С до 1300 °С. Для проведения опытов использовали высокоглинозёмистый цемент «Gorkal-70» и микрокремнезем из шламовых отходов с разным массовым соотношением. Изменение содержания данных компонентов позволило

направленно регулировать процессы синтеза высокотемпературных соединений. Установлено, что в смесях с цементом увеличенное количество микрокремнезема способствовало образованию гелеобразных структур CSH и CASH, а также значительно повышало интенсивность процессов взаимодействия алюминатов кальция цемента с аморфным SiO_2 , в результате чего образуются кальцийалюмокремнеземистые соединения, которые существенно влияют на свойства и структуру огнеупорных бетонов.

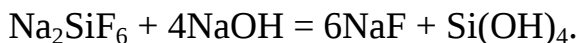
В целом ряде патентов также приводятся данные об улучшении физико-механических свойств алюминатных цементов (глинозёмистый и высокоглинозёмистый) за счет введения различных добавок, способных приводить к интенсификации физико-химических процессов. Известен технический приём [18] повышения прочности вяжущего за счет добавки к глиноземистому цементу гидрата окиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Полученные результаты показали, что добавка значительно повышает плотность жаростойкого цементного камня, обуславливая тем самым увеличение его прочности в условиях нормально-влажностного твердения, а при повышенных температурах способствует уменьшению сброса прочности за счет уплотнения образца вследствие развивающихся процессов спекания. В целях улучшения прочностных показателей жаростойкого вяжущего при температуре $800 \div 1000^\circ\text{C}$ авторами [19] были проведены аналогичные исследования, но в качестве активной добавки вводили в алюминатные цементы до 20 % диспергированного боросиликатного стекла (хим. состав, вес. %.: H_2BO_3 58-62; SiO_2 21-25; CaO 3-7; Na_2O 10-14). Результаты испытаний при обжиге жаростойких композиций в интервале температур от 800°C до 1000°C показали, что их остаточная прочность близка к исходной.

Другой из определяющих характеристик жаростойкого вяжущего является огнеупорность. Известно [128] высокоглиноземистое жаростойкое вяжущее, полученное совместным домолом глиноземистого цемента по ГОСТ 969-91 и тонкомолотой добавки (отход производства) – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=0,03 \div 2,0$. Удельная поверхность ингредиентов после домола находится в интервале

3500÷4000 см²/г. При оптимальном соотношении составляющих жаростойкое вяжущее приобретает следующие свойства: трехсуточная прочность при сжатии – 25÷40 МПа; остаточная прочность при температуре нагрева до 1000 °С – 60÷80 %; огнеупорность составила 1680 °С. Стоит также отметить, что, помимо решения задачи по повышению основных свойств жаростойкого вяжущего, было найдено решение по утилизации отходов. В дальнейших патентных исследованиях этих авторов [129] была также доказана перспективность использования в жаростойких вяжущих в качестве сырьевых материалов промышленных отходов.

Другим видом вяжущего в жаростойких бетонах является натриевое жидкое стекло, соответствующее по составу эвтектическим в системе Na₂O-SiO₂. Благодаря серьезным научным исследованиям К.Д. Некрасова, А.П. Тарасовой [111; 161] уже в начале 60-х годов и вплоть до 1985 года широкое распространение получило жидкостекольное вяжущее и жаростойкие бетоны на его основе. В это же время другие ученые П.Н. Григорьев и М.А. Матвеев [44] доказали, что способность жидкого стекла при высоких температурах реагировать как с кремнеземом (SiO₂), так и с различными видами силикатов, открывает большую возможность для изготовления совершенно новых силикатных материалов, обладающих более высокими термомеханическими свойствами. Изучением свойств жаростойких бетонов на жидком стекле занимались и занимаются многие исследователи. Поведение этих бетонов при нагревании по существу аналогично поведению бетонов на глиноземистом цементе, хотя остаточная прочность после дегидратации падает меньше и находится в пределах от 25 до 50 % от первоначальной. В бетонах на жидком стекле основным вяжущим является растворимый силикат натрия (Na₂O·nSiO₂), т. к. в нашей стране промышленность выпускает в больших масштабах именно натриевые жидкие стекла, объясняется это большей доступностью и дешевизной сырья. Так как жидкостекольное вяжущее обладает повышенной растворимостью, то для отверждения материалов на основе этого вяжущего необходимо вводить добавку-отвердитель. В результате многочисленных исследований проведенных в области твердения материалов на основе жидкого стекла учеными И.И. Лагутиным,

М.А. Матвеевым, А.И. Рабухиным [111] и др. были изучены процессы твердения различных цементов без кремнефтористого натрия (Na_2SiF_6) и с ним в качестве отвердителя. Наиболее конкретно процессы твердения между кремнефтористым натрием и силикатом натрия объяснил в своей работе [111] П.А. Пшеницын, представив следующую схему реагирования исходных компонентов:



Долгое время почти единственным отвердителем жидкого стекла был кремнефтористый натрий, отсюда и многочисленные работы многих ученых по разработке жаростойких бетонов на жидком стекле с применением распространенного отвердителя, в том числе и работы А.П. Тарасовой и К.Д. Некрасова. Ими были разработаны качественные жаростойкие бетоны с кремнефтористым натрием и огнеупорными заполнителями (шамот, хромит и др.) со средней плотностью 2200 кг/м^3 и максимальной температурой применения $1000\div 1300^\circ\text{C}$. При этом было установлено оптимальное содержание Na_2SiF_6 (кремнефтористый натрий) в жароупорном цементе, которое по данным практических исследований составляет $10\div 12\%$ от веса растворимого стекла. Немного позже появились новые отвердители – это вещества, содержащие силикаты кальция ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). К таким веществам можно отнести: нефелиновый шлам тонкого помола (при прохождении через сито №008 остаток шлама на сите не более 30% от массы навески), являющийся попутным продуктом производства алюминия из нефелиновой породы; саморассыпающиеся шлаки металлургических производств (феррохромовые и ферромарганцовистые), состоящие в основном из $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в виде β и γ -формы, как показали исследования С.Д. Белянкина и В.В. Лапина [27]; отдельные виды сталерафинировочных шлаков, содержащих γ -форму Ca_2SiO_4 [80], а также в роли отвердителей могут быть портландцемент и глиноземистый цемент. Применение отвердителей, содержащих $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, в бетоне повышает его водостойкость и термостойкость. На основе новой жидкостекольной связки (жидкое стекло + отвердитель) были разработаны жаростойкие бетоны с температурой применения 1600°C и высокой стойкостью при воздействии

различных сред [17]. Таким образом, в результате физико-химического процесса (взаимодействия) водного раствора силиката натрия и отвердителей обеспечивается достаточная прочность и длительное время надежная и безотказная работа материала (жаростойкого бетона) в условиях эксплуатации. Твердение силикатных композиций на основе жидкостекольного вяжущего происходит, прежде всего, в результате образования коллоидного кремнегеля Si(OH)_4 , что является существенным отличием от твердения материала на портландцементе и глиноземистом цементе (гидравлические вяжущие), которые твердеют в результате гидратации минералов. В дальнейшем коллоидный клей Si(OH)_4 после высушивания набирает максимальную прочность. Нормальные процессы твердения жаростойких композиций на жидкостекольных вяжущих происходят в воздушно-сухих условиях при температурах $15 \div 20^\circ\text{C}$, поэтому отпадает необходимость выдерживать бетоны во влажных условиях. Распалубку изделий из форм (опалубки) можно начинать через сутки, не ранее, чтобы была обеспечена первоначальная прочность материала.

Помимо отвердителя и температурных условий, на процессы схватывания, твердения и другие характеристики жидкостекольной связки существенное влияние оказывают плотность и модуль растворимого стекла. Так как жидкое стекло является плавнем, необходимо стремиться к его минимальному содержанию в жаростойких композициях. Оптимальным можно считать $7 \div 18\%$ силиката натрия от веса смеси (растворимое стекло + отвердитель + тонкомолотый заполнитель). В ряде научных работ [113; 161] было доказано, что с понижением плотности растворимого стекла происходит ускорение сроков схватывания и твердения жаростойких смесей. При этом оптимальная плотность растворимого стекла должна находиться в пределах $1,36 \div 1,38 \text{ г/см}^3$. По данным этих же работ, огнеупорность многих жидкостекольных вяжущих также зависит от плотности введенного жидкого стекла в жаростойкую композицию, при этом, чем выше плотность жидкого стекла, тем меньше огнеупорность материала, и наоборот. Большое влияние на прочность жаростойких композиций оказывает кремнеземистый модуль жидкого стекла $m = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$. Модуль в пределах $2,4 \div 3$

является наиболее оптимальным при применении в жаростойких бетонах на жидком стекле. Многие исследователи [111] объясняют это преобладанием аморфной фазы в жаростойких композициях, приготовленных на жидком стекле с модулем 3,0, а в композициях с более низким модулем ясно выражена кристаллическая структура. Также было доказано, что низкомодульное стекло обладает высокой адгезионной способностью и улучшается сцепление вяжущего с заполнителем, а в целом способствует повышению прочности материала.

Бетоны на жидком стекле также отличаются повышенной химической стойкостью. Они применяются для изготовления изделий на предприятиях: по производству разбавленных и концентрированных минеральных кислот, целлюлозно-бумажной промышленности, цветных металлов, лакокрасочной промышленности, а также нефтехимической, т.е. в тех случаях, когда бетон на гидравлическом вяжущем (портландцемент) быстро подвергается разрушению.

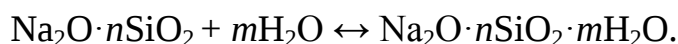
Анализируя применение растворимого стекла для жаростойких и огнеупорных композиций, можно выделить следующие преимущества:

- увеличивается эксплуатационная долговечность футеровок за счет повышения прочности комплексных соединений;
- увеличивается стойкость в газовых агрессивных средах;
- сведение к минимуму количества швов кладок при футеровках тепловых агрегатов;
- обеспечение большой оборачиваемости опалубки или форм при изготовлении сборных жаростойких изделий вследствие быстрых сроков твердения и набора монтажной прочности;
- сокращаются сроки и трудозатраты на ремонт агрегатов за счет повышенной адгезии жаростойкой композиции.

Несмотря на высокую эффективность жидкостекляных вяжущих, в составах жаростойких бетонов взамен жидкого стекла успешно были применены и другие клеевые композиции, в том числе на основе техногенных стекол (силикат-глыбы). Силикат-глыба (безводный силикат натрия) является химическим связующим, а растворение её – очень сложный физико-химический

процесс. Согласно П.Н. Григорьеву и М.А. Матвееву [44], процесс растворения безводных силикатов натрия происходит по определенным стадиям в следующем порядке:

1. Гидратация – стадия присоединения (воздействия) молекул воды на молекулы силикаты с образованием гидратных соединений, при этом реакция сопровождается тепловым эффектом и набуханием гидратированных частиц:



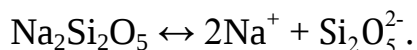
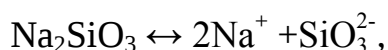
2. Переход в раствор – стадия первоначального растворения гидратированных частиц.

3. Гидролиз – стадия расщепления гидратированных щелочных силикатов с образованием свободной едкой щелочи:



4. Пептизация – стадия коллоидного растворения кремнезема едкой щелочью.

5. Электролитическая диссоциация перешедших в раствор гидратированных щелочных силикатов с образованием простых и сложных ионов:



В 1939 году было установлено [44], что частицы силиката натрия растворяются намного быстрее, чем они мельче. При этом растворение силикат-глыбы может проводиться двумя способами: автоклавным и безавтоклавным. Работы, проведенные под руководством К.Д. Некрасова, А.П. Тарасовой [161], показали большие перспективы использования тонкоизмельченной силикат-глыбы в условиях автоклавной обработки, то есть в условиях придания вяжущих свойств силикат-глыбе за счет обводнения под давлением и высокой температурой. Но данный автоклавный способ обработки силикат-глыбы является малоудобным и технологически сложным процессом, а также требует особых правил техники безопасности. Долгое время безавтоклавное растворение силикат-глыбы не имело широкого применения. Но проведенные в 70-80-е годы XX века серьезные исследования ученых из МИСИ им. Куйбышева и Дагестанского

политехнического института дали толчок по совершенствованию получения жаростойких и огнеупорных бетонов на основе силикат-глыбы без применения автоклавного растворения. Исследования, проведенные под руководством Ю.П. Горлова и Б.Д. Тотурбиева [54], показали возможность замены жидкого стекла тонкоизмельченной силикат-глыбой. Диспергированная силикат-глыба обладает высокими адгезионными свойствами на всех этапах формирования композиционного вяжущего. С целью сохранения этого важного показателя при действии высоких температур в состав силикат-глыбы вводят тонкомолотый огнеупорный компонент в пределах 75÷80 % от массы композиционного вяжущего. При этом, чтобы обеспечить гомогенность смеси, огнеупорный компонент и стекловидные щелочные силикаты подвергаются совместному помолу в шаровых мельницах до удельной поверхности 2500÷3000 см²/г, образуя жаростойкое композиционное вяжущее. Полученное вяжущее в виде порошка используют для приготовления жаростойких бетонов, где вода служит затворителем. Такие силикат-натриевые композиции получили название бесцементных вяжущих. Вяжущие свойства таких композиций проявляются за счет омоноличивания дисперсной системы, т.е. образования клеевых контактов. При этом на количество и качество контактов влияет соотношение $H_2O : Na_2SiO_3$ (метасиликат натрия). Собственно омоноличивание происходит в результате растворения силикат-глыбы и её обезвоживания. В качестве минерального огнеупорного компонента применяют: шамот, корунд, магнезит, хромомagneзит, кварцит, карборунд, динас, циркон и другие. Вид бетона и вяжущего также определяется видом применяемого минерального компонента. Исследования [54] показывают, что расход вяжущего при безавтоклавной технологии составляет не более 4 % от массы материала.

Жидкое стекло не теряет своей актуальности в качестве вяжущего компонента даже в настоящий момент, когда к современным строительным огнеупорным материалам применяют всё новые требования. Так, к примеру, в работе [12] было выявлено, что добавление жидкого стекла в качестве термостойкой добавки в полистиролбетон значительно улучшило его свойства,

связанные с потерей массы в условиях термической обработки, а также на 30-50 % увеличило термостойкость по сравнению с традиционными составами. Чуть ранее этим же автором [13] была предложена методология исследования с помощью дериватографа структуры жаростойкого цементно-песчаного раствора (ЦПР). Использование ДТА позволило провести исследования по изменению фазового состава жаростойкого цементно-песчаного раствора с добавлением натриевого жидкого стекла.

Исходя из позиции формирования улучшенных термомеханических свойств жидкостекольных связок, а, точнее, повышения уровня их вяжущих свойств, имеется опыт решения таких задач [26; 91] путем комплексного модифицирования жидкого стекла дисперсными компонентами на основе микрокремнезема с добавлением таких продуктов как шлам и пыль газоочистки различных производств. В результате использования технологии наполнения натриевого жидкого стекла дисперсными наполнителями на основе местного техногенного сырья, была выявлена возможность получения жаростойких материалов плотностью $600 \div 800 \text{ кг/м}^3$ и с остаточной прочностью после высокотемпературного воздействия до 98 %. При этом необходимо отметить тот факт, что техногенное сырье в виде шлама, имеющего в своём составе фтористый, щелочной, алюминатный компоненты, позволили применять его в жаростойкой жидкостекольной композиции в качестве отвердителя.

Известны также жаростойкие композиции [63] на основе жидкого стекла с отвердителем из кремнефтористого натрия, на базе которых удалось получить жаростойкие бетоны классом И17, при этом остаточная прочность составила не менее 70 %. Разработаны и другие составы вяжущих на жидком стекле только в качестве отвердителя в них использовался метакаолин [53]. На основе таких жаростойких вяжущих были получены огнеупорные бетоны с температурой применения до 2000 °С.

Также в настоящее время актуальными остаются научные исследования, направленные на получение эффективных жаростойких бетонов с повышенными термомеханическими показателями на основе композиционного силикат-

натриевого вяжущего. Так, в работах [97-102] показаны технология и опыт формирования структур композиционных вяжущих, где в качестве цементирующего компонента применялась силикат-глыба, кроме этого, в состав бесцементного вяжущего вводились различные тонкомолотые минеральные добавки (топливные шлаки, шлаковая пемза, зола-унос и др.). Предварительные комплексные теоретические и экспериментальные исследования, проведенные авторами работ, показали, что предельное содержание в вяжущем силикат-глыбы должно содержаться в пределах 20÷30 %. При таком уровне содержания силикат-глыбы образуется максимальное число клеевых контактов, что способствует повышению когезионной прочности и высокой огнеупорности. Также было изучено влияние других технологических факторов на композиционное вяжущее, к которым относятся: равномерность распределения и дисперсность минеральных тонкомолотых добавок; режим тепловой обработки; количество воды затворения и др. В целом результаты проведенных исследований показали, что полученное композиционное вяжущее обладает высокими физико-механическими свойствами, благодаря чему возможно получение безобжиговых жаростойких бетонов для тепловых агрегатов в качестве теплоизоляции с температурой эксплуатации от 800 °С до 1300 °С.

Необходимо также отметить, что во многих работах [52; 55; 138; 159; 179] авторами рассматривается современное состояние жаростойких вяжущих и требований, предъявляемых к ним. Помимо этого, авторами даются теоретические положения о возможности получения жаростойких композиций с использованием техногенного сырья и различных вяжущих материалов.

Общим недостатком жаростойких композитов [92; 112] на гидравлических вяжущих является резкое понижение прочностных показателей в области критических рабочих температур (800÷1000 °С). Это явление естественно связано с дегидратацией новообразующихся минералов цементного камня, с возникающими напряжениями между цементным камнем и заполнителем вследствие разности температурных деформаций, с вторичной гидратацией СаО в цементном камне после его охлаждения при воздействии паров воды,

содержащихся в воздухе. Химические связующие (жидкое стекло, фосфатные связки) некоторым образом ликвидируют указанный выше недостаток. Но их применение в составах жаростойких бетонов значительно усложняет технологический процесс приготовления пластичных масс (более вязкие жидкости затворения не позволяют осуществлять замесы бетонных масс в большом объеме), а также удорожает в целом конечную продукцию. Поведение жаростойких бетонов на различных вяжущих представлено на рисунке 1.2.

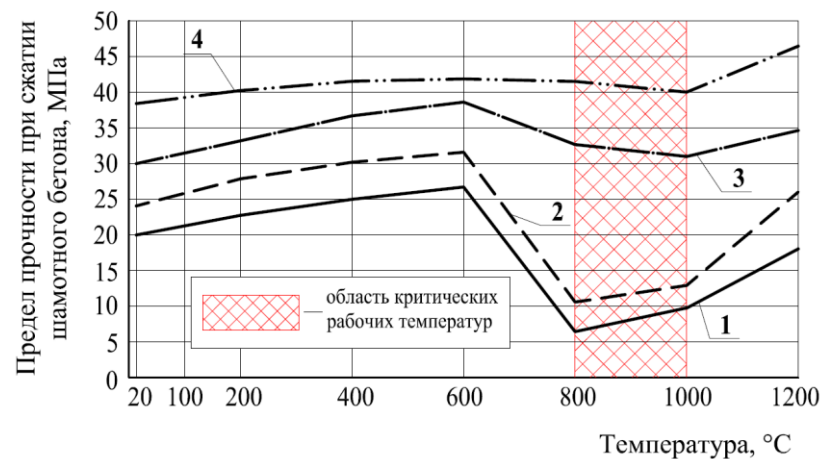


Рисунок 1.2 – Прочность при сжатии шамотного бетона в зависимости от температуры обжига и вида вяжущего:

- 1– портландцемент с тонкомолотым шамотом; 2 – глинозёмистый цемент;
3 – жидкое стекло; 4 – фосфатные связующие

Данные кривые показывают, что для повышения эффективности жаростойких бетонов на гидравлических цементах необходимо изыскивать такие способы модификации, которые позволили бы ликвидировать резкое снижение прочностных показателей в зоне температур 800÷1000 °C. Учитывая, что данные температуры являются широко распространенными рабочими в тепловых агрегатах во многих технологических процессах на различных предприятиях (машиностроения, промышленность строительных материалов и др.), то направленная модификация цементного камня на гидравлических вяжущих позволит повысить прочностные показатели жаростойких бетонов в целом.

Ряд исследований показывает, что применение органических пластификаторов и суперпластификаторов в составах жаростойких бетонных

композитов на гидравлических цементах повышает первоначальную прочность после твердения при нормально-влажностных условиях за счет снижения водоцементного отношения. Однако при нагревании таких бетонов органическая составляющая пластификаторов не позволяет поднять прочностные показатели таких жаростойких композитов в зоне критических температур.

В работах [14; 15] Арбузовой Т.Б. предлагается в различные цементные композиции (кладочные и штукатурные растворы, легкие и тяжелые бетоны) вводить пастообразные шламоподобные отходы. Установлено, что карбонатные шламы водоочистки с повышенной дисперсностью позволяют в цементных композициях улучшить реологические характеристики растворных и бетонных смесей. Данные обстоятельства позволяют в целом снизить водоцементный фактор цементных смесей и соответственно повысить первоначальную прочность. Также под руководством Арбузовой Т.Б. [119] был получен жаростойкий алюмопортландцемент, в котором роль тонкомолотой огнеупорной составляющей выполнял либо алюмощелочной, либо алюмокальциевый шлам (отходы цветной металлургии). Так, применение алюмощелочного шлама в качестве тонкомолотой составляющей жаростойкого вяжущего на портландцементе позволило повысить остаточную прочность огнеупорного композита после обжига при температуре 800 °С с 30 до 43 %. Следовательно, единственным из доступных способов модификации жаростойких вяжущих на гидравлических цементах является использование нанотехногенного шламоподобного сырья в качестве добавки полифункционального действия: неорганического пластификатора на этапе формирования и стабилизатора структуры при высоких температурах обжига огнеупорных композитов.

1.2 Заполнители в составах жаростойких бетонов

Заполнителями в жаростойких бетонах чаще всего служат материалы, обладающие повышенной огнеупорностью, получаемые из природных и искусственных минеральных материалов определенного зернового состава. К заполнителям для жаростойких бетонов предъявляются дополнительные

требования, которые заключаются в том, что при продолжительном воздействии на них максимально высоких температур они не должны размягчаться или разрушаться, кроме этого, при нагревании в бетоне не должны возникать большие внутренние напряжения. Исходя из этого, непригодны для жаростойкого бетона материалы, содержащие свободный кварц (кварцевый песок, гранит, песчаник, кварциты и другие материалы), так как под воздействием повышенных температур происходит увеличение его в объёме за счет модификационного (полиморфного) превращения β -кварца в α -кварц, что и приводит в итоге к разрушению заполнителя [112].

По огнеупорности заполнители классифицируются следующим образом [125]: заполнители, обладающие высшей огнеупорностью свыше 2000°C ; высокоогнеупорные с огнеупорностью свыше 1770°C до 2000°C ; огнеупорные свыше 1580°C до 1770°C ; тугоплавкие свыше 1350°C до 1580°C ; легкоплавкие ниже 1350°C .

По крупности зерен заполнители подразделяются на мелкие и крупные. К мелкому заполнителю относится песок с зернами крупностью от 0,14 до 5 мм, при этом содержание мелких частиц (менее 0,14 мм) в заполнителях не должно превышать 15 % по массе. К крупному заполнителю относится щебень с размерами зерен от 5 мм до 40 мм. Как известно, огромное влияние на основные свойства жаростойкого бетона оказывает зерновой состав заполнителей, а точнее, – оптимальный состав смеси мелкого и крупного заполнителей (массовое соотношение) [165], тем самым обеспечивая наименьшую межзерновую пустотность. Отлично характеризует все вышеизложенное проведенная работа [34] по исследованию гранулометрического состава заполнителя на основе техногенного сырья на физико-механические свойства жаростойкого бетона. Установлено, что существенное влияние оптимальный состав жаростойкого заполнителя оказывает на механическую прочность бетонных образцов. Достижение низкопористой (18,6 %) и прочной (33,2 МПа) структуры жаростойкого бетона стало возможно за счет подбора гранулометрического состава с использованием обобщенного уравнения (1.1) полученного в результате

анализа уравнений Фуллера, Андреасена и Боломэ:

$$X_i = [\alpha + (1 - \alpha) \cdot (\frac{d_i}{D_{\max}})^n] 100, \quad (1.1)$$

где X_i – содержание фракции с размером зерен меньше d_i , %;

$D_{\max}$ – максимальный размер зерна, мм;

α – коэффициент, зависящий от типа бетона и характера зерен заполнителя;

n – показатель степени, зависящий от формы зерен, их взаимного сцепления, условий осуществления упаковки.

В жаростойких бетонах, применяемых при температурах включительно до 700 °С, в качестве заполнителей можно использовать изверженные бескварцевые горные породы (диабаз, диорит, вулканические туфы, пеплы и др.). Если же бетон работает при температуре в диапазоне от 700 °С до 900 °С, то обычно применяется бой глиняного кирпича и доменные шлаки (отвальные, литые, гранулированные). Но наибольшее применение в качестве жаростойкого заполнителя получил шамот (кусковой или бой шамотных изделий). На шамотном заполнителе [36; 79; 109] возможно получать жаростойкие бетоны с рабочей температурой до 1300 °С. Для жаростойких бетонов с температурой применения свыше 1400 °С используют заполнители из боя высокоглиноземистого кирпича, из хромитовой руды и шлаков алюминотермического производства.

В работе [35] исследовано направление переработки отходов огнеупорных материалов, таких как лом динасового и шамотного кирпича, образующийся в процессе производства ремонтных работ футеровок промышленных печей и агрегатов. По классу опасности данный огнеупорный лом является нетоксичным сырьем (V класс), а по характеру образования может быть отнесен к синтетическому техногенному сырью. Исходя из установленного химического состава шамотного и динасового лома и полученных технических показателей (огнеупорность лома шамотного составила – 1690 °С, а динасового – 1710 °С), были сделаны выводы о том, что данные огнеупорные техногенные отходы отвечают требованиям, которые предъявляются к огнеупорным заполнителям.

Таким образом, лом шамотного и диасового кирпичей может быть использован в качестве огнеупорного заполнителя для получения жаростойких материалов.

О высокой эффективности применения боя шамотного кирпича в жаростойких композициях свидетельствуют и другие научные исследования. Так в работе [69] путем введения боя шамотного кирпича в качестве жаростойкого заполнителя существенно удалось повысить термомеханические показатели жаростойких композитов. При этом необходимо отметить, что сильное влияние на термостойкость композитов оказало количество заполнителя и его гранулометрический состав. Согласно полученным данным, оптимальное содержание шамотного боя фракции $1,25 \div 2,5$ мм находится в узких пределах около $80 \div 100$ % от массы вяжущего. Таким образом, был получен новый композит, обладающий высокими жаростойкими показателями, предназначенный для тепловых агрегатов как футеровочный материал.

С целью применения местных сырьевых ресурсов и высокоглиноземистых отходов в качестве огнеупорных заполнителей в работе [68] приводятся исследования о возможности получения методом спекания высокоглиноземистых огнеупорных заполнителей. В качестве местного сырья были взяты пробы обогащенного каолина (АКФ-78, АКС-30) и аргиллитовой породы, а также высокоглиноземистые отходы газохимических комплексов. Минералогический состав отходов представлен фазами γ -глинозема, корунда и муллита. Составы опытных шихт были разработаны с повышенным содержанием глинозема Al_2O_3 , что обеспечивает повышенную спекаемость образцов. Результаты рентгенофазового анализа показали, что синтезированные образцы в основном состоят с преобладанием фаз корунда и муллита. При этом в работе отмечается, что образцы ряда составов характеризуются хорошей спекаемостью и по полученным физико-химическим значениям могут быть запущены в серийное производство в качестве огнеупорных заполнителей, так как отвечают всем требованиям, которые предъявляют к промышленным высокоглиноземистым заполнителям различного назначения.

В жаростойких бетонах необходимо контролировать такой показатель как

прочность после нагрева до 800 °С, так как именно он может показать: применимо то или иное вяжущее или заполнитель в условиях эксплуатирующихся температур. Так, авторами работы [150] изучалось влияние термообработки до 800 °С на прочность испытываемых образцов, изготовленных на основе портландцемента ПЦ 400 и молотого шлака, вводимого в состав в количестве от 10 % до 50 % в качестве жаростойкого заполнителя. Анализируя полученные данные, авторами было выявлено, что снижение прочности после нагрева до 800 °С составило: максимальное при 10 % содержании шлака – 54 %, а минимальное снижение прочности при содержании 28 % произошло в составах, в которых содержание шлака составляло 50 %. Такое влияние количества шлака на снижение прочности связано с его активностью по отношению к свободной окиси кальция.

Как известно, получение новых материалов требует иной раз нестандартных и специальных решений. Данный подход можно увидеть в работе [196] немецких ученых, которые предложили новые составы огнеупорных бетонов, в основе которых были заложены новые синтетические компоненты в виде алюминатно-кальциевых огнеупорных заполнителей. Данные заполнители созданы на основе гексаалюмината кальция ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) – это легкий заполнитель SLA-92 с пористостью 70-75 % и плотнospеченный Bonite. Результаты испытаний показали, что заполнители могут быть применены как в комбинации, так и по отдельности. Кроме того, физико-механические параметры (прочность, теплопроводность и др.) разработанных бетонов могут варьироваться в достаточно широких пределах. Создание таких специальных свойств стало возможно только за счет сочетания синтетических алюминатно-кальциевых заполнителей в одном составе, что дает возможность отказаться от многослойных футеровок и перейти к однослойным.

Согласно [56], определенный научно-практический интерес представляют разработки в области малокомпонентных жаростойких бетонов, в которых в качестве заполнителя применяется местное техногенное сырье на основе углеродистого феррохромового шлака, при этом особенность таких бетонов заключается в том, что вяжущее и заполнитель однородны по фазовому составу.

Такая отличительная особенность способствовала при термообработке бетона значительному снижению усадочных деформаций и повышению трещиностойкости, что положительно в целом отразилось и на его прочности. В результате проведенных исследований было установлено, что при проектировании малокомпонентных составов жаростойких бетонов необходимо использовать максимально близкие по своим основным показателям сырьевые материалы.

В другой работе [75] были выявлены закономерности получения технологичного и эффективного жаростойкого пористого заполнителя, получаемого путем низкотемпературного обжига. В ходе экспериментов были выявлены закономерности влияния тонкомолотой глиноземсодержащей добавки на характеристики жаростойкого заполнителя. В качестве минерального наполнителя (добавки) в экспериментальных составах использовался техногенный отход нефтехимического производства – отработанный катализатор ИМ-2201. Из полученных составов формовались гранулы, которые затем в печном грануляторе подвергались термической обработке при заданной температуре 300 °С. Испытания оптимальных составов показали, что легкий жаростойкий заполнитель обладает следующими физико-механическими свойствами: прочность при раскалывании составила 0,95 МПа; коэффициент водостойкости – 0,9 %, а огнеупорность находилась в пределах 1400 °С. В соответствии с данными показателями, авторами работы сделан вывод о том, что полученный заполнитель может быть использован для производства жаростойких бетонов с температурой применения до 1350 °С.

Помимо заполнителей существенное влияние на качества жаростойких бетонов оказывают тонкомолотые добавки, которые представляют собой мелкозернистый материал определенной тонкости помола. Так, по зерновому составу проход через сито №008 должен быть не менее 70 %. Так, в работах [49; 50] были улучшены составы жаростойких бетонов на основе портландцемента и заполнителей из боя штучных огнеупоров с помощью тонкомолотой шамотной добавки с наноразмерностью частиц в диапазоне от 50 до 200 нм. Расход

нанодобавки варьировался в пределах 10÷25 %, при этом следует отметить, что её ввод осуществлялся за счет снижения в составах расхода заполнителя. Анализ полученных данных показал, что 15%-е содержание тонкомолотой шамотной нанодобавки в жаростойких составах можно считать оптимальным, так как именно при таком содержании примерно в два раза увеличивается прочность бетонов и в два-три раза возрастает термостойкость по сравнению с материалами, полученными с применением обычных тонкомолотых добавок.

1.3 Жаростойкие бетоны с применением отходов промышленности

В ежегодном Государственном докладе Министерства природных ресурсов и экологии РФ «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году» говорилось о том, что вопрос по организации упорядоченного обращения с техногенными отходами производства в последние годы стал одним из наиболее острых в сфере экологических проблем России, то есть остро возникла необходимость решать задачи как связанные с охраной окружающей среды, так и задачи по ресурсосбережению, а именно – вторичного использования отходов в качестве техногенного сырья [41]. Поэтому в настоящее время важной научной и практической задачей является получение новых знаний в области создания инновационных видов материалов и изделий, в том числе жаростойких, с использованием недефицитных материалов. Этому может способствовать применение безотходных технологий, то есть использование отходов промышленных предприятий в качестве вторичных материальных ресурсов, которые по своим качественным показателям близки к природному сырью.

Близость многих промышленных отходов по химическому составу с классическими вяжущими материалами открывает перед исследователями в области создания жаростойких материалов и конструкций широкий диапазон по разработке и проектированию новых эффективных жаростойких бетонных композиций с заданными физико-термическими свойствами [23; 133-135].

Серьёзные научные изыскания в области применения промышленных отходов в качестве техногенного сырья в жаростойких материалах и конструкциях активно велись в Самарском государственном архитектурно-строительном университете кафедрой строительных материалов [106; 127; 180-190; 192; 193; 205].

Интересный научный подход по классификации промышленных отходов отражен в работах [4; 10]. Предложена классификация, сформированная на иных принципах систематизации общих свойств (дисперсность, химический и фазовый составы), наиболее значимых в технологии жаростойких бетонов. Расширение критериев классификации позволяет более рационально осуществлять применение промышленных отходов в жаростойких бетонах на всех видах вяжущих, в том числе, воздушного твердения, глиноземистом (ГЦ), высокоглиноземистом (ВГЦ) и др. В рамках такого подхода расширяются номенклатура жаростойких бетонов и направления по повышению их качества.

Значительное место в производстве жаростойких бетонов занимают промышленные отходы, среди которых особенно выделяются металлургические шлаки [3; 8; 9; 11]. По данным авторов работ [1; 2; 5], наиболее перспективным сырьем являются ферросплавные металлургические шлаки. Результаты проведенных исследований показали, что на основе шлаков возможно в промышленных масштабах получать высококачественные вяжущие, огнеупорные заполнители, а также отвердители для производства легких и тяжелых жаростойких и огнеупорных бетонов с температурой применения от 800 до 1800 °С. Высокие физико-термические показатели бетонов позволяют их использовать в особо ответственных местах футеровки. Отдельно следует отметить работы [6; 7], в которых были рассмотрены вопросы модификации глиноземистых вяжущих с целью повышения прочностных и жаростойких свойств. Так на основе глиноземистого цемента, шлака алюминотермической выплавки ферротитана и добавок суперпластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов (PCE) разработано модифицированное глиноземистое вяжущее с повышенной огнеупорностью (1520÷1550 °С). Выявлены добавки, в

наименьшей степени замедляющие твердение, установлены их оптимальные дозировки. Показано, что применение суперпластификаторов на основе РСЕ обеспечивает вяжущему, содержащему шлак алюминотермической выплавки ферротитана, высокие прочностные показатели.

Использование металлургических шлаков в качестве компонентов для изготовления жаростойких бетонов нашло свое отражение и в других работах. Так, в работе [81] авторами были запроектированы составы мелкозернистого жаростойкого бетона с максимальной рабочей температурой 1050 °С, где в качестве заполнителей выступали отходы производства черной и цветной металлургии. В ходе исследований было подтверждено, что их химический состав и физико-механические показатели отвечают основным требованиям, предъявляемым к заполнителям для жаростойких бетонов. Производство такого мелкозернистого жаростойкого бетона на местных нетипичных заполнителях позволило увеличить область применения шлаковых отходов и уменьшить энергозатраты при производстве материалов из жаростойкого бетона.

С целью увеличения срока эксплуатации футеровок печных вагонеток институтом УралНИИстром [20-22] были предложены и внедрены усовершенствованные конструкции футеровок за счет применения в них изделий, выполненных из жаростойкого бетона на основе шлакощелочного вяжущего. Принципиальное отличие при изготовлении изделий на шлакощелочном вяжущем от изделий, изготовленных на гидравлических вяжущих, заключается в их технологии на стадии затворения, где в качестве жидкости используется не вода, а щелочной раствор. Температура применения полученных жаростойких бетонов варьировалась от 1250 °С до 1500 °С, а предел прочности при сжатии в интервале от 50 до 60 МПа. Большое влияние на термомеханические показатели оказали применяемые при изготовлении жаростойкого бетона заполнители. В качестве заполнителей использовались шамот, шлак металлического хрома (ППГ-75), шлак ферротитана (ППГ-65), при этом два последних являются отходами алюминотермического производства и обладают высокой прочностью и огнеупорностью свыше 1500 °С. В целом все виды жаростойких шлакощелочных

бетонов показали высокую остаточную прочность и, как следствие, значительную термостойкость.

По данным [95; 96], авторами установлена взаимосвязь процессов фазообразования при нагревании и термомеханических свойств жаростойкого бетона из металлургических шлаков. Для исследования физико-химических превращений, происходящих в образцах шлаковых изделий, использовались методы РФА и дифференциально-термического анализа (ДТА). На основании этих методов были предложены способы прогнозирования высоких термомеханических свойств жаростойких материалов на основе металлургических шлаков.

В работе [64] установлена возможность использования алюмогеля, побочного продукта производства алюминиевой ленты на Воронежском заводе строительных алюминиевых конструкций, для изготовления жаростойкого бетона с остаточной прочностью, значительно превышающей нормируемое минимальное значение 0,3. При использовании алюмогеля требуется значительно меньшее количество наполнителя для связывания свободной извести по сравнению с обычными составами.

Имеются сведения о получении тяжелого жаростойкого бетона на основе жидкостекольного вяжущего и периклазохромитового техногенного сырья с максимальной температурой применения 1400 °С с повышенными физико-механическими свойствами [103].

В работе [38] изучена возможность получения жаростойких бетонов из смеси, состоящей из 8-15 % портландцемента (М400), 8-15 % тонкомолотой добавки из материала заполнителей с размерами частиц 30-200 нм, 3 % тонкомолотой добавки из боя высокоглиноземистых огнеупоров с размерами частиц 30-200 нм, 24,5-26,4 % песка из боя шамотных огнеупоров фр. 0-5 мм, 35-36,3 % щебня из боя шамотных огнеупоров фр. 5-20 мм, 0,2-0,35 % натриевого жидкого стекла, 10,6-11,6 % воды. Применение в разработанных составах жаростойких бетонов заполнителей и наноразмерного наполнителя из боя огнеупоров позволило значительно повысить их основные физико-термические

показатели по сравнению с прототипом. Полученный жаростойкий бетон обладает малой огневой усадкой при температуре применения в 1300 °С, при этом также уменьшается сброс остаточной прочности в 1,5-2 раза. Предел прочности при сжатии у исследованных составов бетона составил 41,4-45,8 МПа, а термическая стойкость находилась в пределах 22-27 циклов (водных теплосмен). Помимо выше сказанного, авторами данного научного исследования решаются экономические и экологические вопросы, связанные с использованием, хранением и утилизацией промышленных отходов.

Для получения жаростойких бетонов широкое применение нашли золосодержащие отходы, которые в большом количестве образуются в результате работы теплоэлектроцентралей (ТЭЦ). Так в работе [83] разработан жаростойкий конструкционно-теплоизоляционный золосодержащий вермикулитобетон, обеспечивающий высокий класс в пределах И9-И10 по температуре применения. Основные его свойства следующие: плотность в сухом состоянии – 600 кг/м³, прочность на сжатие более 1,5 МПа, остаточная прочность составила 36,9 % после нагрева до 800 °С, термостойкость – 60 воздушных теплосмен, деформация под нагрузкой – 3,6 % после нагрева до 1000 °С. Установлена высокая эффективность использования золоотходов в качестве жаростойкой добавки в бетон на портландцементе, при этом используемые отходы по данным рентгенографических исследований активно связывают СаО_{св} при 800-1000 °С. Полученный тип бетона эффективно может использоваться для изготовления изделий, используемых в области высокотемпературной изоляции тепловых агрегатов (миксеров, печей, котельного оборудования и т.д.).

В другой работе [145] на основе вяжущих из многотоннажных золошлаковых отходов ТЭЦ-6, ТЭЦ-7 «Иркутскэнерго» и жидкого стекла, полученного из микрокремнезема ферросплавного завода, в Братском государственном университете были получены шлако- и золощелочные жаростойкие бетоны с температурой применения 1100 °С. Исследованиями установлено, что на основные физико-термические показатели данных жаростойких бетонов влияет тип микрокремнезема, используемого при

получении жидкого стекла. По результатам эксперимента было выявлено, что с увеличением в жидком стекле частиц графита и карборунда повышается плотность упаковки цементного камня. Кроме этого, содержание в жидком стекле карбида кремния в пределах 7-8 % характеризуется максимальной остаточной прочностью образца и минимальной огневой усадкой (0,8-1,3 %).

Расширить географию применения золошлаковых отходов предложили в Объединенном институте высоких температур РАН [47] путем комплексной предварительной переработки до получения полноценного сырья соответствующего стандарта. После переработки сырьё в виде зольного шлама существенно отличается по физико-химическим параметрам от исходной необработанной золы. Шлам представлен высокодисперсным порошком, однородным по составу, и характеризуется большой удельной поверхностью 17-18 м²/г. На основе полученного шлама, благодаря его специфическому химическому составу (CaO – 55,6÷57,8; SiO₂ – 29,8÷32,5; Al₂O₃ – 0,91÷1,3), могут быть получены огнеупорные композиции на основе жидкого стекла – жаростойкие шлакощелочные бетоны и растворы, огнеупорные массы. Получение таких композиций возможно только после переработки золоотходов до состояния шламоподобного сырья, в котором, по данным рентгенофазового анализа, присутствует высокая концентрация минерала белита (β -2CaO·SiO₂), способного вступать в расплавленном состоянии в химические реакции. По прогнозам авторов разработок огнеупорных композиций с использованием зольного шлама, он мог бы стать эффективной альтернативой огнеупорным цементам, разработанным на данный момент.

Эффективные способы применения промышленных отходов на основе вулканических горных пород в жаростойких бетонах предложили в Кабардино-Балкарском государственном университете. Авторами работ [57; 175-177] было исследовано влияние отходов пиления вулканического туфа на прочностные и жаростойкие свойства цементного камня и бетона. Отходы пиления туфа рассматривались в качестве заполнителя в бетон и активной минеральной добавки в цементный камень. В исследованиях в качестве вяжущего применялся

портландцемент ПЦ 500-Д0, при этом было установлено, что без особого ущерба на физико-механические свойства цементного камня можно вводить максимально не более 20 % отходов пиления туфа. Остаточная прочность образцов на гидравлическом вяжущем с добавкой отхода при нагреве до 800 °С составила 52-85 %, что примерно практически в два раза превышает остаточную прочность образцов на этом же вяжущем без добавки. Также при температуре нагрева 600-800 °С снижается усадка цементного камня и бетона в два и более раза. Таким образом, применение мелкодисперсных отходов на основе вулканических горных пород позволяет уменьшить расход вяжущего и повысить жаростойкие свойства растворов и бетонов на их основе.

В зарубежных источниках [110; 204] также приводятся теоретические и практические данные по получению жаростойких композиций с использованием промышленных отходов, при этом за рубежом, как и в Российской Федерации, имеется широкий спектр работ, связанных с использованием техногенного сырья в качестве огнеупорной составляющей.

В Индии было проведено экспериментальное исследование с целью изучения механических и микроструктурных свойств бетона, подвергнутого воздействию повышенной температуры [201]. Экспериментальные образцы состояли из портландцемента, мелкого и крупного заполнителя, песка и природного камня, соответственно, при этом у части образцов крупный заполнитель из камня был заменен на лабораторные отходы бетонных кубов размером 150×150×150 мм с пределом прочности на сжатие 23,5 МПа. Также часть вяжущего в ряде образцов была заменена на отход – золу-унос в пределах 10 % и 20 % от массы цемента. Испытуемые образцы подвергались разному уровню температуры (200 °С, 400 °С, 600 °С, 800 °С, 1000 °С) в течение 6 часов в печи. Остаточная прочность образцов отмечается в диапазоне от 21 % до 61 %. Данные исследования показали, что наибольшую прочность и наименьшую линейную деформацию имеют образцы с 10 % добавкой в цемент золы-уноса, кроме того, сканирующая электронная микроскопия показала более плотное состояние микроструктуры данных образцов после нагрева до 800 °С по

сравнению с другими образцами. По заключению авторов исследования, положительному результату основных свойств испытуемых образцов с 10 % добавкой золы-уноса способствовала пониженная общая пористость бетона.

Положительное влияние золы-уноса на огнеупорные композиции также отмечается в работах [211; 212] ученых из Сербии. В этих исследованиях авторами изучалась эффективность механической активации золы-уноса в качестве компонента в производстве теплоизоляционных материалов и огнеупорных бетонов. Механическая активация отхода достигалась благодаря тонкой и ультратонкой обработке материала в специально высокоэнергонапряженных мельницах. Был изучен огнеупорный бетон на основе вторичного сырья, который при сопоставлении со стандартным огнеупорным бетоном показал улучшение механических и термических свойств вследствие уменьшения пористости испытуемых бетонных образцов.

В Словении проведены исследования возможности применения побочного продукта металлургической промышленности стальных шлаков в качестве заполнителя в огнеупорных бетонах. Авторами исследования [208] было установлено, что при нагреве шлака до температуры 1000 °С он становится термически устойчивым и проявляет механические свойства, которые сопоставимы с обычными огнеупорными заполнителями.

В Литве в институте термоизоляции ВТУ им. Гедиминаса провели исследование жаростойкого бетона в композиции с отработанным катализатором, отходом, в большом количестве накапливающимся на предприятиях нефтепереработки. В результате полученных данных установлено, что при взаимодействии отработанного катализатора с алюминатным цементом Gorkal-40 ускоряется схватывание бетонной смеси и твердение. Также данная добавка положительно влияет на термостойкость жаростойкого бетона, в результате образования в матрице бетона анортита [140].

В результате изучения современной отечественной литературы [58-60; 65; 70; 71; 122; 141; 149; 174] и зарубежных источников [28; 107; 123; 124; 148; 163; 200-203; 206; 207; 209; 214] было сформировано основное направление работы:

получение смешанных жаростойких вяжущих на основе широко распространенных вяжущих: портландцемента, глиноземистого цемента, жидкого натриевого стекла, силикат-глыбы (полуфабриката жидкого стекла).

1.4 Выводы. Рабочая гипотеза и задачи исследования

Обобщая данные научно-технической отечественной и зарубежной литературы, можно сформулировать следующие выводы:

1. Вопросы изыскания в области структурообразования жаростойких бетонов на основе промышленных отходов являются на настоящий момент особенно актуальными, учитывая те почти неограниченные возможности, которыми обладает техногенное сырье.

2. Жаростойкие композиции, полученные на основе техногенного сырья, обладают повышенными термическими и физико-механическими свойствами.

3. Применение в жаростойких бетонах и железобетонных конструкциях техногенного сырья, образующегося из отходов различных отраслей промышленности, в первую очередь, предприятий черной и цветной металлургии, металлообработки, электроэнергетики, а также нефтепереработки и нефтедобычи, позволяет существенно снизить их стоимость и в большинстве случаев улучшить основные жаростойкие свойства конструкций и материалов благодаря качественным показателям у отходов, которые близки к природному сырью.

4. Использование промышленных отходов в сочетании с традиционным сырьем оказывает пролонгированное воздействие на свойства жаростойких материалов как на стадии их получения, так и в условиях дальнейшей эксплуатации.

5. Среди отходов промышленности на сегодняшний день широко изучены шлаки и золы, но в то же время в меньшей степени ученые и практики оказывают внимание такому виду техногенного сырья как шламовые отходы.

Учитывая все вышеизложенное, в настоящей работе выработана научная гипотеза по получению повышенных прочностных показателей жаростойких

бетонов на гидравлических цементах, а также на жидкостекольных композициях, путем введения в их составы нанотехногенного сырья в виде высокоглиноземистого шлама. За счет введения наноразмерного наполнителя в композиции жаростойких вяжущих прогнозируется полифункциональное влияние высокоглиноземистого шламового нанотехногенного сырья в начале на реологические характеристики жаростойких растворных и бетонных смесей, а затем – на формирование высокотемпературных соединений в структуре цементного камня при нагревании, что положительно скажется на эксплуатационных свойствах композитов, в частности, термостойкости.

На основании проведенного теоретического анализа и сформулированной гипотезы определены следующие задачи научного исследования:

- обоснование возможности использования нанотехногенного сырья высокоглиноземистого состава в качестве высокоэффективного наполнителя полифункционального действия в цементных и жидкостекольных композициях;
- выявление оптимального содержания молекулярно-дисперсного наполнителя в составах жаростойких композиций с целью повышения их физико-механических, теплотехнических и термических свойств;
- исследование влияния наноразмерного наполнителя из техногенного сырья на процессы структурообразования жаростойких композиций на начальных этапах твердения и при воздействии повышенных и высоких температур;
- разработка составов тяжелых и легких жаростойких бетонов на основе смешанных вяжущих с повышенными физико-термическими характеристиками;
- внедрение результатов исследований путем опытно-промышленных испытаний в условиях действующего производства;
- определение технико-экономической эффективности применения жаростойких бетонов на основе смешанных жаростойких вяжущих.

2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1 Стандартные методики, используемые в работе

Методологически экспериментальные исследования проводились по следующей схеме: шлам щелочного травления алюминия ($2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$) → смешанные жаростойкие вяжущие с применением портландцемента, глиноземистого цемента, жидкого стекла и силикат-глыбы → пластичные растворные смеси → бетонные смеси.

Исследование составов и структур, образующихся при твердении смешанных жаростойких композиций, а также после их сушки и обжигов, проводили с применением комплекса современных физико-химических методов анализа: химического, рентгенофазового (РФА), дериватографического и петрографического.

Дериватография – термический метод исследования физико-химических превращений, происходящих в образце. Исследования проводились на установке Q-1500Д, работающей по схеме дериватографа системы И. Паулик – Л. Эрдей – Ф. Паулик (Венгрия, 1955 г.) [94; 132; 210]. При данном методе исследования снимались четыре кривые: Т (простая кривая нагревания), ДТА (дифференциальная кривая изменения содержания тепла), ДТГ (дифференциальная кривая изменения скорости потери массы), ТГ (термогравиметрическая кривая изменения массы). Последовательность проведения исследования сводилась к следующим действиям:

- исследуемое и эталонное вещества измельченные в порошок помещались в тигли;
- затем тигли устанавливались в нагревательное устройство (печь);
- с помощью регулятора нагрева осуществлялся подъем температуры в печи до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. При этом установка автоматически с интервалом $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ производила отметки температуры в печи и фиксировала

потери в весе исследуемого вещества;

- все физико-химические превращения вещества регистрировались в виде кривых через зеркальные гальванометры на фотобумаге.

Рентгеноструктурный анализ проводился с использованием дифрактометра ДРОН-3 (рисунок 2.1) в излучении Cu-K_α по общепринятой методике [62]. В дифрактометре детектором рентгеновского излучения служил счетчик типа СРС – счетчик рентгеновский сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией с максимальной скоростью счета до 107 имп/с, что обеспечивало возможность съемки рентгенограммы с определенным шагом, автоматически перемещая счетчик на 1; 0,1 или $0,01^\circ$ с одновременной записью интенсивности на ленте регистрирующего прибора. На дифрактометре установлен гониометр ГУР-5, который обеспечивал скорость вращения счетчика $1/32 \div 16$ град/мин, с радиусом работы 180 мм.

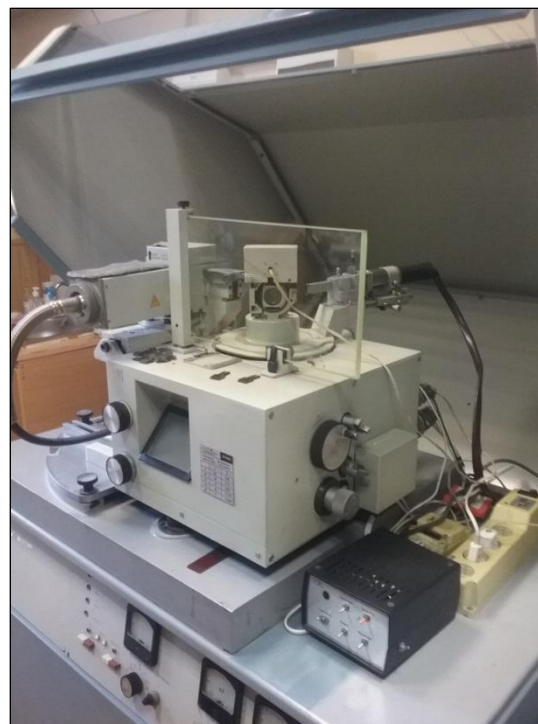


Рисунок 2.1 – Внешний вид установки ДРОН-3

Перед проведением анализа материал растирался до прохождения через сито 10000 отв/см². Фазовый состав испытуемых образцов, то есть их идентификацию, устанавливали путем сравнения межплоскостных расстояний d и интенсивности линий I по справочным таблицам [39; 73; 108].

Петрографические исследования выполнялись методом микроскопического анализа структуры образцов на поляризационном микроскопе МИН-8 и USB Digital Microscope. Данная методика является общепринятой для петрографических исследований. Образцы изготавливались в виде плоских сколотых препаратов и порошков.

В работе были использованы обычные стандартные методы проведения химического анализа, с помощью которых определяли содержание основных

оксидов (силикатный анализ), представляющих значительный интерес.

Современные исследования жаростойких материалов невозможны без оценивания их физико-механических и теплофизических основных показателей, в первую очередь, механической прочности, термостойкости, огнеупорности и др.

Нормальную густоту цементного теста определяют с целью установления количества воды, необходимого для получения цементного теста требуемой консистенции по ГОСТ 310.3-76, при этом тонкость помола цемента находят по ГОСТ 310.2-76 рассевом и взвешиванием навески. Определяют нормальную густоту, используя прибор Вика с кольцом, чашку и лопатку для приготовления цементного теста. При определении нормальной густоты теста в нижнюю часть стержня вставляют металлический цилиндр-пестик. Масса стержня с пестиком равна 300 г.

Перед началом испытания проверяют свободное движение стержня с пестиком и нулевое положение указателя на шкале прибора при соприкосновении пестика со стеклом. Затем готовят цементное тесто. С этой целью отвешивают 400 г цемента и помещают его в сферическую чашку, в цементе делают углубление, в которое вливают воду (ориентировочно 22-28 % от массы цемента). После прилипания воды углубление засыпают цементом, фиксируют время и перемешивают цемент с водой.

Перемешивание ведут вначале осторожно, а затем энергично растирают тесто во взаимно перпендикулярных направлениях, периодически поворачивая чашу на 90°. Продолжительность перемешивания цемента с водой 5 мин, считая с момента прилипания воды.

Приготовленное тесто помещают в кольцо прибора, смазанное машинным маслом и установленное на стеклянной пластинке, и 5-6 раз встряхивают, постукивая пластинкой о стол. Поверхность теста выравнивают, срезая избыток его ножом. Затем кольцо устанавливают на приборе, подводят пестик к поверхности теста в середине его и закрепляют стержень винтом. После этого освобождают закрепляющий винт, и стержень с пестиком свободно погружают в тесто. Через 30 с отсчитывают глубину погружения пестика по шкале.

Если пестик не дошел до дна на 5-7 мм, взятое для затворения количество воды соответствует нормальной густоте цементного теста. Если глубина погружения пестика окажется иной, испытание повторяют, уменьшая или увеличивая количество воды для затворения цемента.

При определении прочности образцов жаростойкого цементного камня и бетона на сжатие после нагревания до контрольных температур использовалась методика, описанная в ГОСТ 20910-90 [42] и состоящая в следующем: образцы изготавливались в формах, отвечающих всем требованиям ГОСТ 22685-89, при этом свойства цементного камня из замеса заданного состава изучались на образцах в виде кубов с размером ребер 20 мм, а бетона – на кубах с размерами 100×100×100 мм. Для каждой из контрольных температур были изготовлено по три куба. После освобождения от форм образцы выдерживались в нормальных условиях: для образцов на портландцементе при температуре 18-22 °С и относительной влажности не менее 90 % в течение семи суток, а на глиноземистом – трех суток; для образцов на жидком стекле при температуре 18-22 °С и относительной влажности не более 60 % в течение трех суток. Затем три образца в естественном состоянии (не подвергались сушке) испытывались на сжатие с использованием гидравлического пресса П-10, а остальные образцы-кубы в течение 32 часов высушивались при температуре 100÷110 °С в сушильном шкафу ШС-80-01СПУ – по ТУ 9452-010-00141798-2005. Подъем температуры до 100÷110 °С при сушке образцов производился со скоростью 20 °С в час. После сушки три образца испытывались на сжатие, а оставшиеся образцы помещались в муфельную печь типа СНОЛ для обжига до контрольных температур в режиме нагрев – охлаждение. Образцы нагревались в печи со скоростью 150 °С в час до контрольной температуры, выдерживались при этой температуре 4 часа и охлаждались вместе с печью до температуры помещения. После того как кубы остывали, их испытывали на сжатие. Все испытываемые образцы перед сушкой, обжигом и испытанием на сжатие взвешивали и измеряли соответствующие стороны штангенциркулем. По полученным данным, которые оформлялись в

табличной форме, определялся остаточный предел ($R_{\text{ост.пр.}}$, %) прочности при сжатии образцов-кубов после охлаждения с использованием формулы:

$$R_{\text{ост.пр.}} = \frac{R_{\text{bt}}^{\text{c.t.}}}{R_{\text{b}}^{100}} \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

где R_{b}^{100} – предел прочности при сжатии образцов, высушенных при температуре $100 \div 110$ °С, МПа;

$R_{\text{bt}}^{\text{c.t.}}$ – предел прочности при сжатии образцов, после обжига до контрольной температуры, МПа.

Если в процессе испытаний в образцах появляются трещины, дутики или околы, то их считают не выдержавшими испытание, и после устранения дефекта испытание повторяют. При этом поверхностные волосные трещины во внимание не принимаются.

Предельно допустимая температура применения жаростойких вяжущих и бетонов определялась в соответствии с требованиями [164] и принималась по показателю температуры 4%-й деформации под нагрузкой, испытанной по методу определения температур, соответствующих 4 и 40%-й деформациям под нагрузкой [42]. В данном методе испытанию статической нагрузкой в условиях воздействия высоких температур подвергаются образцы, имеющие форму цилиндра диаметром 36 мм и высотой 50 мм. Изготовленный образец помещали в специальную электрическую печь, где в условиях равномерно-непрерывного нагревания на него прикладывалась нагрузка, соответствующая его средней плотности. По ходу эксперимента регистрировались следующие температуры: начало размягчения; 4 % и 40 % деформации под нагрузкой. Испытание заканчивали в период достижения образцом 40 % сжатия или когда наступало полное его разрушение.

Под термической стойкостью понимается способность жаростойкого бетона выдерживать многократные резкие колебания температуры без нарушения структуры материала. Для определения термической стойкости жаростойкого бетона была использована следующая методика: из жаростойкой бетонной смеси

изготавливались образцы размерами 70×70×70 мм в необходимом количестве. Перед испытанием готовые кубы высушивались при температуре 100÷110 °С до постоянной массы, а затем производилось взвешивание и осмотр, в случае отсутствия дефектов и других неблагоприятных факторов делали попеременное нагревание и охлаждение образцов до потери 20 % веса или полного разрушения. Образцы нагревали до 800 °С, помещая их в муфельную печь и выдерживая там 40 минут. Далее образцы извлекались из печи и охлаждались. В зависимости от вяжущего или средней плотности образцы охлаждались или воздушной струей из вентилятора до температуры 20 °С, или в воде комнатной температуры в течении 4÷5 минут, после чего извлекались из воды и выдерживались 10 минут на воздухе. Каждый нагрев и охлаждение составляли одну теплосмену. Число теплосмен, вызвавших разрушение образцов или потерю бетоном 20 % первоначальной массы, принимают за термическую стойкость бетона в водных или воздушных теплосменах.

Коэффициент термического расширения (КТР) образцов, подвергнутых нагреванию, определяли, используя микрометрический dilatометр, состоящий из катетометра КМ-8 и электрической печи. При проведении экспериментов изготавливались образцы в виде цилиндров высотой 50-60 мм и диаметром 20 мм, которые устанавливались в электропечь на термopодставку, предварительно перед этим все образцы измеряли. С помощью специальных стержней и катетометра производилась четкая фиксация нижней и верхней грани исследуемого образца. Фиксацию осуществляли изначально при комнатной температуре, а затем через каждые 100 °С в режиме непрерывного нагрева. По зафиксированным результатам рассчитывался коэффициент термического расширения (α). Расчет КТР образца производился по среднему удлинению в температурном интервале ($t-t_0$) по формуле [84]

$$\alpha_{\text{ср.}} = \frac{l_{t_0} - l_t}{l_{t_0} (t - t_0)}, \quad (2.2)$$

где l_{t_0} – изначальная длина образца, мкм;

l_t – длина образца при температуре измерения, мкм.

Способность образцов (огнеупоров) проводить теплоту определяется коэффициентом теплопроводности с помощью стационарного метода по ГОСТ 12170-85 «Огнеупоры. Стационарный метод измерения теплопроводности», основанного на принципе установившегося теплового состояния системы. Сущность метода заключается в прохождении теплового потока через плоский образец, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда, толщиной 32-65 мм, при этом направление теплового потока должно быть перпендикулярно к лицевым граням образца. В ходе проведения испытаний применяли прибор, состоящий из «нагревателя» и «холодильника», между которыми размещали испытуемый огнеупорный образец. Разницу температур образца со стороны «нагревателя» и «холодильника» фиксировали с помощью заранее установленных термодатчиков и термомеров после того как было достигнуто стационарное тепловое состояние. Затем по полученным результатам измерений рассчитывали теплопроводность (λ , Вт/(м·К)) огнеупорного материала, используя формулу:

$$\lambda = \frac{Q \cdot \delta}{S(t_{\text{гор.}} - t_{\text{хол.}})}, \quad (2.3)$$

где Q – тепловой поток, проходящий через образец, Вт;

δ – расстояние между центрами спаев термопреобразователей в образце, м;

S – площадь калориметра, м²;

$t_{\text{гор.}}$, $t_{\text{хол.}}$ – температуры на горячей и холодной сторонах образца, °С.

Огнеупорность – важнейшее свойство материала (огнеупора), позволяющее ему выдерживать в условиях длительного периода воздействия высоких температур, не расплавляясь. Огнеупорность испытуемого материала определяли по ГОСТ 4069-69 [43], используя метод пирометрических конусов. Данный метод основан на сравнении температур падения изготовленных конусов испытуемого материала и керамических пироскопов заводского изготовления. Испытуемые пироскопы представляют собой трёхгранную усеченную пирамидку высотой

30 мм с размерами сторон нижнего основания 8 мм, а верхнего 2 мм. Для получения пироскопов испытуемый материал предварительно растирали в ступке до прохождения без остатка через сито 0,2 мм. Затем порошок увлажняли и из полученной массы формовали пироскопы в формах малого формата (рисунок 2.2). После подготовленные пироскопы на подставке помещали в печь, при этом пироскопы размещали одинаково, чтобы их деформация в результате воздействия высоких температур проходила через короткое боковое ребро. Испытание заканчивали в момент соприкосновения вершин испытуемых конусов с подставкой.

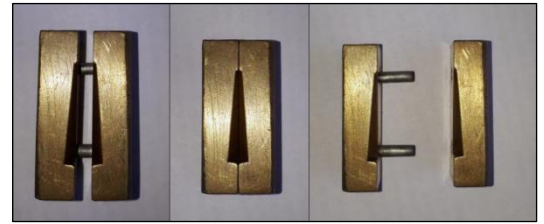


Рисунок 2.2 – Форма малого формата для изготовления

Величину усадки или расширения определяли путем изготовления определенного состава трех бетонных образцов-кубов с ребром 7 см. Потом образцы-кубы выдерживали в условиях нормально-влажностного твердения. После выдерживания испытуемые образцы распалубливали и делали необходимые замеры с использованием микрометра. Замеры выполняли в трех местах во взаимно перпендикулярных направлениях и потом вычисляли среднее арифметическое значение. Затем образцы высушивали при температуре 110 °С до постоянной массы. После все образцы подвергали термообработке при максимальных температурах применения и выдерживали в этих условиях 4 часа. Охлажденные образцы вновь измеряли по той же методике. Получив итоговые необходимые данные, по формуле определяли величину усадки или расширения (E_y , %) всех образцов:

$$E_y = \frac{(l_1 - l_2)}{l_1} \cdot 100 \%, \quad (2.4)$$

где l_1 – среднее значение размера образца после твердения, мм;

l_2 – среднее значение размера образца после нагревания до предельно допустимой температуры применения, мм.

Прочность сцепления жаростойких растворов с огнеупором в условиях нормальных температур и после нагревания их до определенных температур оценивали по прочности на отрыв (рисунок 2.3).

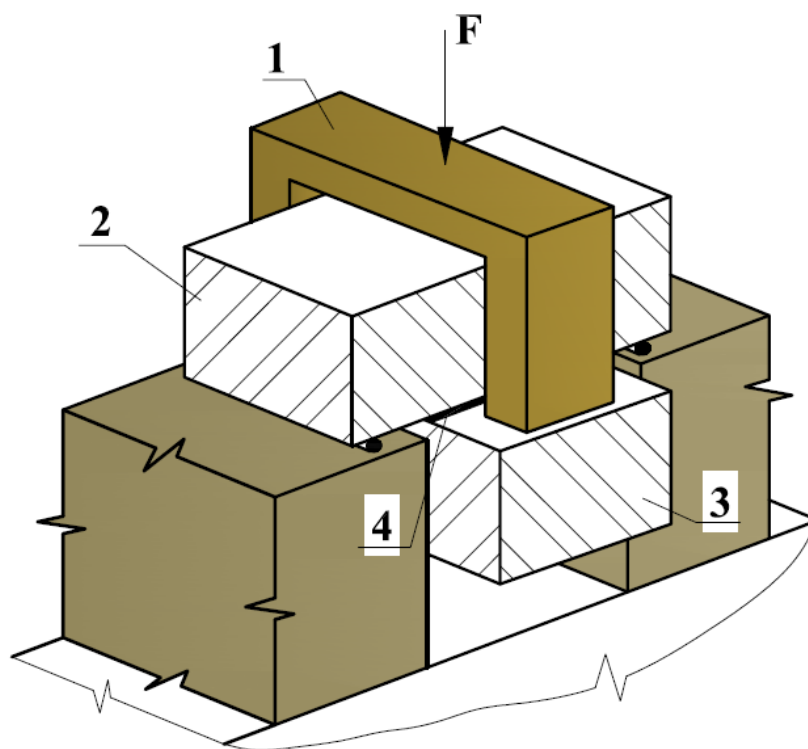


Рисунок 2.3 – Схема испытания жаростойких растворов на прочность сцепления:

1 – скоба; 2 – верхняя балочка; 3 – нижняя балочка; 4 – жаростойкий раствор

Для данных испытаний изготавливали из кирпича специальные балочки размером $65 \times 65 \times 120$ мм, которые затем склеивали жаростойким раствором крест на крест. При этом на нижнюю кирпичную балочку в центре пролета укладывали металлическую разъемную рамку, с помощью которой осуществляли фиксацию заданной толщины шва жаростойкого кладочного раствора. После ячейку рамки заполняли с небольшим избытком жаростойким раствором и затем под углом 90° укладывали верхнюю балочку. Выдержку склеенных образцов-балочек осуществляли на воздухе в течение трех часов, после чего рамочку удаляли, и производили испытание образцов при нормальной температуре 20°C и после их обжига при заданных температурах $400, 800, 1000, 1300, 1400^\circ\text{C}$. При проведении испытаний для передачи необходимой нагрузки на нижнюю балочку применяли стальную скобу, а верхнюю балочку крестовины опирали на опоры пресса.

Определение смачиваемости поверхности жаростойкого бетона расплавом алюминия и флюсов, силикатными расплавами производили, используя метод образования краевого угла смачивания [139] (метод лежащей капли). Для сравнения показателей с образцами бетона на модифицированном связующем использовался традиционный огнеупор – шамотный кирпич. Краевой угол смачивания поверхности агрессивными расплавами определялся следующим образом. Расплавляемый материал в форме кубика с ребром 4 мм (рисунок 2.4) устанавливался на исследуемую поверхность подставки и затем нагревался в электропечи с повышением скорости 10 °С/мин до расплавления и превращения в каплю. В таком состоянии полученный образец выдерживался в течение 20 мин и охлаждался в электропечи.

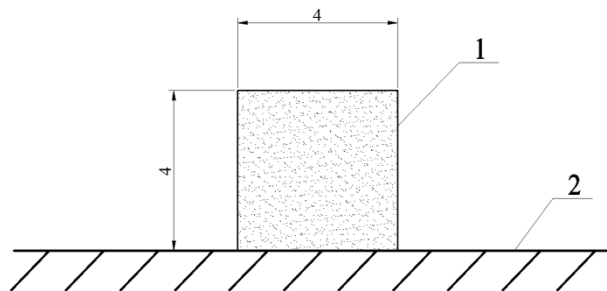


Рисунок 2.4 – Геометрические размеры кубика-расплава:

1 – расплавляемый материал; 2 – поверхность исследуемого образца, выполненного в виде подставки

С помощью цифровой камеры «Levenhuk DEM 130» с повышенным разрешением (550 нм) изображение образца с каплей фиксировали и затем переносили в электронном формате «JPG» в специализированный графический комплекс проектирования «AutoCAD», где, проведя касательную, определяли краевой угол смачивания. Краевой угол смачивания ($\cos \theta$) образуется векторами поверхностных сил σ_1 , σ_2 , σ_{12} , направленных по касательной к поверхностям. Значение косинуса краевого угла характеризует, смачивается ли расплавом поверхность или нет. При смачивании поверхности краевой угол θ меньше 90° (рисунок 2.5, а), а при несмачивании – θ больше 90° (рисунок 2.5, б).

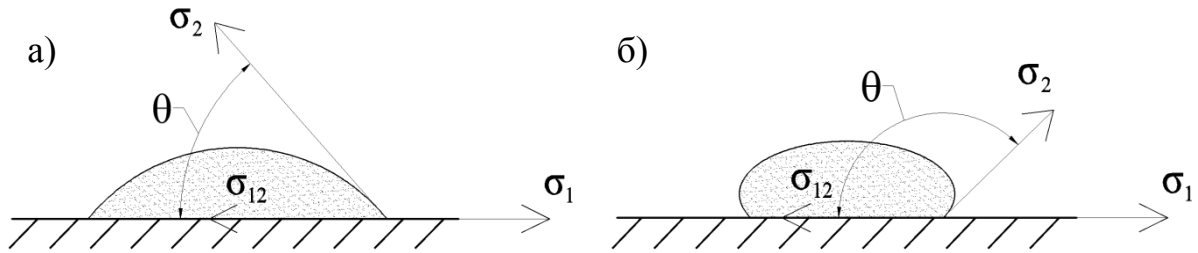


Рисунок 2.5 – Схемы образования краевого угла θ :

- а) – расплав смачивает исследуемую поверхность $\theta < 90^\circ$;
 б) – расплав не смачивает исследуемую поверхность $\theta > 90^\circ$

С целью создания математической модели поведения жаростойких бетонов при нагревании приводится описание используемой в данной работе методики математического планирования эксперимента. Сущность планирования эксперимента заключается в выявлении оптимального состава жаростойкого вяжущего с добавкой шлама щелочного травления алюминия. Для построения математической модели использовали матрицу полного факторного эксперимента (ПФЭ) по типу 2^k ($k=2$ – количество варьируемых факторов) [70; 144]. Планирование, проведение и обработка полученных результатов полного факторного эксперимента состоит из ряда обязательных этапов. Изначальным этапом планирования в ПФЭ является кодирование факторов варьирования в двухфакторной задаче, то есть перевод натуральных факторов в безразмерные величины, что значительно упрощает расчеты. Координатами -1 и +1 обозначаем уровни факторов X_1 и X_2 в опытах, а значения функции отклика обозначаем через y_1 , y_2 и т.д. После кодирования опытных переменных составляется матрица планирования эксперимента с результатами опытов. Затем для каждой строчки составленной матрицы определяем среднеарифметическую величину функции отклика $\bar{y}_i$ по формуле:

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n y_{iu}, \quad (2.5)$$

где y_{iu} – значение параметра оптимизации;

u – номер параллельного опыта;

n – число опытов (параллельных).

Далее вычисляем расчетные значения дисперсий s_i^2 эксперимента, используя формулу:

$$s_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^n (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{n-1}. \quad (2.6)$$

После нахождения значений дисперсий, определяем их однородность, то есть производим проверку воспроизводимости опытов по критерию Кохрена G_p :

$$G_p = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N s_i^2}, \quad (2.7)$$

где $s_{\max}^2$ – максимальное значение из полученных дисперсий;

$\sum_{i=1}^N s_i^2$ – сумма дисперсий.

Если выполняется условие $G_p \leq G_{\text{т}}$, то в этом случае рассчитываем дисперсию воспроизводимости s_y^2 по формуле:

$$s_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i^2. \quad (2.8)$$

Рассчитываем коэффициенты уравнения регрессии и составляем уравнение регрессии с учетом оптимизации соответствующих факторов, в том числе учитывая эффект взаимодействия нескольких факторов. Для ПФЭ по типу 2^2 уравнение регрессии с элементами взаимодействия можно представить в виде формулы:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2, \quad (2.9)$$

где $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$ – коэффициенты уравнения регрессии.

При этом значимость всех коэффициентов регрессии определяется согласно t-критерия Стьюдента, при котором должно соблюдаться условие значимости $t_p > t_{\tau}$.

На последнем этапе проверяем адекватность уравнения регрессии по расчетному значению F-критерия Фишера F_p :

$$F_p = \frac{s_{ад.}^2}{s_y^2}, \quad (2.10)$$

где $s_{ад.}^2$ – дисперсия адекватности.

Если $F_p < F_{\tau}$, то уравнение регрессии можно считать адекватным.

2.2 Характеристика исходных материалов

При выполнении работы исследованиям подвергались все материалы, которые использовались для изготовления жаростойких композиций, с целью определения соответствия их свойств требованиям ГОСТ, ТУ и другим нормативным документам.

Портландцемент ПЦ 500-Д0 с АО «Новотроицкий цементный завод» отвечает требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия». Химический состав новотроицкого цемента характеризуется следующим составом (%): SiO_2 – $20,31 \div 20,94$; Al_2O_3 – $4,94 \div 5,43$; CaO – $63,65 \div 64,76$; Fe_2O_3 – $4,48 \div 4,94$; MgO – $1,88 \div 2,00$; Na_2O – $0,20 \div 0,30$; K_2O – $0,30 \div 0,50$. Наиболее полно новотроицкий портландцементный клинкер характеризует его минералогический состав кристаллической структуры. Основными минералами являются: трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S – алит) – 64 %; двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S – белит) – 13 %; трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A – целит) – 6 %; четырехкальциевый

алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) – 15 %. Физико-механические показатели портландцемента приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-механические показатели портландцемента

Свойства	Показатели
Нормальная густота цементного теста, %	25
Водоцементное отношение	0,40
Активность:	
- среднее значение предела прочности при сжатии, МПа	52
- среднее значение предела прочности при изгибе, МПа	6,3
Сроки схватывания:	
- начало, мин.	119
- конец, мин.	210

Глиноземистый цемент ГЦ-40 с ОАО «Пашийский металлургическо-цементный завод» соответствует требованиям ГОСТ 969-91 «Цементы глиноземистые и высокоглиноземистые. Технические условия». Химический состав глиноземистого клинкера характеризуется следующими оксидами (%): CaO – 41,2; SiO_2 – 3,5; Al_2O_3 – 51,7; Fe_2O_3 – 2,4; MgO – 0,65. Преобладающая роль в минералогическом составе глиноземистого цемента принадлежит моноалюминату $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CA} \approx 40\%$), также наряду с низкоосновным однокальциевым алюминатом образуются: геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{C}_2\text{AS} \approx 37\%$), двенадцатикальциевый семиалюминат $\text{C}_{12}\text{A}_7 = 11\%$ и другие.

Физико-механические показатели глиноземистого цемента характеризуются тонкостью помола по удельной поверхности $S_{\text{уд.}} = 3115 \text{ см}^2/\text{г}$ и пределом прочности при сжатии $R_{\text{сж.}} = 42,3 \text{ МПа}$, а при изгибе $R_{\text{изг.}} = 5,75 \text{ МПа}$. Также глиноземистый цемент ГЦ-40 использовался в качестве отвердителя (коагулирующий агент) в жидкостекольных композициях.

В качестве жидкостекольного вяжущего использовали натриевое жидкое стекло Балашейского производственного комбината (Самарская область), которое соответствует ГОСТ 13078-81 с силикатным модулем 3,0 и плотностью

$\rho=1460 \text{ кг/м}^3$. Химический состав натриевого жидкого стекла представлен в таблице 2.2. В жидкостекольных композициях в качестве традиционного отвердителя использовался кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 по ТУ 6-09-05807960-114-94.

Таблица 2.2 – Химический состав натриевого жидкого стекла

Вязущее	Химический состав, масс %				
	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	SiO_2	Na_2O	SO_3	H_2O
Натриевое жидкое стекло	0,19	31,8	10,9	0,15	61,0

Кроме жидкостекольного вязущего в работе использовалась диспергированная силикат-глыба, которая относится к химическим вяжущим и соответствует ГОСТ Р 50418-92 (силикатный модуль $2,8 \div 2,95$).

В составах жаростойких бетонов применялись разные виды заполнителей, так для тяжелых жаростойких бетонов заполнители были подготовлены из боя шамотного кирпича класса «Б» и боя муллитового огнеупора МЛС-62. Химический состав шамотного заполнителя в основном представлен оксидами кремния (SiO_2 – 55,3 %) и алюминия (Al_2O_3 – 40,3 %). Физико-механические свойства шамотного заполнителя соответствуют ГОСТ 390-96 «Изделия огнеупорные шамотные и полукислые общего назначения и массового производства. Технические условия». В отличие от шамотного, химический состав муллитового заполнителя характеризуется наличием оксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 72 \%$), что отражается на его повышенной огнеупорности, которая составляет 1800°C . Физико-механические свойства муллитового заполнителя соответствуют ГОСТ 24704-2015 «Изделия огнеупорные корундовые и высокоглиноземистые. Технические условия». Гранулометрический (зерновой) состав дробленых заполнителей соответствует ГОСТ Р 56304-2014 «Заполнители огнеупорные. Технические условия».

В проведенных исследованиях также в качестве заполнителей, но в составах жаростойких легких бетонов, применялись следующие материалы: керамзитовый

гравий, отвечающий требованиям ГОСТ 32496-2013 «Заполнители пористые для легких бетонов. Технические условия», при этом он не должен содержать свободной окиси кальция CaO и окиси магния MgO , а также карбонатных включений; вспученный вермикулит соответствует требованиям ГОСТ 12865-67 «Вермикулит вспученный», с насыпной массой 125 кг/м^3 . Гранулометрический, химический состав и огнеупорность керамзитового гравия и вспученного вермикулита приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Гранулометрический и химический составы заполнителей для жаростойких легких бетонов

Наименование материала	Гранулометрический состав, %							Химический состав, %							Огнеупорность, °C
	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	R_2O	
Керамзитовый гравий	8	47	28	6	2,2	2,3	2	60,16	20,36	5,46	3,58	2,78	3,38	3,34	1200
Вспученный вермикулит	-	-	27	12	14	30	17	40,42	10,48	9,64	1,28	1,29	22,28	4,01	1350

В качестве элементов футеровки в работе применялись и другие материалы: муллитокремнеземистый войлок МКРВХ-250 (с хромом) с максимальной температурой применения до 1300°C , что соответствует требованиям ГОСТ 23619-79 «Материалы и изделия огнеупорные теплоизоляционные муллитокремнеземистые стекловолоконные. Технические условия»; муллитокремнеземистая каолиновая вата МКРР-130 с температурой применения 1150°C , что также соответствует требованиям ГОСТ 23619-79.

Для затворения модифицированных жаростойких бетонов использовалась вода, соответствующая требованиям ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия».

2.3 Свойства высокоглиноземистых отходов промышленности

По данным изученных источников [15; 16; 78], основным свойством высокоглиноземистых отходов промышленности является высокая степень дисперсности, что объясняется их условиями образования.

В исследованиях было использовано техногенное сырье в виде шлама щелочного травления алюминия в качестве наполнителя полифункционального действия в традиционных жаростойких вяжущих. Шлам щелочного травления алюминия (шлам ЩТА) – алюмощелочной отход, имеющий 4 класс опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду, образующийся на Самарском металлургическом заводе (ЗАО «Алкоа СМЗ», рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – ЗАО «АЛКОА СМЗ»: осадок ванн травления алюминия раствором на основе гидроксида натрия

Шлам ЩТА можно отнести к нанотехногенному сырью (рисунок 2.7). Это обусловлено в первую очередь условиями его образования.

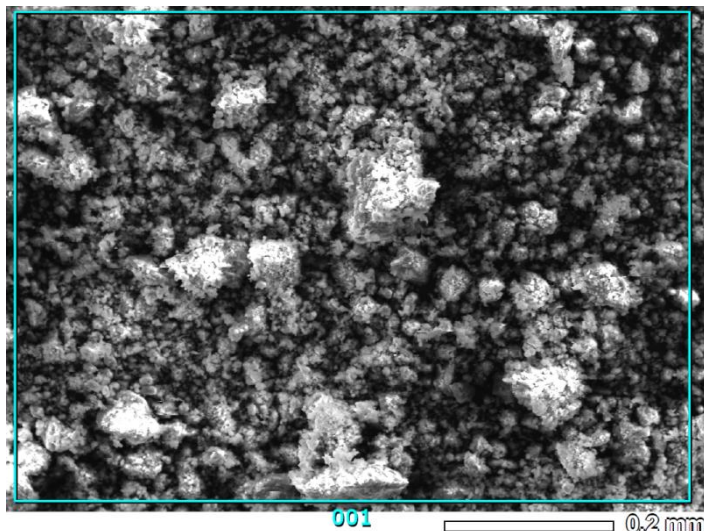


Рисунок 2.7 – Микрофотография шлама щелочного травления алюминия (увеличение $\times 150$)

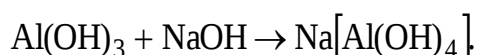
Высокоглиноземистый шлам образуется в результате травления алюминиевых сплавов металлургического завода концентрированным раствором едкого натра с определенным количеством специальных добавок в специальных ваннах. При воздействии на поверхность сплава щелочи слой оксидной пленки растворяется, при этом образуются алюминаты – соли, содержащие в своём составе анионы Na^- :



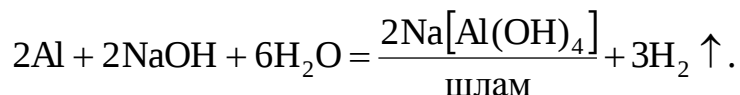
Алюминий, оставшись без защитной оксидной пленки, взаимодействуя с водой, вытесняет из нее водород:



Образующийся $\text{Al}(\text{OH})_3$ взаимодействует с избытком щелочи:



Все вышеперечисленные процессы возможно представить в виде суммарного уравнения:



В результате чего в растворе образуется осадок тетрагидроксоалюмината натрия (шлам щелочного травления алюминия), осаждающийся на дно ванны.

Значения удельной поверхности и размеры частиц также позволяют характеризовать шлам ЩТА как наноразмерный наполнитель. Испытания по определению наноразмерности шлама были проведены в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова в 2010 г. (г. Гатчина, Ленинградская область). Исследования размерности частиц шлама были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов (дифрактометр «Мембрана-2»), предназначенной для исследования материалов с размерами от 1 до 100 нм. Исследования показали, что наноразмерность частиц шламового глиноземсодержащего отхода находится в пределах от 20 до 80 нм.

Полученные данные о наноразмерности указывают на отличие высокоглиноземистого шлама от высокодисперсных порошкообразных материалов техногенного и природного происхождения, полученных трудозатратным механическим измельчением.

Для определения полного химического (поэлементного) состава шлама ЩТА (таблица 2.4) был проведен рентгеноспектральный анализ образца в условиях лаборатории СамГТУ с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора JED-2300.

Таблица 2.4 – Полный химический (поэлементный) состав шлама ЩТА

№ п/п	Химический элемент	Процентное соотношение (масса)
1	Углерод (C)	6,73
2	Кислород (O)	39,13
3	Натрий (Na)	1,27
4	Магний (Mg)	3,14
5	Алюминий (Al)	42,33
6	Кремний (Si)	5,81
7	Кальций (Ca)	0,56
8	Марганец (Mn)	0,73
9	Железо (Fe)	0,30
	Всего:	100

Результаты рентгеноспектрального анализа показали, что преобладающими элементами в составе исследованного образца являются Al – 42,33 % и O – 39,13 %.

Химический состав определяли по ГОСТ 5382-91 (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Результаты химического анализа шлама ЩТА

Содержание оксидов, масс %							П.П.П.
Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	R ₂ O	SO ₃	
Шлам щелочного травления алюминия (в сухом состоянии)							
43-59	0,3-6	1,5-2,5	0-6,3	0-4	2,5-10	0-4	29-35
Шлам щелочного травления алюминия (в прокаленном состоянии)							
84-94	1,5-2,5	1,4-4	1,5-2,5	0,9-1,5	0,7-1,3	-	-

По минеральному составу шлам щелочного травления алюминия в сухом состоянии (рисунок 2.8) состоит преимущественно из гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$, а в прокаленном состоянии (рисунок 2.9) из технического глинозема $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

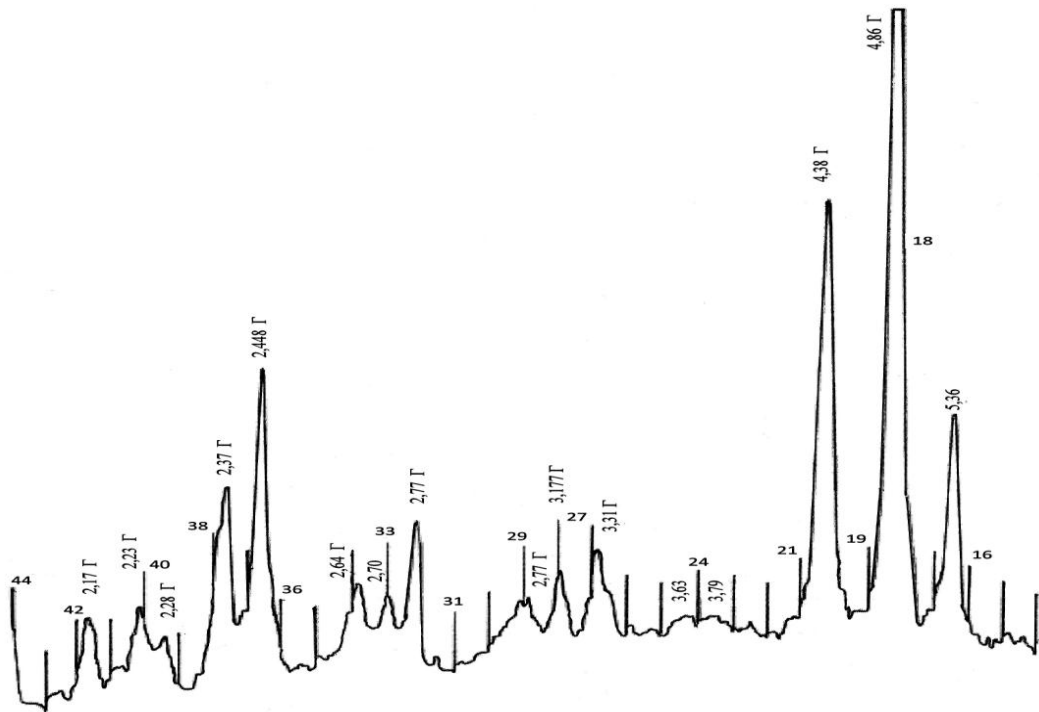


Рисунок 2.8 – Рентгенограмма шлама щелочного травления алюминия (в сухом состоянии): Г – гидраргиллит – $\text{Al}(\text{OH})_3$

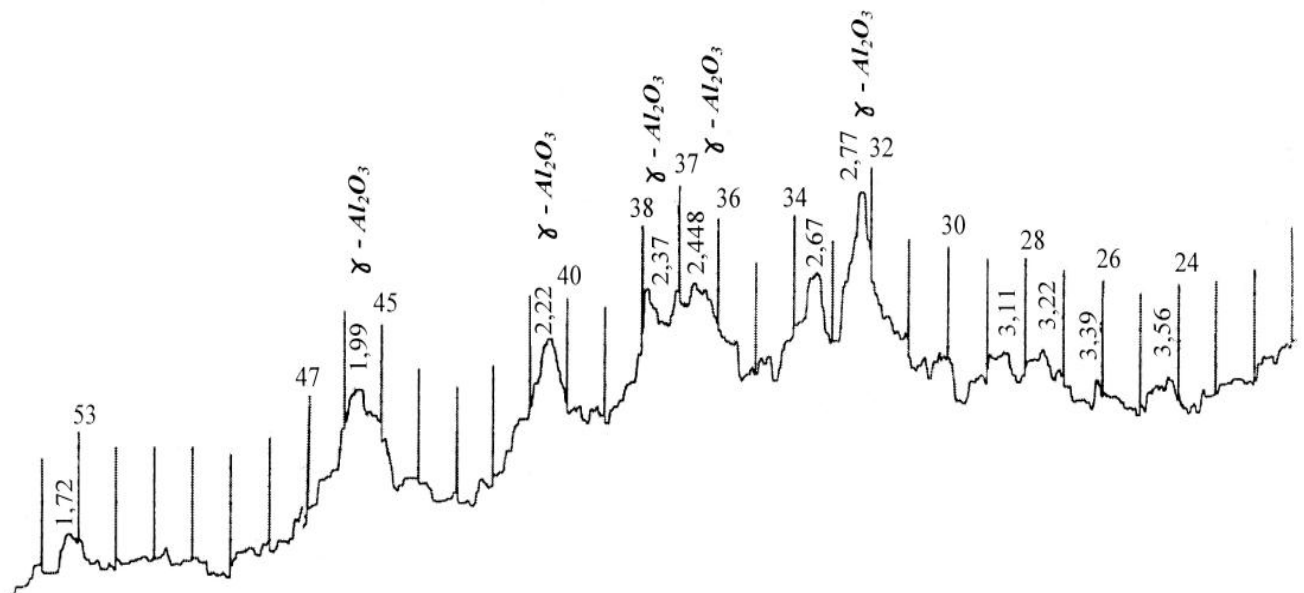
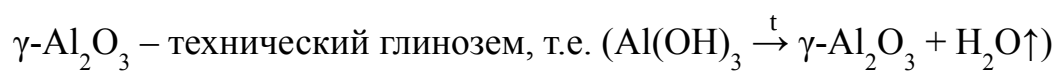


Рисунок 2.9 – Рентгенограмма шлама щелочного травления алюминия (в прокаленном состоянии):



В качестве тонкомолотой огнеупорной добавки (ТОД) в работе применялся отработанный катализатор ИМ-2201 – алюмохромистый отход Новокуйбышевского нефтехимического комбината, представляющий собой тонкодисперсный порошок бледно-зеленого цвета (рисунок 2.10).

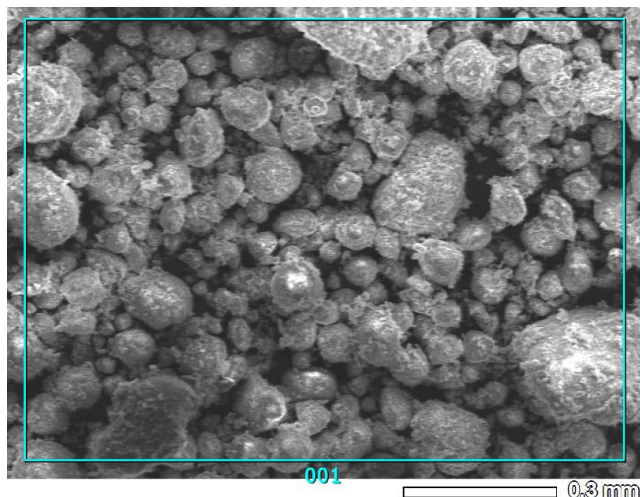


Рисунок 2.10 – Микрофотография ИМ-2201 (увеличение $\times 100$)

Данный отход, исходя из поэлементного анализа образцов, так же, как и шлам щелочного травления алюминия, в основном представлен химическими элементами (Al) алюминием и (O) кислородом, что автоматически предполагает высокое содержание оксида алюминия (рисунок 2.11), что в дальнейшем успешно было подтверждено другими исследованиями.

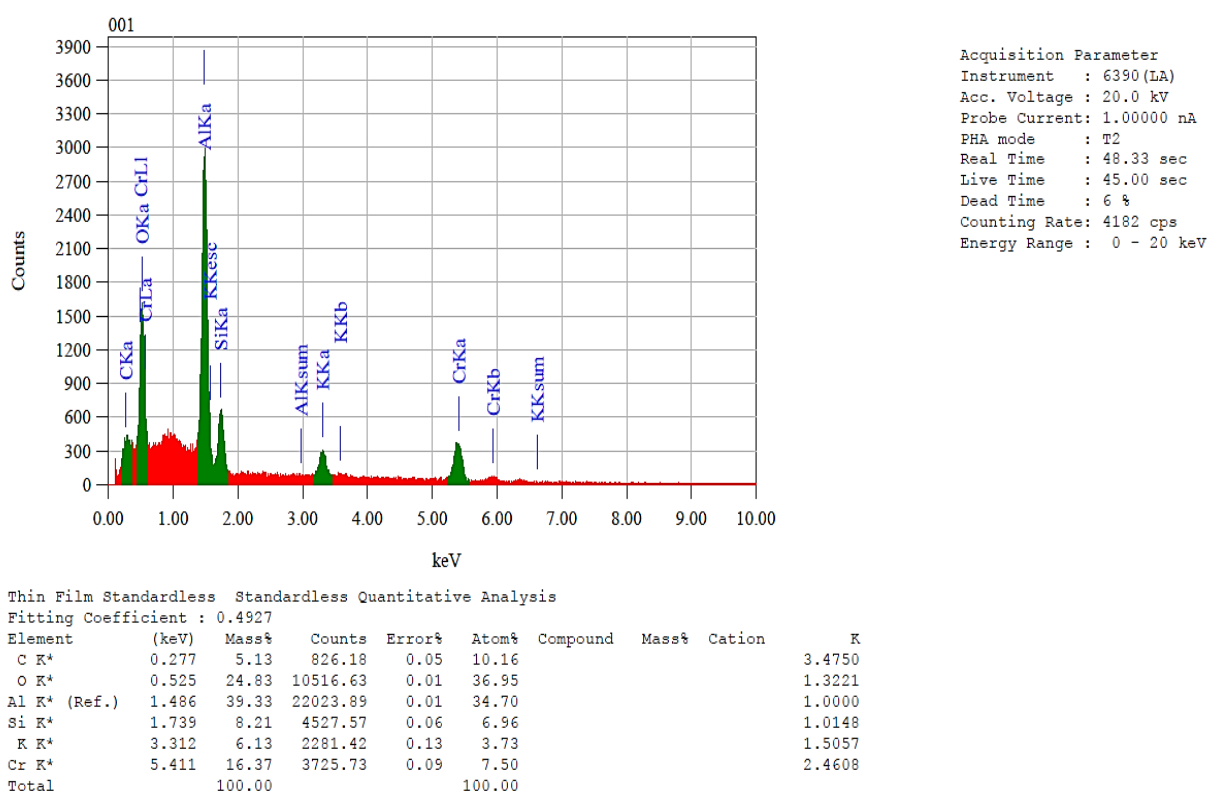


Рисунок 2.11 – Распределение элементов в отработанном катализаторе ИМ-2201

По полученному химическому составу ИМ-2201 относится к высокоглиноземистым полиминеральным материалам. Как видно из таблицы 2.6, в его состав входят оксид алюминия (Al_2O_3) и оксид хрома (Cr_2O_3). Рентгенофазовый анализ (рисунок 2.12) показал, что основной составной частью алюмохромистого отхода является оксид алюминия в виде корунда – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Остальные оксиды – кремнезем и другие, содержатся в весьма ограниченных количествах.

Таблица 2.6 – Химический состав отработанного катализатора ИМ-2201

Наименование сырья	Химический состав, масс %						
	Al_2O_3	Cr_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	R_2O	SO_3
Отработанный катализатор ИМ-2201	73-75	13-15	7-9	0-1,5	0,3-0,6	0-0,9	0-1,1

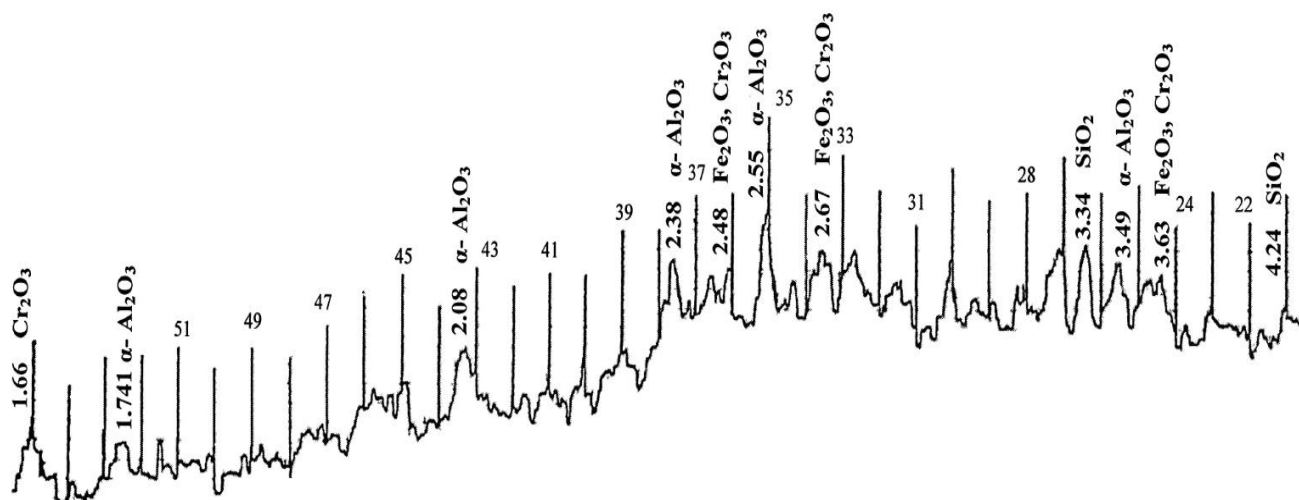


Рисунок 2.12 – Рентгенограмма шлама отработанного катализатора ИМ-2201:

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ – хромит; SiO_2 – кварц

Измерения размеров частиц тонкодисперсного порошкообразного алюмохромистого отхода осуществлялось в диапазоне 1-193 мкм с помощью японского анализатора «PRO-7000» фирмы «СЭИСИН».

В основе таких измерений заложен базовый метод по принципу Фраунгоферовской дифракции и рассеяния лучей He-Ne лазера частицами,

которые регистрировались с использованием чувствительных детекторов в каждом из 16-ти каналов. В результате непрерывно 320-ти раз повторяемых измерений достигается высокая воспроизводимость получаемых данных, обработанных персональным компьютером. Однородность раствора рабочей суспензии достигалась его циркуляцией через дозирующую кювету, перемешиванием рабочего раствора в емкости, обработкой эмульсии ультразвуком с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Обработанные результаты измерений создаются в виде специального файла, из которого можно извлечь информацию в виде табличных и графических выходных данных:

- распределение частиц по объёму и среднему размеру частиц;
- распределение частиц по площади поверхности;
- распределение частиц по числам;
- расчетная удельная поверхность минерального порошка.

Итоговые результаты по измерению частиц алюмохромистого отработанного катализатора ИМ-2201 изображены на рисунке 2.13.

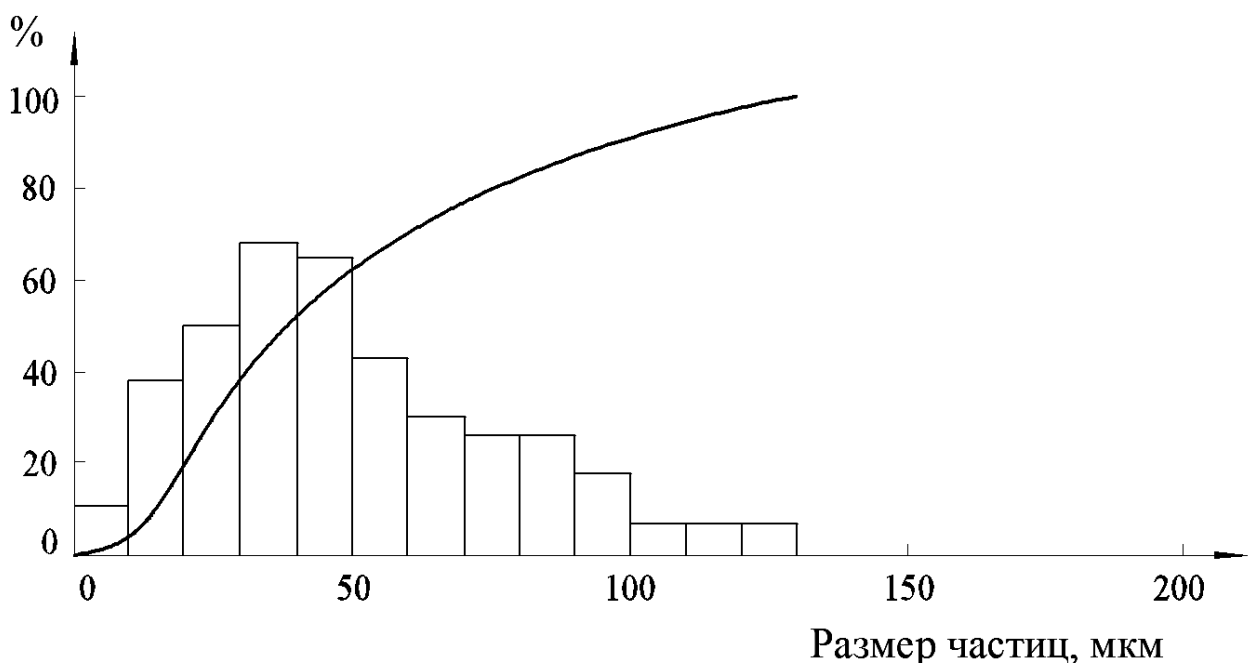


Рисунок 2.13 – График изменения размера частиц тонкодисперсного отработанного катализатора ИМ-2201

Как видно из рисунка 2.13, основную массу отработанного катализатора составляют зёрна размером менее 50 мкм ($\approx 75\%$), а средневзвешенный их диаметр составляет 0,047 мм. Насыпная масса отработанного катализатора находится в пределах $950 \div 1150 \text{ кг/м}^3$, а истинная плотность материала соответственно составляет $4,1 \div 4,3 \text{ г/см}^3$. Температура плавления тонкодисперсного отхода изменяется в пределах $2050 \div 2100^\circ\text{C}$ и зависит от содержания в нём плавней, в том числе, от количества R_2O .

Физико-термические свойства высокоглиноземистых отходов приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Физико-термические свойства высокоглиноземистых отходов

Наименование сырья	Насыпная плотность, кг/м^3	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Огнеупорность, $^\circ\text{C}$
Шлам щелочного травления алюминия (наполнитель)	1250	12000-15000	> 2000
Отработанный катализатор ИМ-2201	1150	5500	2100

Исследования физико-термических свойств (таблица 2.7) шлама щелочного травления алюминия и отработанного катализатора ИМ-2201 показали, что данные отходы могут быть использованы в качестве высокоогнеупорного сырья, т.к. их основные физико-термические свойства обладают высокими характеристиками.

3 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОГО ЖАРОСТОЙКОГО ВЯЖУЩЕГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ЦЕМЕНТОВ И ШЛАМА ЩЕЛОЧНОГО ТРАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

3.1 Выбор оптимальной композиции жаростойкого вяжущего на портландцементе

В 1933-34 г.г. Москвиным В.М. и Кураевым В.В. [112] были проведены исследования по применению портландцемента в составах жаростойких вяжущих. Было установлено положительное влияние тонкомолотого шамота в составе жаростойкого вяжущего с применением портландцемента.

Разработка составов жаростойких бетонов была начата в Центральном научно-исследовательском институте промышленных сооружений (ЦНИПС) в 1942 году. Исследования по данной теме были продолжены в Научно-исследовательском институте бетона и железобетона (НИИЖБ) Госстроя РФ г. Москва. За незначительный период времени разработаны различные виды жаростойких бетонов с высокими рабочими температурами вплоть до 1800 °С.

Жаростойкие бетоны состоят из цементного камня и заполнителя. Цементный камень представляет собой композицию гидравлического или воздушного вяжущего с огнеупорными тонкомолотыми добавками. Крупный и мелкий заполнители готовятся путем дробления в основном боя огнеупорных изделий и некоторых керамических материалов.

Состав и свойства жаростойких бетонов должны соответствовать общим правилам:

- заполнители, тонкомолотые добавки и вяжущие не должны образовывать между собой легкоплавкие эвтектики. Количество жидкой фазы должно быть минимальным;

- вяжущие вещества необходимо вводить в жаростойкие бетоны в минимальном количестве, т.к. они вызывают усадочные деформации;

- как и в обычных бетонах, верхний предел крупности огнеупорного заполнителя определяется габаритными размерами изделий.

Цементный камень на основе портландцемента приобретает жароупорные свойства за счет присутствия тонкомолотых минеральных добавок, которые должны:

- химически связывать свободный оксид кальция, устраняя тем самым возможность его взаимодействия с влагой;
- тонкомолотые добавки не должны образовывать с минералами портландцемента легкоплавких эвтектик;
- добавки должны иметь высокую огнеупорность;
- добавки не должны влиять на активность портландцемента.

В работе [112] доказано, что свободный оксид кальция активно взаимодействует при высоких температурах с веществами, содержащими глинозем (Al_2O_3) и кремнезем (SiO_2).

Традиционной огнеупорной тонкомолотой добавкой является шамот. Содержание Al_2O_3 в шамоте колеблется в пределах 30÷34 %, а SiO_2 может достигать 60 %.

Э.Г. Оямаа [112; 114] установил оптимальное соотношение между портландцементом и тонкомолотым шамотом. Критерием оптимизации явилось остаточное содержание свободного оксида кальция в составе жаростойкого цементного камня после нагрева (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Содержание свободного оксида кальция в зависимости от добавки тонкомолотого шамота и температуры нагрева

Соотношение портландцемента и шамота	Содержание свободного оксида кальция в % от веса навески в зависимости от температуры нагрева в °С						
	100	200	400	600	800	1000	1200
80:20	13,0	13,2	13,5	12,0	10,5	4,0	4,0
70:30	10,5	10,2	10,0	9,5	9,2	3,9	2,0
60:40	10,5	10,2	9,0	9,0	8,0	3,2	1,0
50:50	10,1	9,1	7,9	7,0	6,1	2,0	1,0
40:60	7,8	7,0	6,0	7,5	6,0	2,0	0,5
30:70	6,5	6,0	5,5	6,5	4,0	1,5	0,0

Анализируя данные таблицы 3.1, необходимо отметить, что добавка тонкомолотого шамота положительно влияет на снижение свободного оксида кальция в цементном камне в процессе нагревания. Увеличение тонкомолотого шамота в составе жаростойкого вяжущего на основе портландцемента до 70 % приводит практически к исчезновению свободного СаО после нагрева камня до 1200 °С. Эффективность тонкомолотой добавки необходимо оценивать также по росту или снижению прочности жаростойкого цементного камня после обжига при высоких температурах.

Присутствие в смеси с портландцементом добавок, содержащих активный аморфный кремнезем, например, трепела, обеспечивает активное связывание СаО. Исследованиями [112] установлено, что после обжига при температуре 800 °С оксид кальция в образцах цементного камня отсутствовал. Это обстоятельство привело к резкому снижению прочности. Аналогичные результаты получены при использовании огнеупорной глины в составах жаростойких вяжущих на портландцементе [112].

В.П. Арапов [112] предлагает в качестве тонкомолотых добавок к портландцементу применять горелые породы Кузбасса, которые образовались в результате высокотемпературного обжига в недрах земли сырья алюмосиликатного состава. Так, обжиг пород алюмосиликатного состава при 1000÷1200 °С приводил к увеличению содержания Al_2O_3 до 22 %. Это позволило горелую породу применить в составе жаростойкого вяжущего на основе портландцемента. Такой критерий, как снижение свободного СаО, дал положительный результат.

Известно применение тонкомолотого хромита ($Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$) в составе жаростойкого вяжущего на основе портландцемента. Однако прочность цементного камня снижается после обжига независимо от вида тонкомолотой добавки [112].

Был опробован целый ряд тонкомолотых добавок: глинозём, кремнезём и окись хрома, а именно: шамот, хромит, кварцевый песок, огнеупорная глина, пемза, трасс, гранулированный доменный шлак, туф, лёсс, зола-унос, керамзит,

лёссовидный суглинок, диатомит и др. [112].

На наш взгляд, большое значение с целью получения повышенной прочности цементного камня будет играть водоцементное отношение. Его снижение скажется на получении повышенной прочности цементного камня не только после нормально-влажностного твердения (НВТ), но и после термообработки и обжига.

На рисунке 3.1 приведен график изменения прочности при сжатии цементного камня в зависимости от вида применяемой тонкомолотой добавки. Приведена также кривая изменения прочности образцов цементного камня из чистого (бездобавочного) портландцемента. Данными исследованиями занимались К.Д. Некрасов, Г.Д. Салманов и Э.Г. Оямаа [114].

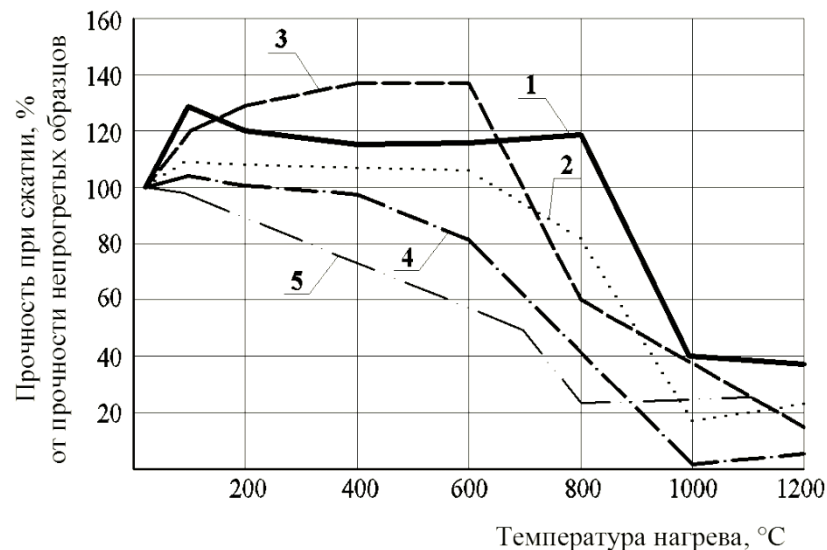


Рисунок 3.1 – Изменение прочности при сжатии цементного камня при нагревании в зависимости от вида тонкомолотой добавки (соотношение портландцемент : тонкомолотая добавка – 1 : 1 по весу для всех составов, а для состава с хромитом 1 : 0,5):

1 – портландцемент с шамотом; 2 – с молотым кварцем; 3 – с молотым гранулированным шлаком; 4 – без добавок; 5 – с хромитом

Как видно из рисунка 3.1, сушка цементного камня при 100 °C способствует повышению прочности; нагревание до 400÷600 °C вызывает в некоторых составах дальнейшее увеличение прочности, а в некоторых приводит к снижению прочности.

Составы с тонкомолотым кварцем показывают резкое снижение прочности. Это связано, возможно, с полиморфными превращениями кристаллического SiO_2 . Превосходные результаты показали составы жаростойких вяжущих с тонкомолотым шамотом. По-видимому, одновременное присутствие в составе шамота кремнезёма SiO_2 и глинозёма Al_2O_3 поспособствовало активному связыванию свободного оксида кальция и получению повышенной прочности.

Нагрев образцов всех составов до $800\text{ }^\circ\text{C}$ способствует снижению прочности, что связано с дегидратацией новообразований (гидросиликатов и гидроалюминатов). Характер изменения прочностных показателей жаростойких смешанных вяжущих связан с изменениями таковых у чистого портландцемента. Огнеупорные добавки в составе с портландцементом повышают их прочностные показатели. Как уже отмечалось, наилучшие результаты показал в составе жаростойкого вяжущего тонкомолотый шамот. Следует также отметить, что общий характер изменения прочности цементного камня при нагревании сохраняется и в случае применения шамота. В составах легких жаростойких бетонов на портландцементе Масленниковой М.Г. [115] были применены тонкомолотые добавки, полученные из диатомита, тонкомолотого керамзита и боя глиняного кирпича. Результаты испытаний показали активное связывание добавками. Прочность во всех составах снижалась после нагревания до 600 , 800 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Исследованиями, проведенными Эпштейном С.А. [198], установлено, что остаточная прочность образцов жаростойкого вяжущего с использованием портландцемента достигла 50% после обжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Овадовским И.М. [112] установлено, что такие горные породы, как вулканические пемза и туф, могут быть применены в качестве тонкомолотых составляющих жаростойких вяжущих. Состоящие из кремнезёма (66 - 72%), глинозёма ($12,4$ - $14,7\%$), тонкомолотые вулканические добавки практически не уступают традиционному тонкомолотому шамоту.

Применение таких тонкомолотых добавок как магнезит и хромомagneзит в составах жаростойких вяжущих на портландцементе не дало положительного

результата [111; 112]. Это связано с тем, что реакции связывания свободного оксида кальция магнезитсодержащими композитами не происходит.

Таким образом, применение в составах жаростойких вяжущих на портландцементе огнеупорных тонкомолотых добавок основного состава нежелательно. Необходимо применять тонкомолотые огнеупорные добавки, взятые в том числе из отходов промышленности, содержащие в своём составе такие оксиды как SiO_2 ; Al_2O_3 ; Cr_2O_3 .

В работе большое внимание уделяется процессам, влияющим на управление и интенсификацию структурообразования в жаростойких композициях. В частности, приводятся экспериментальные данные по оптимизации их составов с применением гидравлических цементов и молекулярно-полидисперсного наполнителя в виде шлама щелочного травления алюминия.

Основной задачей проводимых экспериментов являлся подбор процентного соотношения между используемым гидравлическим цементом и шламом ЩТА. Параметром оптимизации составов смешанных жаростойких вяжущих являлись такие физико-термические показатели, как огнеупорность, термостойкость, пониженное значение водоцементного фактора, предел прочности при сжатии после нормально-влажностного твердения. Как известно, снижение водоцементного отношения у многих цементных композиций ведет к росту их прочности. Для получения жаростойких вяжущих на портландцементе были изучены смешанные связующие с применением тонкодисперсного алюмохромистого отхода ИМ-2201. Композиции жаростойких вяжущих с применением алюмохромистого отхода ИМ-2201 были получены Шипулиным В.И. [195]. При смешивании портландцемента с алюмохромистым отходом образуются смешанные жаростойкие связующие, обладающие более специфическими свойствами, чем чистый цемент. Огнеупорность смешанных жаростойких вяжущих увеличивается прямо пропорционально в зависимости от введённого в композицию количества алюмохромистого отхода. Время начала схватывания жаростойких вяжущих удлиняется, но даже при наличии 60÷80 % отхода сохраняется их способность твердеть в воздушных условиях. Кривые по

изменению прочностных показателей и сроков схватывания жаростойких вяжущих с различным содержанием ИМ-2201 представлены на рисунке 3.2.

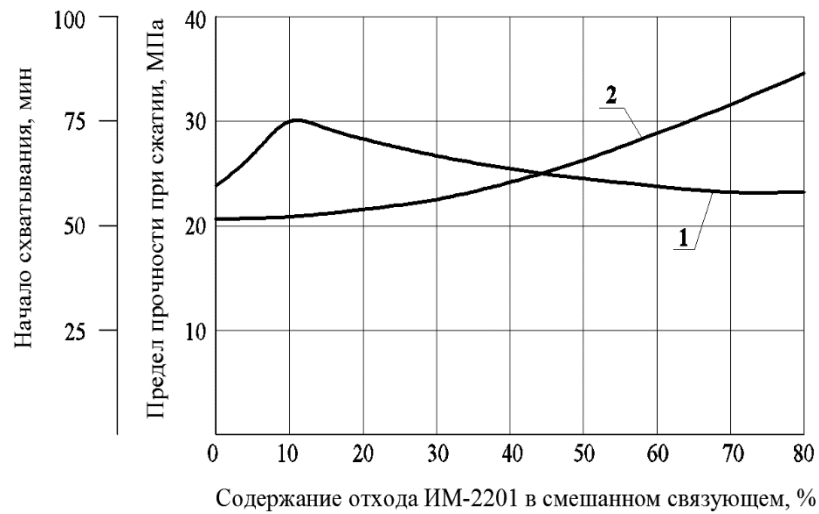


Рисунок 3.2 – Влияние добавки ИМ-2201 на свойства жаростойкого вяжущего на основе портландцемента: 1 – прочность при сжатии в семисуточном возрасте; 2 – начало схватывания, мин.

Введение шлама ЦТА осуществляли в жаростойкие вяжущие состава портландцемент : алюмохромистый отход = 50 : 50 и варьировали в пределах от 5 до 15 % (рисунок 3.3).

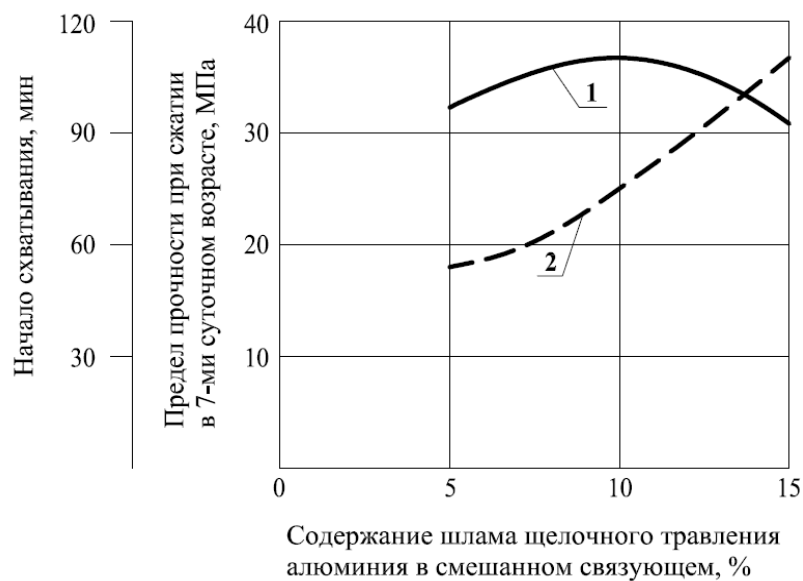


Рисунок 3.3 – Влияние добавки шлама ЦТА на свойства смешанного жаростойкого вяжущего с портландцементом: 1 – прочность при сжатии в семисуточном возрасте; 2 – начало схватывания, мин.

Как видно из рисунка 3.3, оптимальное количество вводимого шлама ЩТА в смешанное вяжущее находится в пределах 10 % от общей массы вяжущего. Исходя из оптимального количества вводимого наноразмерного наполнителя (шлама ЩТА), были разработаны контрольные составы «ПЦ 500-Д0 + шамот» и «ПЦ 500-Д0 + ИМ-2201» в соотношении 1:1 и соответствующие составы с 10 % шлама ЩТА. Составы и свойства жаростойких композиций приведены в таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2 – Физико-термические показатели жаростойких композиций

№ состава	Состав вяжущего, %	Предел прочности при сжатии, МПа, после нагревания до температуры, °С							Температура деформации под нагрузкой		
		НВТ	100	400	800	1000	1200	1400	НР	4%	40%
1	Портландцемент – 50 Тонкомолотый шамот – 50 (контрольный состав)	22,3	24,2	20,1	10,2	10,0	14,7	32 (1300)	1190	1290	1350
2	Портландцемент – 50 ИМ-2201 – 50 (контрольный состав)	27,5	28,8	23,4	12,4	14,6	17,1	32 (1300)	1210	1320	1370
3	Портландцемент – 45 Тонкомолотый шамот – 45 Шлам ЩТА – 10	31,4	32,9	24,8	15,8	16,7	21,8	30	1265	1390	1435
4	Портландцемент – 45 ИМ-2201 – 45 Шлам ЩТА – 10	36,7	38,3	31,4	21,1	22,3	26,1	30,4	1360	1410	1470

Таблица 3.3 – Свойства смешанных жаростойких композиций

Характеристики	Номер состава по таблице 3.2			
	1	2	3	4
Водоцементное отношение (нормальная густота, %)	28,2	26,3	24,1	23,2
Огнеупорность, °С	1420	1435	1510	1530
Термостойкость (водные теплосмены)	12	16	20	20
Остаточная прочность после нагрева до 800 °С, %	42	43	48	55

Анализ результатов испытаний составов жаростойких композиций, приведенных в таблицах 3.2 и 3.3, позволяет сделать вывод о том, что введение наполнителя в виде шлама ЩТА приводит к повышению предела прочности при

сжатии после НВТ в 1,5 раза и способствует снижению В/Ц на 18 %. Также установлено, что по жаростойким свойствам показатели составов жаростойких композиций со шламом ЩТА по сравнению с контрольными имеют существенные преимущества, а именно на 100 °С улучшается огнеупорность и практически в два раза увеличивается срок службы по термической стойкости. Следует отметить, что кроме нормируемых характеристик долговечности (термостойкость, огнеупорность) жаростойкого цементного камня, были получены результаты по испытанию жаростойких композиций на деформацию под нагрузкой 0,2 МПа, которые показали, что композиции с нанотехногенным сырьём можно применять до температуры 1400 °С. Как показывают данные кривых составов жаростойких композиций (рисунок 3.4) на основе портландцемента с традиционным тонкомолотым шамотом и отработанным катализатором ИМ-2201, введение 10 % шлама ЩТА увеличивает остаточную прочность жаростойких составов на основе смешанных жаростойких вяжущих – R_{800}/R_{100} с 42 % до 55 %.

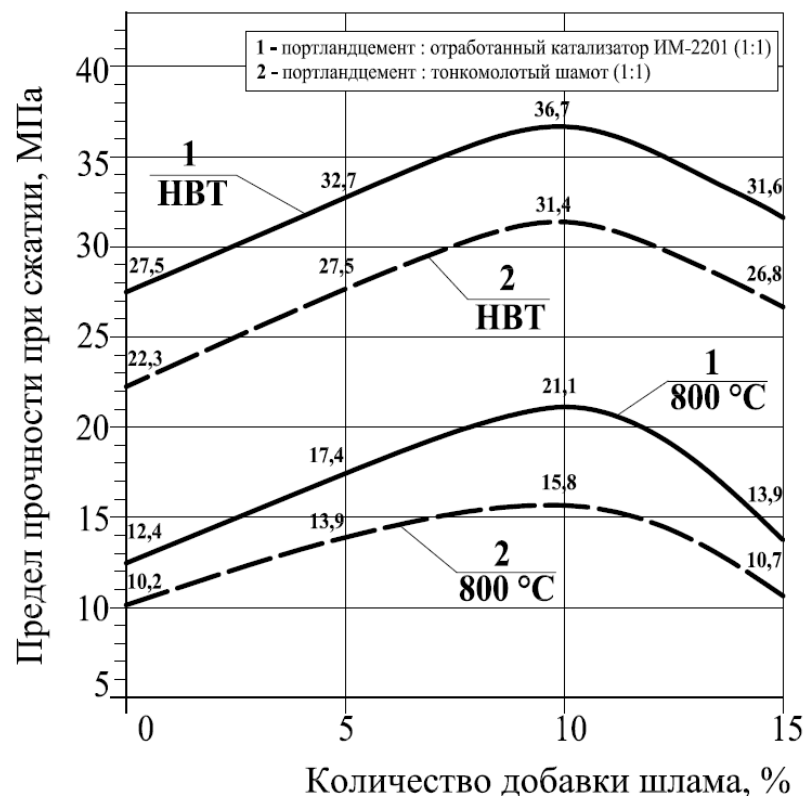


Рисунок 3.4 – Кривые изменения прочности жаростойкого цементного камня от вида тонкомолотой добавки и от количества шлама ЩТА

Необходимо отметить, что жаростойкие составы на основе портландцемента и отработанного катализатора ИМ-2201 имеют наилучшие показатели основных свойств по сравнению с композициями на основе портландцемента и тонкомолотого шамота.

Упрочнение жаростойкого цементного камня на основе «ПЦ 500-Д0 + ИМ-2201» с наноразмерным наполнителем на стадии НВТ подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 3.5). Во-первых, прочность при сжатии жаростойкого цементного камня на основе всех исследованных смешанных вяжущих при обычных температурах повышалась за счет уплотнения структуры вследствие удаления воды, адсорбированной шламом щелочного травления алюминия, т.к. общеизвестно, что все шламы обладают высокой адсорбционной способностью, связывая 70-80 % воды, а во-вторых, в результате усиленной кристаллизации Ca(OH)_2 , упрочняющей гелеобразную часть цементного камня (рисунок 3.5, б).

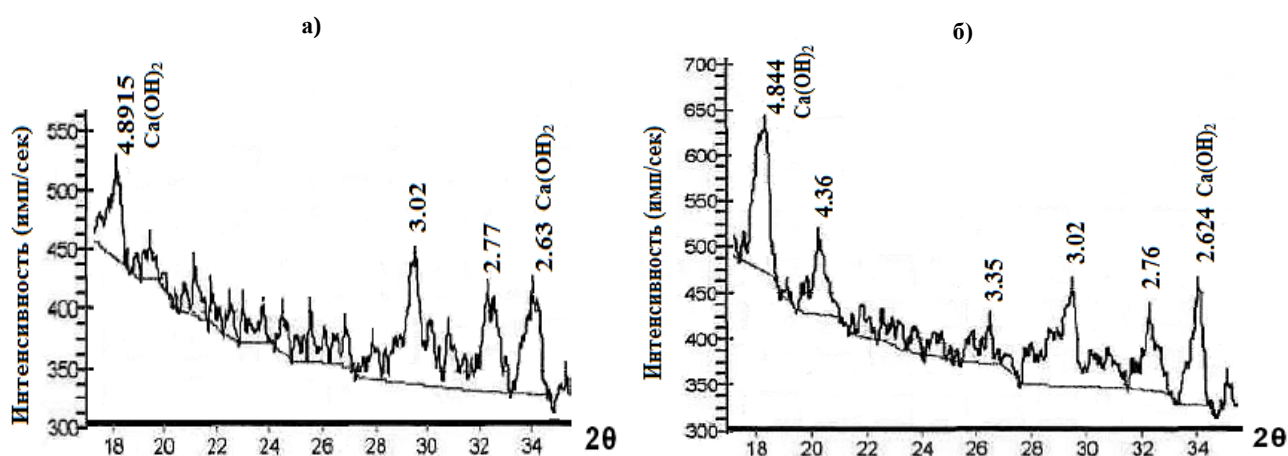


Рисунок 3.5 – Фрагменты РФА цементного камня на основе ПЦ 500-Д0 и ИМ-2201 после семи суток НВТ: а) контрольный состав; б) состав с добавкой 10 % шлама ЩТА

После нагрева контрольных образцов до 600 °С происходит дегидратация Ca(OH)_2 по реакции: $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$, что подтверждено дифференциально-термическим (рисунок 3.6) и рентгенофазовым (рисунок 3.7) анализами.

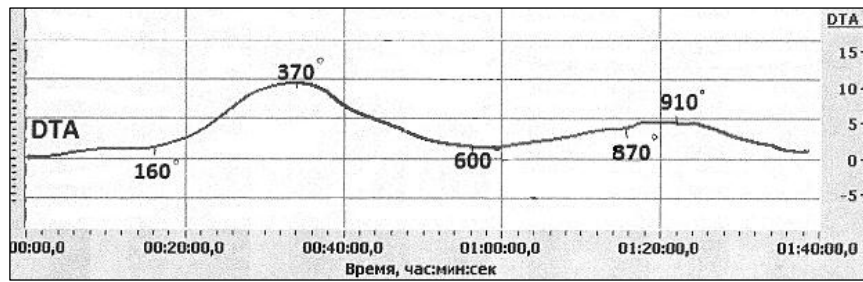


Рисунок 3.6 – Кривая ДТА жаростойкого контрольного образца на основе композиции «ПЦ 500-Д0 + ИМ-2201»

На кривой ДТА (рисунок 3.6) в интервале 100–250 °С наблюдается эндоэффект при 160 °С, соответствующий выделению адсорбционной воды. Эндоэффекты в широком интервале температур 540–870 °С соответствуют ряду превращений веществ. Эндоэффект при 600 °С соответствует двухстадийной дегидратации портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а при 870 °С – происходит диссоциация кальцита CaCO_3 .

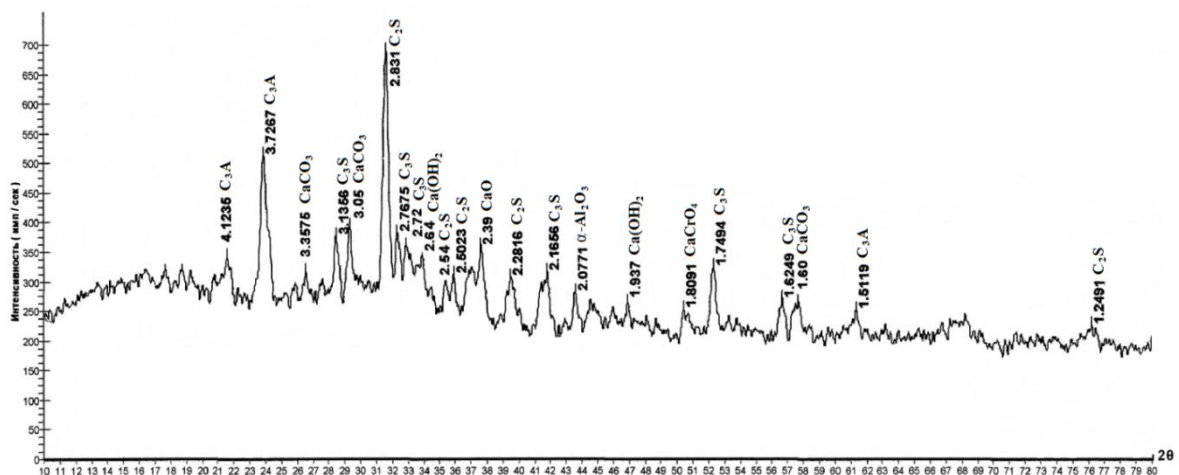


Рисунок 3.7 – РФА жаростойкого контрольного образца на основе композиции «ПЦ 500-Д0 + ИМ-2201», подвергнутого термообработке при 800 °С

При РФА (рисунок 3.7) контрольного состава были идентифицированы фазы CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , что согласуется с данными ДТА.

Сравнительный рентгенофазовый анализ образцов показал, что в образце с 10 % шлама ЩТА в интервале температур от 600 °С до 700 °С идет более активное связывание свободной извести CaO активными компонентами в виде оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 по следующим реакциям: $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \underline{n\text{CaO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3}$; $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \underline{n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2}$; $\text{CaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \underline{n\text{CaO} \cdot m\text{Cr}_2\text{O}_3}$. В результате данных

реакций образуются высокотемпературные соединения (рисунок 3.8), которые способствуют приобретению цементным камнем на основе портландцемента жаростойких свойств.

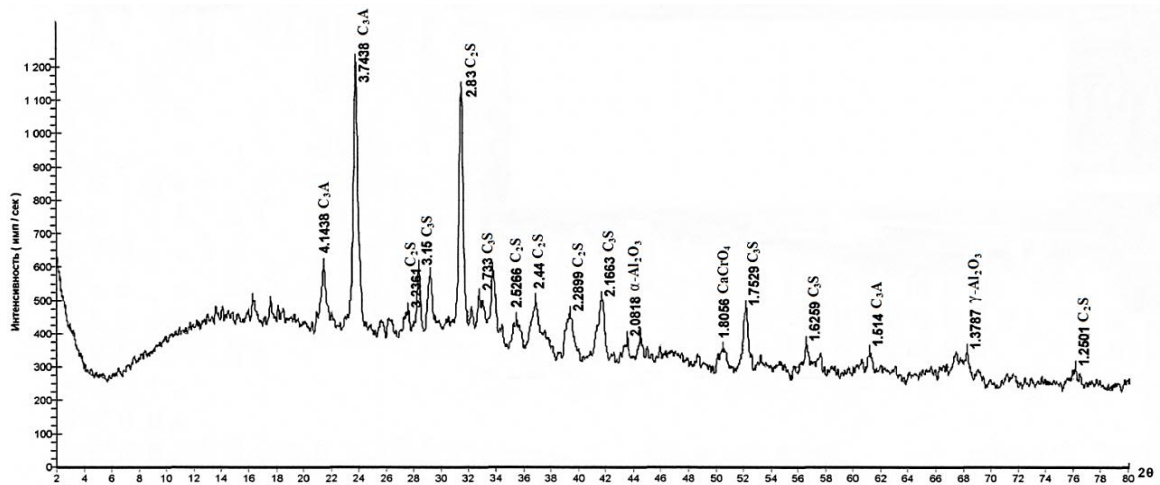


Рисунок 3.8 – РФА жаростойкого образца с 10 % шлама ЦТА на основе композиции «ПЦ 500-Д0 + ИМ-2201», подвергнутого термообработке при 800 °С

Результаты петрографического исследования композитов с наноразмерным наполнителем и без него показали, что структура цементного камня без наполнителя с большим В/Ц характеризуется повышенной пористостью по сравнению с образцами с пониженным В/Ц и с 10 % наноразмерного наполнителя, которые образуют более плотную структуру (рисунок 3.9).

Цементный камень на основе ПЦ 500-Д0 + ТОД ИМ2201 (контрольный состав)



Цементный камень на основе ПЦ 500-Д0 + ТОД ИМ2201 + наполнитель (10% шлама)



Рисунок 3.9 – Сколы образцов цементного камня (увеличение $\times 56$):

а, г – НВТ; б, д – 800 °С; в, е – 1200 °С

Были изучены образцы из этих же материалов после проведенной термической обработки при 800 °С и 1200 °С. На обожжённых при температуре 800 °С контрольных образцах (рисунок 3.9, б) четко наблюдается неравномерно-пористая структура с крупными трещинами. Размер пор колеблется от 0,1 до 1,0 мм. Нагревание образца с наполнителем до 800 °С вызвало уплотнение структуры (рисунок 3.9, д), а в цементирующей массе наблюдается голубовато серое стекло с показателем преломления $N=1,68$ и слабым плеохроизмом, что соответствует начальной стадии кристаллизации новообразований.

Более глубокие изменения вызвало нагревание образцов до 1200 °С. Матрица (основная масса) образца без наполнителя (рисунок 3.9, в) представлена большей частью стекломассой, а в целом структура неравномерно-пористая с сообщающимися порами. Зерна размером от 0,02 до 0,3 мм более светлого оттенка серого цвета с матовым блеском с показателем преломления $N=1,71-1,72$ соответствуют трехкальциевому силикату – C_3S (алит). Кольцевые скопления с неправильными контурами, окружающими светлые зерна, имеют показатели преломления $N=1,73-1,74$, что соответствует двухкальциевому силикату – C_2S (белит).

В образце цементного камня с наноразмерным наполнителем (рисунок 3.9, е), как показало исследование иммерсионных препаратов, при этой же температуре в цементирующей массе наблюдаются голубовато серые скопления с показателем преломления $N=1,67$, с прямым погасанием и слабым плеохроизмом, что соответствует муллиту ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и силлиманиту ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

Таким образом, при анализе образцов без добавки и с добавлением 10 % шлама ЩТА (наполнителя), обожженных при разных температурах, выявлено следующее:

- структура образцов с добавлением шлама уплотняется за счет уменьшения размера замкнутых пор и их равномерного распределения по всему объему образца;
- вещественный состав матрицы при повышении температуры обжига меняется в сторону увеличения аморфно-кристаллического состава за счет

увеличения стекломассы с новообразующими кристаллами, которые армируют всю массу;

- уплотнение структуры и армирование аморфной составляющей новообразующими кристаллами повышает прочность, огнеупорность, термостойкость, способность усиливать контактную зону с вмещающими наполнителями.

3.2 Жаростойкие вяжущие на глиноземистом цементе с пониженной водопотребностью

Для расширения области применения жаростойких композитов на гидравлических вяжущих и с целью ликвидации отдельных недостатков у бетонов на портландцементе были проведены исследования по повышению первоначальной прочности цементного камня на основе глиноземистого цемента. В отличие от портландцементных композитов бетоны на глиноземистом цементе не требуют применения в их составах огнеупорных тонкомолотых добавок. В процессе гидратации клинкерных минералов глиноземистого цемента гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не образуется, иногда отдельные компоненты данного вяжущего выделяют гель в виде гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. $\text{Al}(\text{OH})_3$ никакого отрицательного влияния на твердение и формирование основных свойств цементного камня на глиноземистом вяжущем не оказывает. Процессы гидратации минералов глиноземистого цемента протекают аналогично процессам, наблюдающимся при твердении портландцементного камня. Однако, алюминаты кальция — составляющие глиноземистого цемента, являются высокоэкзотермичными минералами. Выделяющее при твердении глиноземистого цемента тепло необходимо учитывать в технологических процессах приготовления жаростойких композитов на его основе. Оптимальной температурой, при которой должна происходить гидратация минералов глиноземистого цемента или процесс образования цементного камня, составляет 15 °С. Повышенная температура, при которой будет проходить процесс твердения

глиноземистого цементного камня, ведет к понижению его прочностных показателей и, соответственно, недобора необходимой марки. Поэтому возникает вопрос о разработке способов повышения первоначальной прочности цементного камня на основе глиноземистого вяжущего. Повышенная первоначальная прочность положительно скажется и на эксплуатационных характеристиках жаростойких композитов (растворов и бетонов) на глиноземистом цементе.

Как известно, жаростойкие бетоны на гидравлических вяжущих резко снижают свои прочностные показатели в зоне критических температур ($800 \div 1000$ °C). А такие температуры являются как раз рабочими в футеровках тепловых агрегатов многих отраслей промышленности (металлургия, нефтепереработка, керамическое производство и т.д.).

В целях увеличения первоначальной прочности цементного камня на основе глиноземистого вяжущего были проведены исследования по разработке и изучению составов смешанных жаростойких вяжущих. Как известно, прочность любых цементных композитов зависит от водоцементного отношения В/Ц.

В связи с этим были исследованы смешанные жаростойкие вяжущие с применением глиноземистого цемента. Для получения смешанного глиноземистого жаростойкого вяжущего в качестве наполнителя снижающего водоцементное отношение использовали добавку нанотехногенного сырья в виде шлама щелочного травления алюминия – отхода с Самарского металлургического завода. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что введение шлама в цементную композицию на основе глиноземистого вяжущего сопровождается формированием пластичной структуры с повышенными реологическими характеристиками, что связано с высокой адсорбционной способностью шлама и объясняется особенностями его молекулярно-дисперсной структуры. Так, при введении шлама ЩТА в количестве от 5 до 15 % в композицию ГЦ 40 + вода происходит резкое снижение водоцементного фактора с 28 % до 23,3 % и повышение первоначальной прочности при сжатии цементного камня в процессе НВТ (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Составы и свойства жаростойких композиций на основе ГЦ-40

№ состава	Тип основного гидравлического цемента и количество в % шлама ЩТА	Водоцементное отношение (нормальная густота, %)	Предел прочности при сжатии после НВТ, МПа	Огнеупорность, °С	Термостойкость, водные теплосмены
1	Глинозёмистый цемент ГЦ-40	28,0	40,5	1450	20
2	Глинозёмистый цемент ГЦ-40 + 5 % шлама ЩТА	25,4	44,8	1530	22
3	Глинозёмистый цемент ГЦ-40 + 10 % шлама ЩТА	23,3	48,4	1555	25
4	Глинозёмистый цемент ГЦ-40 + 15 % шлама ЩТА	26,2	44,4	1580	28

По полученным результатам таблицы 3.4 видно, что огнеупорности смешанных вяжущих на основе глиноземистого цемента возрастают с увеличением количества наноразмерного наполнителя. Это связано в целом с увеличением содержания Al_2O_3 в составе смешанного жаростойкого вяжущего. Результаты испытаний по применению смешанных вяжущих на основе ГЦ-40 и шлама ЩТА в качестве жаростойких цементов приведены на рисунках 3.10 и 3.11.

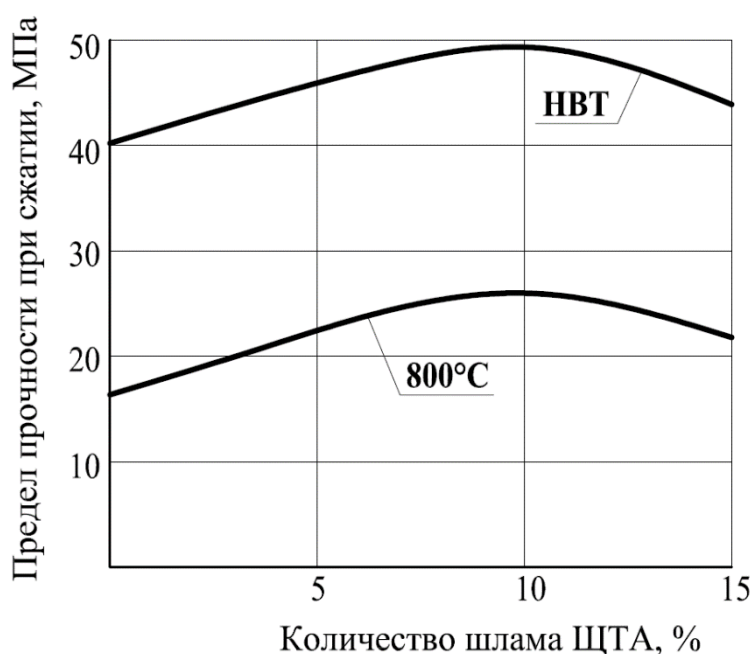


Рисунок 3.10 – Кривые изменения прочности жаростойкого цементного камня на основе смешанного глиноземистого вяжущего

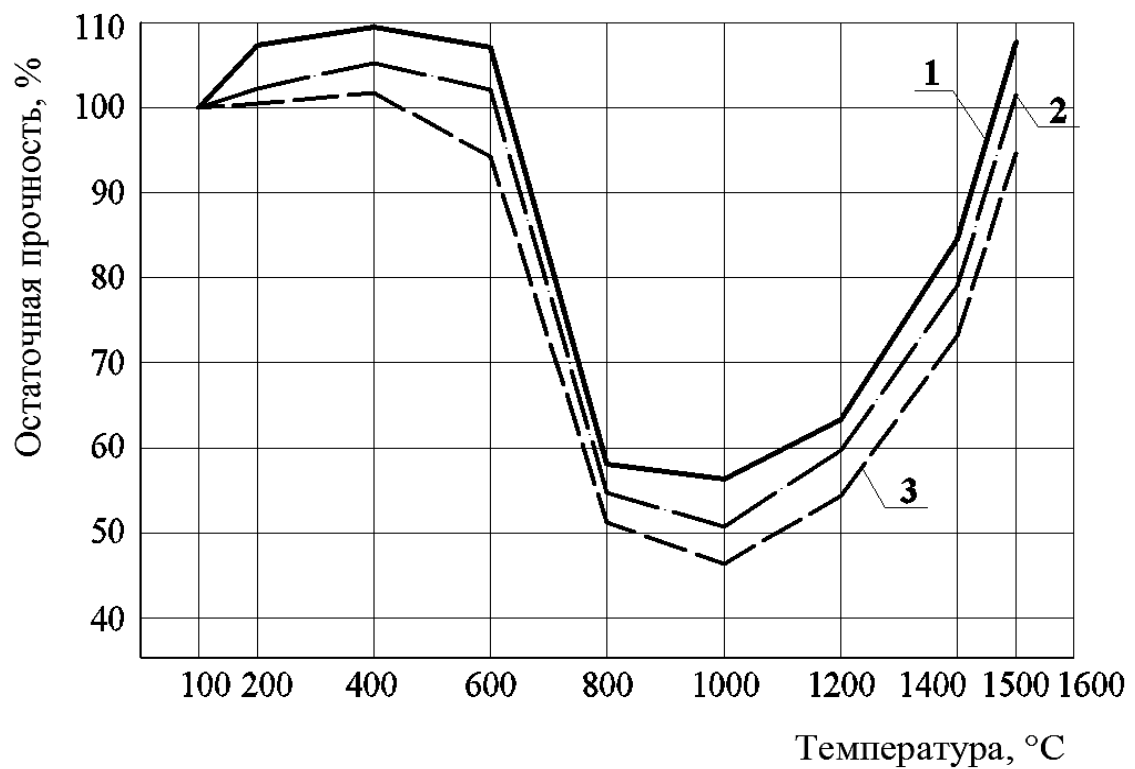
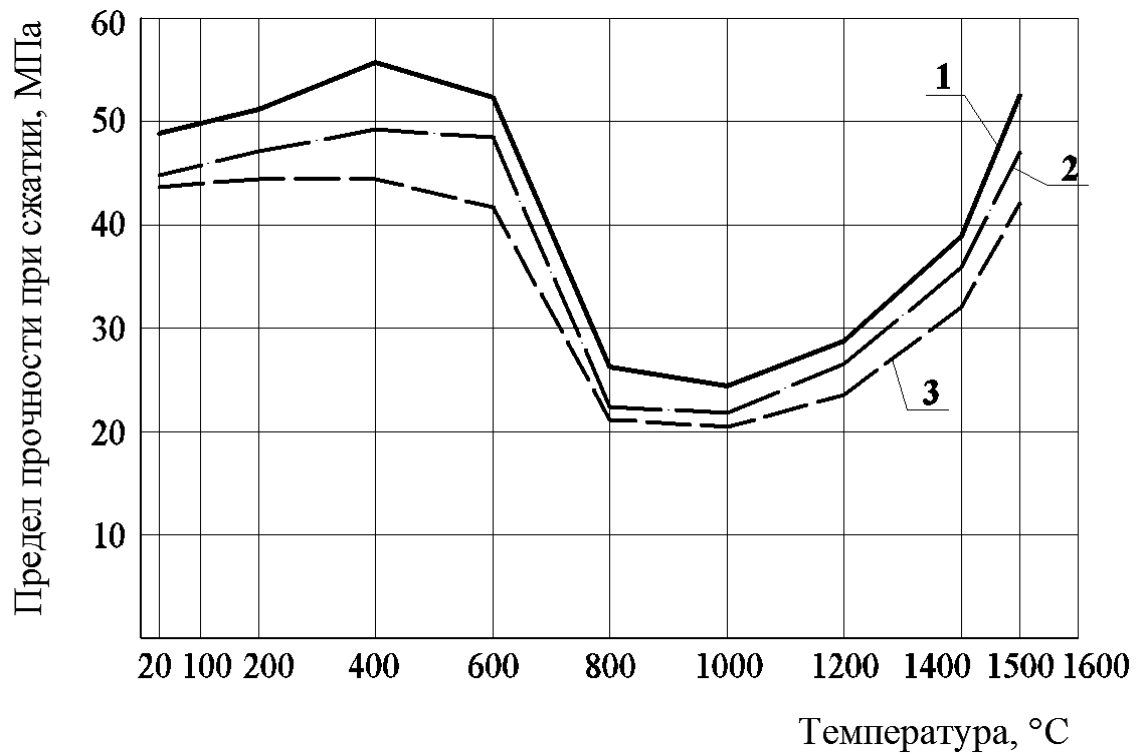


Рисунок 3.11 – Зависимость прочности при сжатии жаростойкого цементного камня на основе смешанного глиноземистого вяжущего от температуры нагрева:

- 1 – содержание шлама ЦТА в составе вяжущего – 10 %;
- 2 – содержание шлама ЦТА в составе вяжущего – 5 %;
- 3 – содержание шлама ЦТА в составе вяжущего – 15 %

Результаты испытаний жаростойкого цементного камня на основе смешанного глиноземистого вяжущего показали, что оптимальное количество вводимого шлама щелочного травления алюминия находится в пределах 10 % от общей массы вяжущего. Анализ результатов испытаний смешанных вяжущих, приведенных в таблице 3.4 и на рисунке 3.11, показали положительное влияние вводимого шлама в композицию с глиноземистым цементом. Это влияние сказалось на таких физико-термических свойствах как первоначальная прочность, огнеупорность и термостойкость.

Применение шлама ЩТА в составах жаростойкого вяжущего на основе глиноземистого цемента позволило повысить его температуру применения до 1500 °С. Снижение водоцементного отношения у смешанных вяжущих объясняется пластифицирующим эффектом от вводимого шламоподобного сырья, что сказалось на росте прочности цементного камня при твердении в нормально-влажностных условиях практически в 1,25 раза.

Очень важно отметить возрастание остаточной прочности смешанного жаростойкого вяжущего на основе ГЦ-40 и шлама ЩТА после обжига в зоне критических температур (800÷1000 °С). Это обстоятельство в целом сказалось и на основном показателе долговечности жаростойких материалов – термической стойкости.

3.3 Фазово-структурные превращения жаростойкого цементного камня, происходящие при твердении и нагревании

Для выявления фазово-структурных превращений, происходящих при твердении и нагревании жаростойкого цементного камня, исследовались составы на основе глиноземистого вяжущего и 10 % шлама щелочного травления алюминия. Физико-химические исследования проводились с гидратированным цементным камнем, полученным на основе оптимального смешанного жаростойкого вяжущего, а также с образцами данного камня, нагретыми до температур от 400 до 1400 °С.

Для проведения исследований использовались методы петрографического, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов.

Петрографические исследования выполнялись методом микроскопического анализа структуры образцов на поляризационном микроскопе МИН-8 в отраженном и поляризованном свете с рабочим увеличением от 36 до 400 крат. Образцы изготавливались в виде плоских сколотых препаратов и порошков.

Сущность метода состоит в том, что в плоскости скола образца измеряется пористость и структура: длина отрезков, соответствующих каждому поровому пространству или зерну. При этом описывается их конфигурация, а также характер, размер и очертание пор и зерен.

Вещественный состав основной массы исследовался в проходящем и поляризованном свете микроскопа при увеличениях 56-400 крат в иммерсионных жидкостях в порошковых препаратах. При этом определялись оптические свойства минералов для их диагностики.

Подготовленные препараты жаростойкого цементного камня на основе бездобавочного глиноземистого вяжущего (образец №1) имеют вид пластинчатых сколов неоднородного серого цвета.

Поверхность имеет светлую окраску с беловатыми пятнами. Структура пористая. Различаются единичные крупные поры с полусферической правильной формой размером $0,2 \div 1,5$ мм. Мелкие поры чаще изолированные в виде коротких прямоугольных трещинок или округлых пор с сообщающимися узкими извилистыми каналами размером от 0,01 до 0,5 мм. Матрица (основная масса) состоит из зерен тонкодисперсного размера (рисунок 3.12, а).

Центральная зона образца №1. Подготовленные препараты имеют вид пластинчатых сколов, светлую окраску, однородный состав с равномерно распределенными порами (рисунок 3.12, б, в).

Основная масса образца представлена цементирующей массой белого цвета. Поровое пространство имеет вид четких глубоких пор, чаще изолированных. Размер пор от 0,01 до 0,4 мм. Поры распределены равномерно, иногда соединены тонкими извилистыми трещинами.

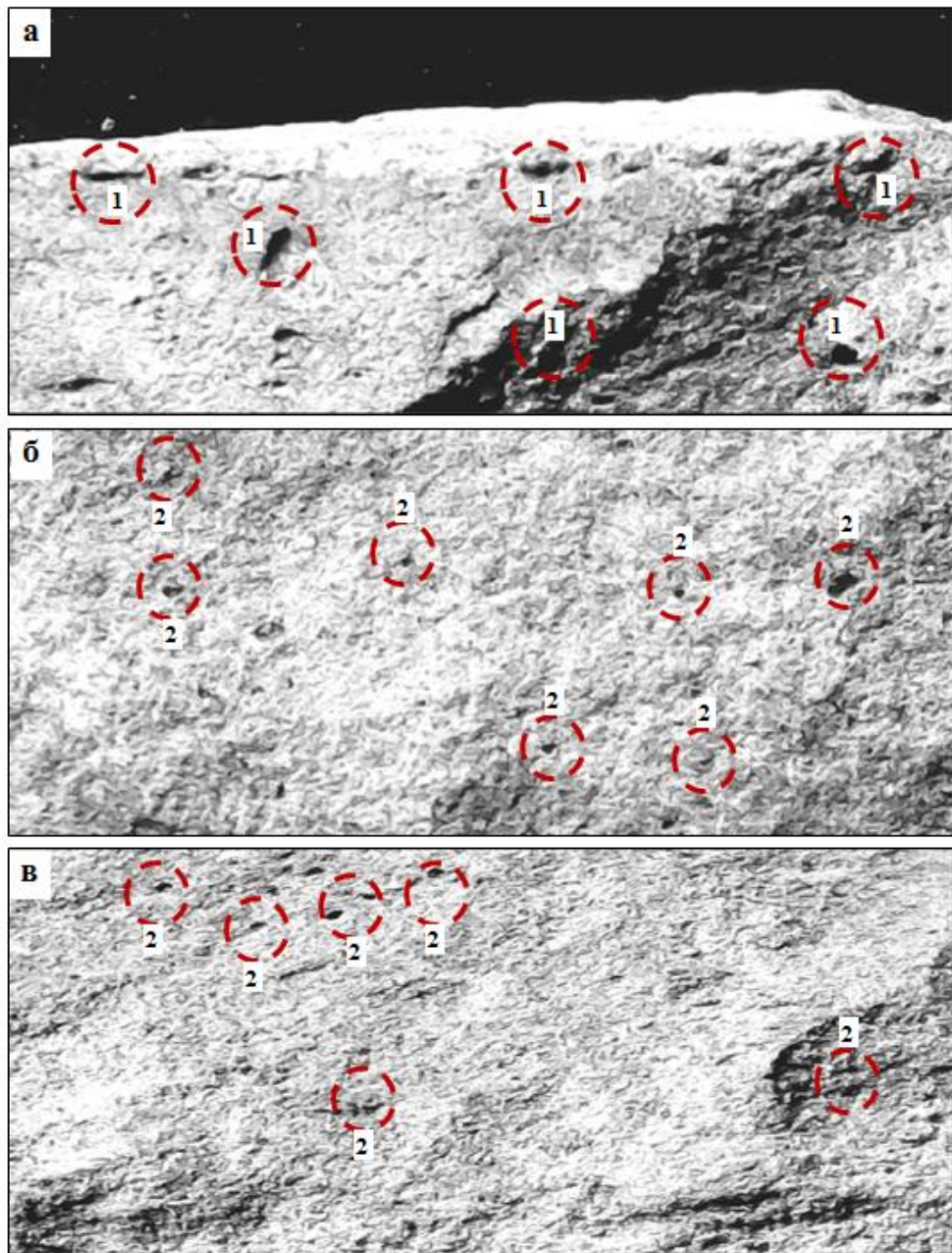


Рисунок 3.12 – Микроскопический анализ структуры жаростойкого цементного камня на основе бездобавочного глиноземистого цемента ГЦ-40:

а – поверхность образца №1 (отраженный свет); б – центральная часть образца №1 (отраженный свет); в – центральная часть образца №1 с параллельными уступами пластинчатого скола (отраженный свет);

1 – крупные поры (до 1,5 мм); 2 – глубокие поры (до 0,4 мм)

Видимая пористость составляет примерно 21 %.

Матрица (основная масса) представлена изометрическими зернами тонкой фракции цемента, размером от 0,02 до 0,3 мм более светлого оттенка серого цвета с матовым блеском, что указывает на образование цементного камня с показателем преломления 1,52. В скрещенных николях в поляризованном свете микроскопа отмечается присутствие незначительного количества просвечивающих кристаллов таблитчатого очертания с показателем преломления от 1,64 до 1,66. Это позволяет предположить наличие моноалюмината кальция.

Подготовленные препараты смешанного жаростойкого цементного камня на основе глиноземистого вяжущего (образец №2) имеют вид призматических сколов неоднородного темно-серого цвета со светлыми пятнами и белыми включениями.

Поверхность имеет светлую окраску с белыми пятнами. Структура плотная. Различаются единичные поры с полусферической правильной формой размером 0,2-1,0 мм. Матрица (основная масса) состоит из зерен различной формы и размеров (рисунок 3.13, а). Белые зерна более крупные и близки к прямоугольному сечению.

Центральная зона образца №2. Подготовленные препараты имеют вид пластинчатых сколов, светлую окраску, однородный состав с равномерно распределенными порами (рисунки 3.13, б и 3.13, в).

Основная масса образца представлена цементирующей массой белого и темно-серого цвета (рисунок 3.13, б). Поровое пространство имеет вид четких мелких округлых, изолированных пор (рисунок 3.13, в). Размер пор от 0,01 до 0,07 мм. Поры распределены равномерно. Видимая пористость составляет 11 %.

Матрица (основная масса) представлена изометрическими зернами тонкой фракции цемента, размером от 0,02 до 0,3 мм более светлого оттенка серого цвета с матовым блеском, что указывает на образование цементного камня с показателем преломления 1,52. В скрещенных николях в поляризованном свете микроскопа отмечается присутствие незначительного количества просвечивающих кристаллов игольчатой и изометрической формы с показателем преломления от 1,68 до 1,69.

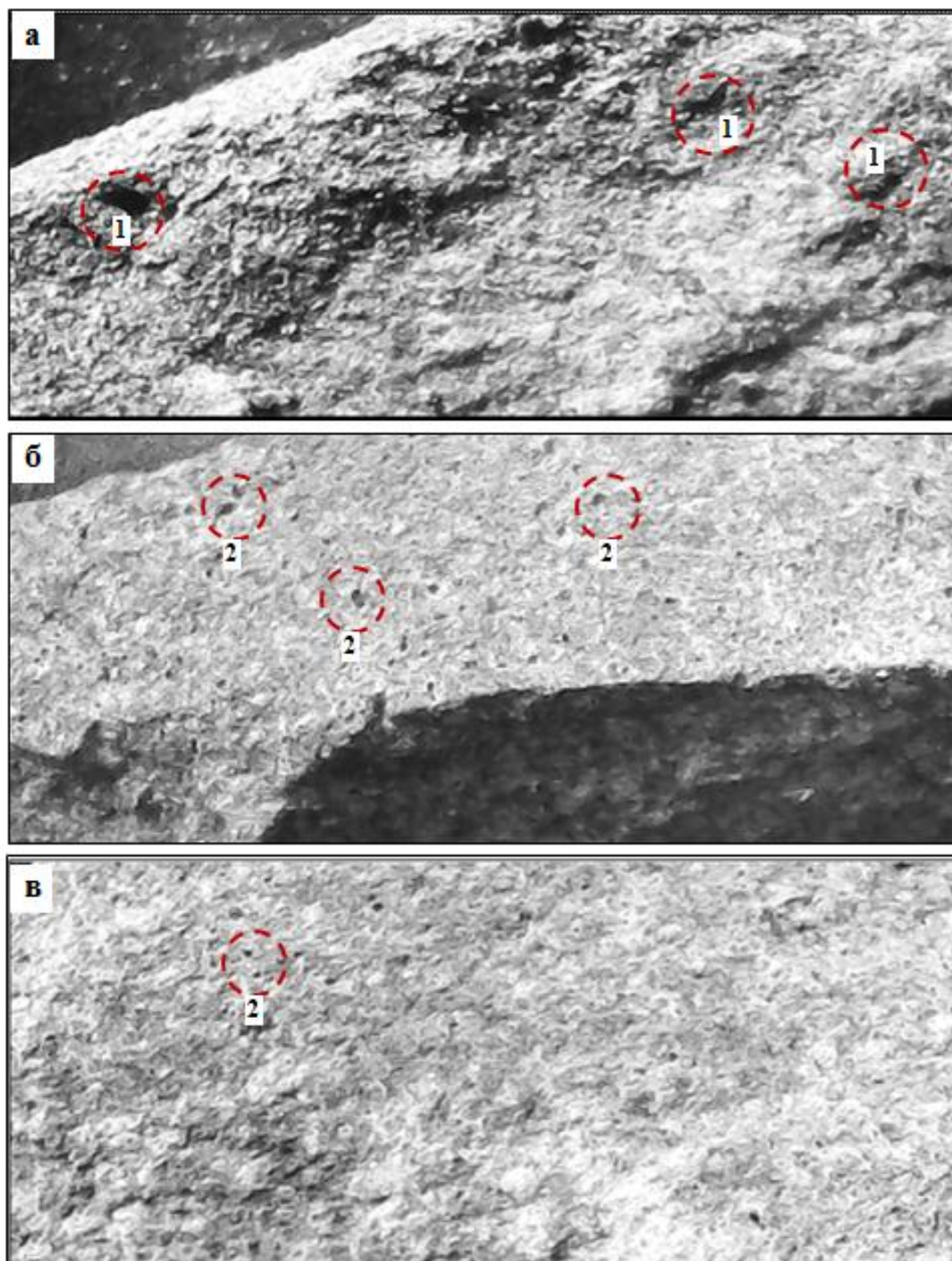


Рисунок 3.13 – Микроскопический анализ структуры жаростойкого цементного камня на основе ГЦ-40 с 10 % шлама ЩТА:

а – поверхность образца №1 (отраженный свет); б – центральная часть образца №1 (отраженный свет); в – центральная часть образца №1 с параллельными уступами пластинчатого скола (отраженный свет);

1 – крупные изолированные поры (до 1,0 мм); 2 – мелкие поры ($\approx 0,07$ мм)

Это позволяет предположить наличие пятикальциевого трехалюмината.

Таким образом, строение смешанного жаростойкого цементного камня на основе глиноземистого вяжущего (образец №2) приобретает более монолитную и уплотненную структуру за счет уменьшения пористости и наличия более мелких изометрических пор, а также, возможно, за счет кристаллизации игольчатых образований пятикальциевого трехалюмината. Отсутствие моноалюмината кальция в образце с наноразмерным наполнителем (шлам ЩТА) говорит о более высокой степени гидратации.

Для получения более объёмной картины микроструктуры (морфологии) испытуемых образцов (рисунок 3.14) материал был изучен с использованием электронного микроскопа JEOL-6390A.

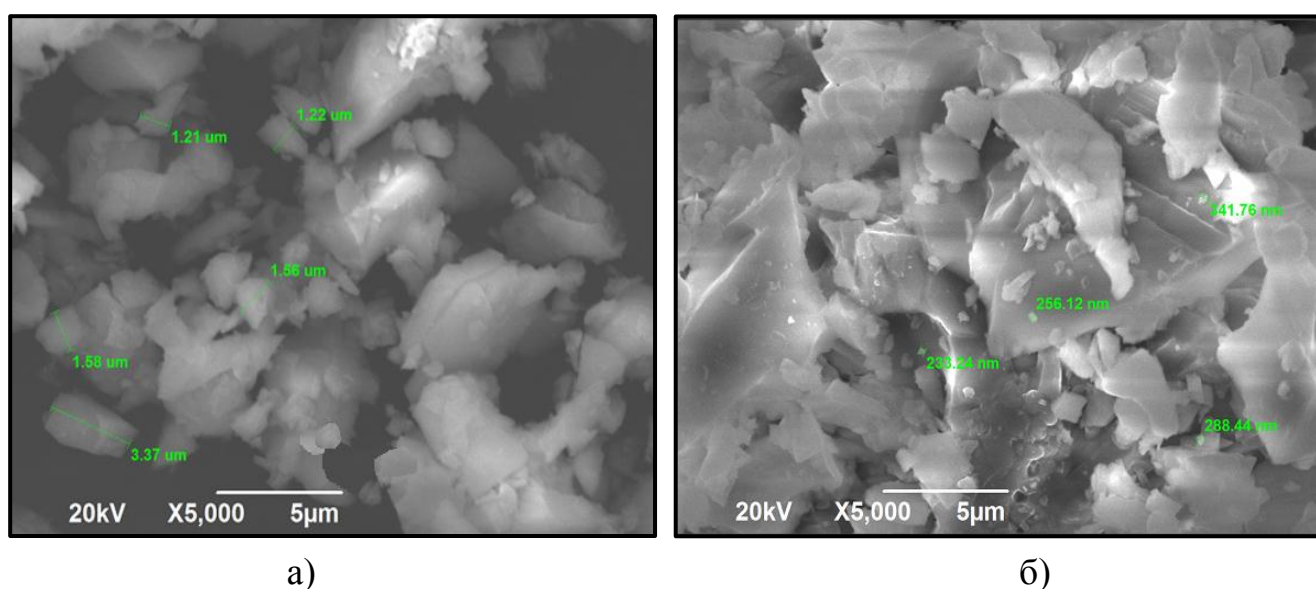


Рисунок 3.14 – Электронные снимки цементного камня: а) бездобавочный цементный камень; б) цементный камень на основе ГЦ-40 с 10 % шлама ЩТА

Как видно, введение шлама щелочного травления алюминия привело к созданию более плотной матрицы зерен цементного камня на основе смешанного жаростойкого вяжущего, что способствует снижению значения общей пористости материала. Результатом такой упаковки является большее количество частиц со значительно меньшими размерами, вследствие чего образуется более равномерно распределенная структура компонентов материала.

Для расшифровки фазовых превращений при твердении и нагревании цементного камня на основе смешанного жаростойкого вяжущего использовались

аналогичные данные, полученные для цементного камня на основе бездобавочного глиноземистого вяжущего.

Комплексным термическим анализом цементного камня, полученного в результате твердения чистого и смешанного глиноземистого вяжущего в течение трех суток (рисунки 3.15 и 3.16), фиксируются все тепловые эффекты, характеризующие поведение материала при нагревании.

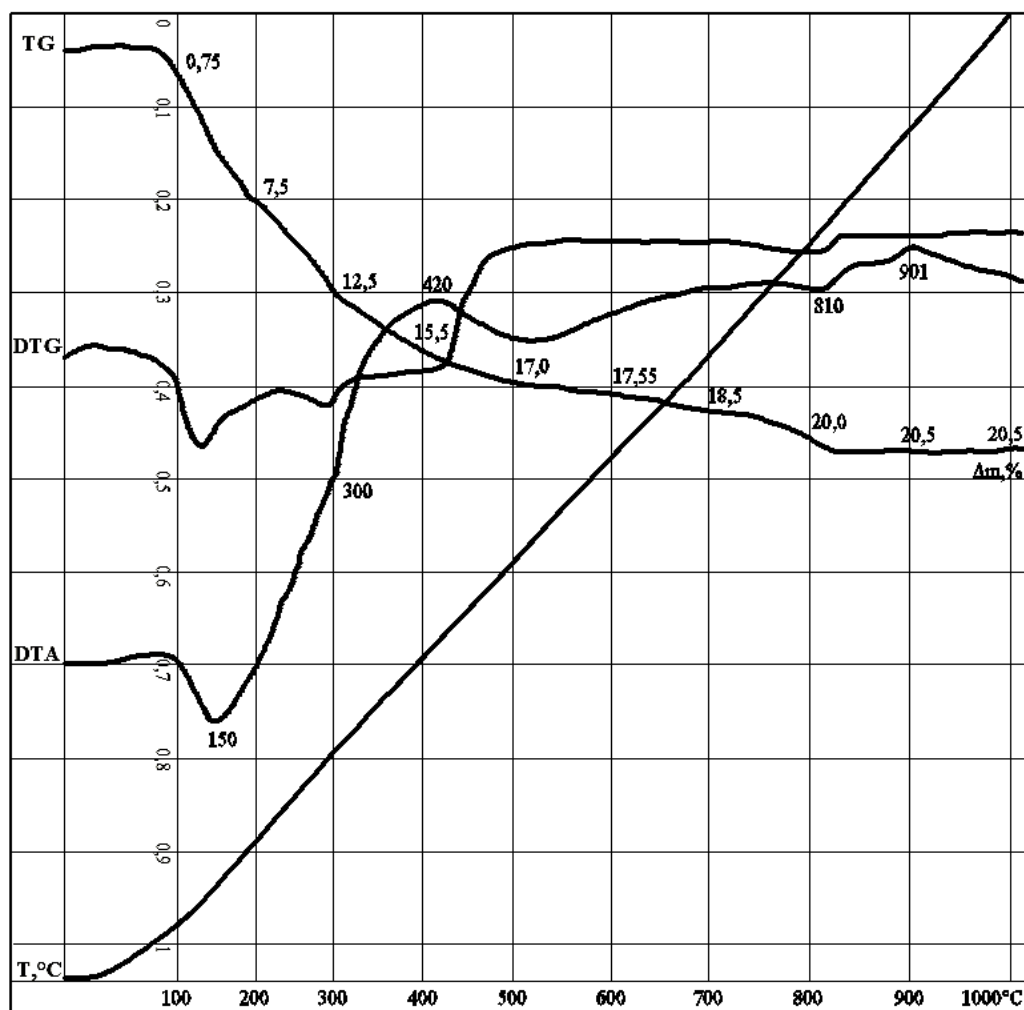


Рисунок 3.15 – Дериватограмма жаростойкого цементного камня на основе глиноземистого цемента (без наполнителя):

TG – кривая потери массы; DTG – дифференциально-термогравиметрическая кривая; DTA – дифференциально-термическая кривая; T – кривая нагрева

Тепловые эффекты характеризуются разными процессами, вследствие которых возможно как повышение, так и снижение термомеханических свойств

цементного камня. В результате всех этих процессов термообработки может происходить: снижение прочностных показателей, изменение массы, плотности и пористости образцов, а также упрочнение в результате их спекания.

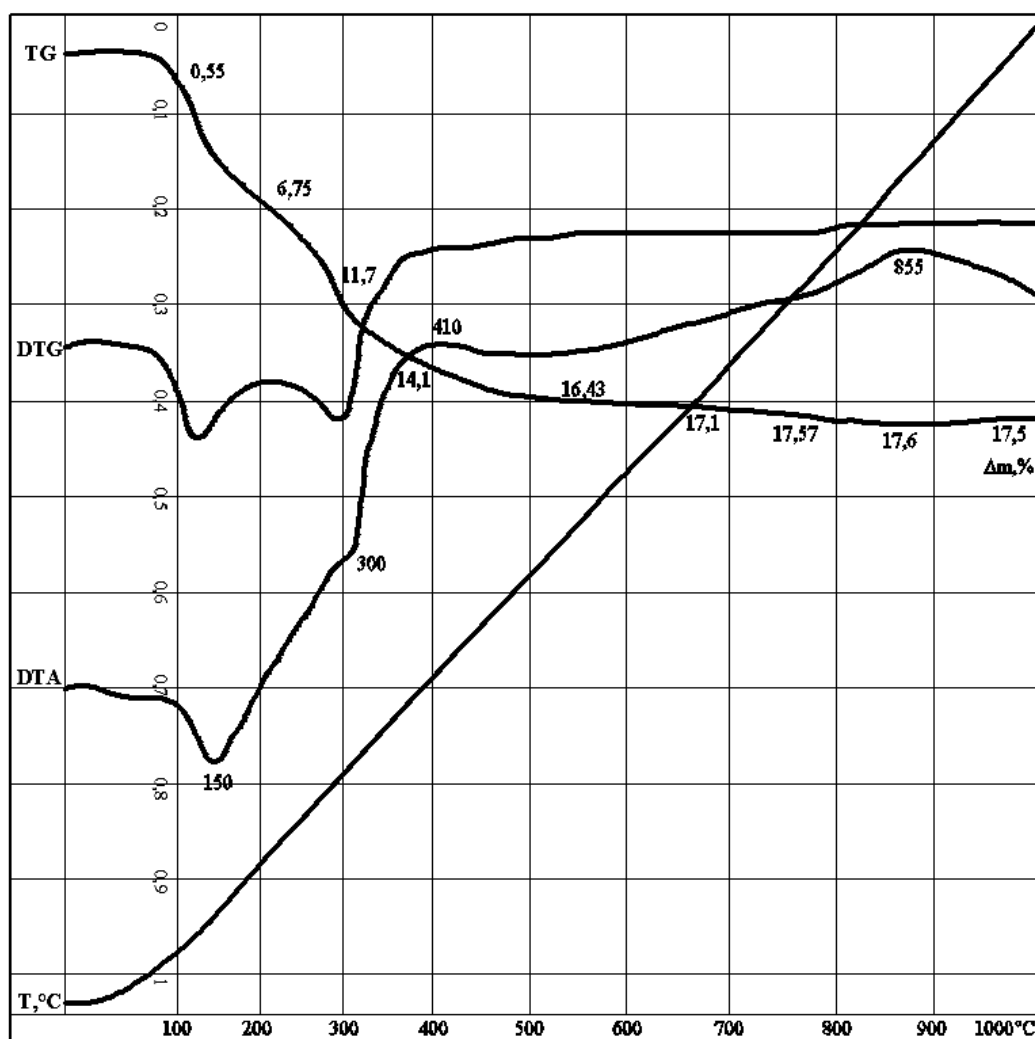


Рисунок 3.16 – Дериватограмма жаростойкого цементного камня на основе глиноземистого цемента (с добавкой 10 % шлама ЦТА):

TG – кривая потери массы; DTG – дифференциально-термогравиметрическая кривая; DTA – дифференциально-термическая кривая; T – кривая нагрева

Анализируя данные кривых TG, DTG и DTA (рисунки 3.15 и 3.16), были зафиксированы экзо- и эндотермические эффекты, обусловленные фазовыми превращениями, происходящие в испытываемых материалах.

Согласно полученным результатам ДТА, на дериватограммах гидратированных образцов цементного камня на основе ГЦ-40 присутствуют

характерные гидратированным минералам цемента температурные интервалы экзо- и эндоэффектов.

Температурный интервал в диапазоне $20 \div 150$ °C на дериватограммах исследуемых образцов характеризуется удалением $0,55 \div 0,75$ % массы и сопровождается медленным удалением адсорбционной воды с эндоэффектом на кривой ДТА с максимумом при 150 °C. Данный температурный период обусловлен образованием метастабильных гидроалюминатов C_3AH_6 , C_2AH_8 , C_4AH_{14} и также их ступенчатой дегидратацией. Небольшой экзоэффект при температуре 80 °C на дериватограмме бездобавочного жаростойкого цементного камня отражает процессы перекристаллизации метастабильных гидроалюминатов в стабильную кубическую форму $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образование кубических кристаллов влечет интенсивное тепловыделение и, как следствие, возникновение внутренних напряжений (увеличение объёма и образование трещин). При 100 °C соединение кубического трехкальциевого гидроалюмината C_3AH_6 преобладает в продуктах гидратации бездобавочного жаростойкого цементного камня, в том числе и за счёт практически полного обезвоживания однокальциевого гидроалюмината C_2AH_8 . Исследуя дериватограмму жаростойкого цементного камня с наполнителем (шлам ШТА), можно отметить отсутствие в этом же температурном диапазоне экзоэффекта, который наблюдается в дериватограмме бездобавочного образца. По-видимому, присутствие 10 % шлама щелочного травления алюминия значительно интенсифицирует процессы структурообразования цементного камня, т. к. уже при температуре 50 °C наблюдается значительное количество алюмогеля плюс гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ и лишь незначительное количество слабо закристаллизованного кубического трехкальциевого гидроалюмината C_3AH_6 .

Исследование продуктов гидратации бездобавочного цементного камня в интервале температур $150 \div 300$ °C отчетливо характеризуется обезвоживанием кристаллогидрата C_2AH_8 , дегидратацией C_3AH_6 и началом образования бёмита $\text{AlO}(\text{OH})$. При температуре 300 °C на дериватограмме смешанного жаростойкого цементного камня по сравнению с контрольной дериватограммой (без

наполнителя) наблюдается большой по глубине эндотермический эффект, который указывает на то, что в продуктах гидратации цементного камня появляется заметное количество гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде минерала класса гидроксидов – гиббсита.

Экзотермический эффект при температуре $410\div 420\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует перестройке кристаллической решетки, то есть переходу бёмита $\text{AlO}(\text{OH})$ при разрушении в аморфный глинозем Al_2O_3 .

Значительно меньший по глубине эндоэффект при температуре $500\div 520\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается на дериватограмме смешанного жаростойкого цементного камня по сравнению с контрольным образцом, данный эффект связан с удалением из бёмита кристаллизационной воды и остаточной химически связанной воды из кубического трехкальциевого гидроалюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Температурный интервал образца с 10 % наноразмерного наполнителя (шлам ШТА) в диапазоне $800\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$ на кривой потери массы (TG) отличается постоянством массы. Происходит потеря 17,5 % массы.

На дериватограмме контрольного образца при температуре $810\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается ещё один эндотермический эффект, который соответствует полному обезвоживанию $\text{Al}(\text{OH})_3$ и диссоциации карбоната кальция CaCO_3 и наоборот на дифференциально-термической кривой образца с наполнителем данный эндотермический эффект отсутствует, зато на ДТА присутствует более ранний экзотермический эффект при температуре $855\text{ }^\circ\text{C}$, по сравнению с бездобавочным образцом, который соответствует температуре $901\text{ }^\circ\text{C}$. Смещение экзотермического эффекта в область низких температур свидетельствует о более ранних и интенсивных процессах спекания составляющих образца наноразмерным наполнителем, а именно об образовании такого высокоогнеупорного соединения как однокальциевый алюминат $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) и модификационных превращениях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исследование процессов фазообразования в интервале температур от $20\text{ }^\circ\text{C}$ до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ также проводились с использованием РФА (рисунки 3.17 и 3.18).

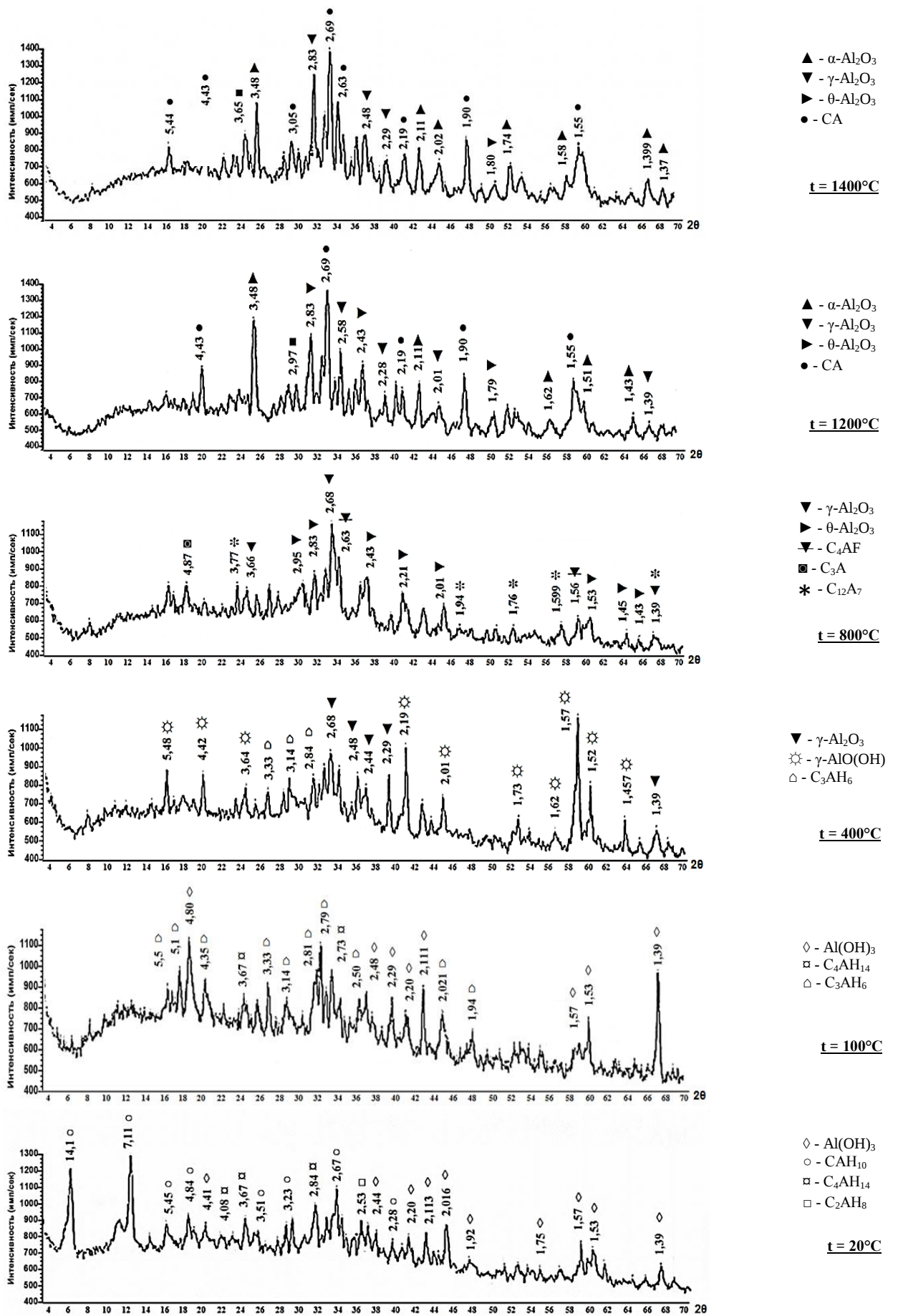


Рисунок 3.17 – Рентгенограммы бездобавочного жаростойкого цементного камня на основе глиноземистого цемента (контрольный образец)

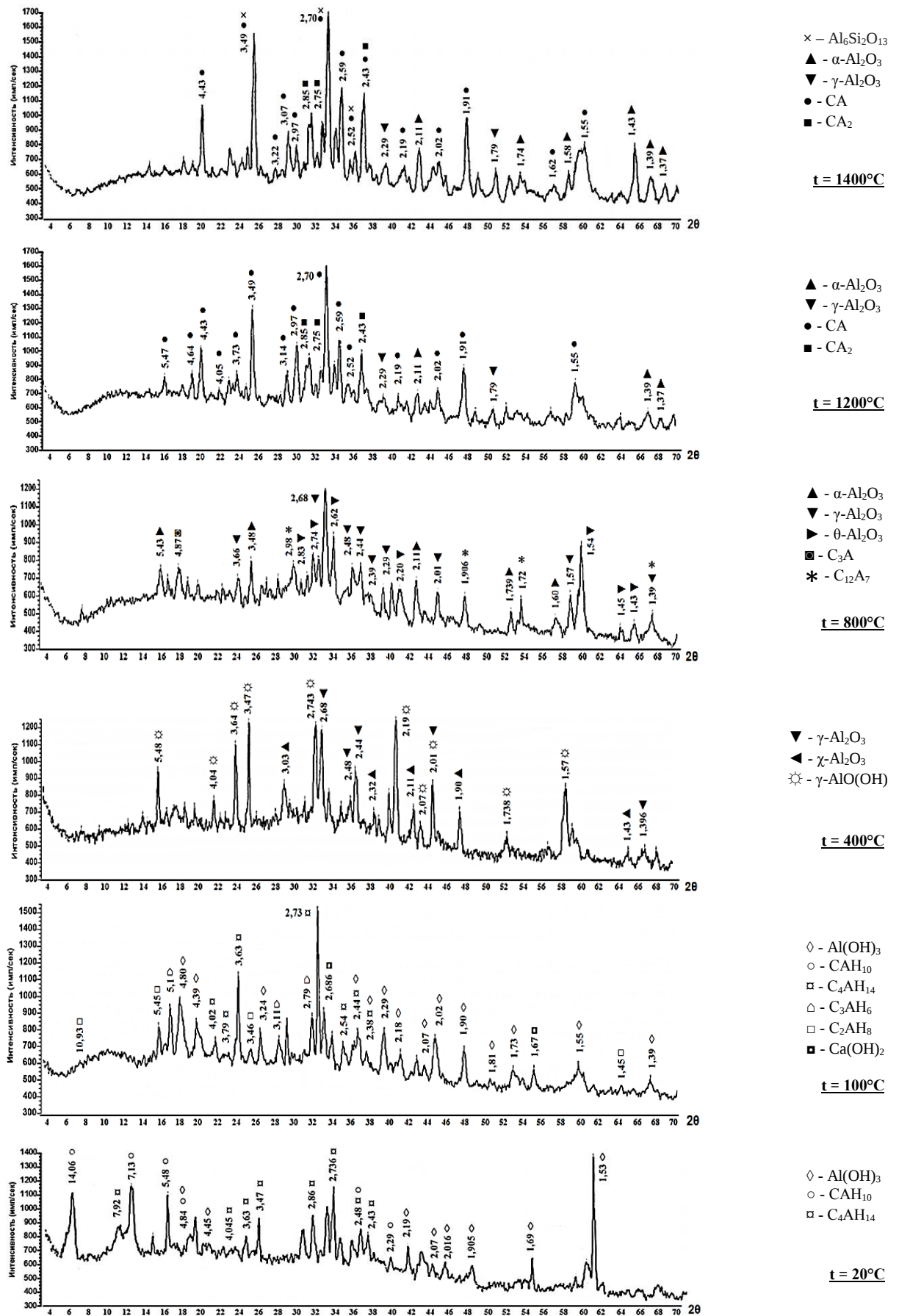


Рисунок 3.18 – Рентгенограммы жаростойкого цементного камня на основе глиноземистого цемента и 10 % шлама ЦТА (опытный образец)

Результаты рентгенофазового исследования показали, что опытный образец (рисунок 3.18) по сравнению с бездобавочным (контрольным) образцом (рисунок 3.17) имеет улучшенные свойства.

Так, по данным РФА, образцы опытного жаростойкого цементного камня на основе глиноземистого цемента в трехсуточном возрасте в условиях нормально-влажностного твердения ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) показали по сравнению с образцами контрольного состава (бездобавочного) на рентгенограмме повышенную интенсивность дифракционных линий метастабильных гидроалюминатов C_3AH_6 ($d(\text{\AA}) - 14,06; 7,13; 5,48; 4,84; 2,48; 2,29$), C_4AH_{14} ($d(\text{\AA}) - 7,92; 3,47; 2,86; 2,736; 2,43$), что обусловлено увеличением количества гидроокиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, которая способствует образованию прочного гелекристаллического каркаса в цементном камне.

О замедлении процессов перекристаллизации кристаллогидратов C_3AH_6 , C_4AH_{14} свидетельствуют рентгенограммы образцов, подвергнутых сушке при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Минералогический состав гидратированных цементов значительно отличается соотношением кубических и гексагональных форм гидроалюминатов кальция, а также гидроокиси алюминия. Так рентгенограмма бездобавочного глиноземистого цементного камня подтверждает стандартную модель образования продуктов гидратации при повышении температуры. Видно, что значительное количество наиболее интенсивных фаз принадлежит кубическому трехкальциевому гидроалюминату C_3AH_6 ($d(\text{\AA}) - 5,5; 5,1; 4,35; 3,33; 2,81; 2,79; 1,94$), который образовался в результате перекристаллизации метастабильных гидроалюминатов C_3AH_6 , C_2AH_8 , C_4AH_{14} . И, наоборот, рентгенограмма образца жаростойкого цементного камня на основе глиноземистого цемента с наполнителем (шлак ШТА) при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ характеризуется незначительным присутствием кубического трехкальциевого гидроалюмината C_3AH_6 , а основные пики на рентгенограмме принадлежат высокоосновному гидроалюминату C_4AH_{14} и гидроокиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в коллоидной и кристаллической форме, также на рентгенограмме присутствует небольшая часть гидратов, представленных C_3AH_6 , C_2AH_8 . Исход из анализа экспериментальных

данных рентгенограмм, можно объяснить результаты прочностных испытаний, которые показали повышение предела прочности при сжатии опытного образца по сравнению с контрольным образцом. Введение наноразмерного наполнителя положительно влияет на основные свойства цементного камня, так, рост прочности в процессе нормально-влажностного твердения связан с увеличением кристаллической фазы гидроокиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, тем самым предохраняя пересыщение жидкой фазы и способствуя образованию в твердеющей основе цементного камня гелекристаллического каркаса, что, по-видимому, связано с образованием дополнительных более крупных сростков кристаллогидратов и замедлением кристаллизации геля гидроокиси алюминия. Исходя из этого, можно утверждать, что при повышении температуры до $100\text{ }^\circ\text{C}$ все перекристаллизационные превращения в опытном образце происходят более стабильно и постепенно, а пластифицирующий эффект шламоподобного сырья смягчает вредные последствия возникающих внутренних напряжений. То есть наличие в составе цементного камня определенного количества наноразмерных частиц в виде гидроокиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ повышает степень уплотнения и способствует увеличению площади контакта между зернами.

При дальнейшем исследовании образцов при $400\text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограмме бездобавочного цементного камня основные фазы представлены кубическим трехкальциевым гидроалюминатом C_3AH_6 , бёмитом $\text{AlO}(\text{OH})$ и низкотемпературной формой оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сопоставляя данные рентгенограммы и прочностных показателей образца, видно, что в результате обезвоживания $\text{Al}(\text{OH})_3$ и частичного разложения C_3AH_6 приводит к появлению бемита, вследствие чего происходит эффект плавного понижения прочности. Этот же эффект наблюдается и у опытного образца. При этом стоит отметить, что рентгенограмма жаростойкого цементного камня на основе ГЦ-40 и наполнителя характеризуется значительным изменением интенсивности дифракционных максимумов, которые в основном представлены бёмитом $\text{AlO}(\text{OH})$ и низкотемпературными формами оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Качественное изменение рентгенограммы опытного образца по сравнению с бездобавочным

наблюдается как вследствие активного увеличения на ней интенсивности линий, которые прямо пропорциональны количеству образующихся минералов, так и в результате появления такой промежуточной формы оксида алюминия, как $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d(\text{\AA}) - 3,03; 2,32; 1,90; 1,43$), что возможно, лишь минуя стадию превращения гидроокиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в бёмит и при изначальном содержании в композиции гидраргиллита (гиббсита).

На рентгенограмме жаростойкого бездобавочного глиноземистого цементного камня при $800\text{ }^\circ\text{C}$ обнаруживаются характерные линии отражения различных высокотемпературных модификаций оксидов алюминия $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также четырехкальциевого алюмоферрита C_4AF . При этом необходимо отметить, что согласно исследованиям, прочностные характеристики цементного бездобавочного образца при термообработке $800\text{ }^\circ\text{C}$ продолжают снижаться, что на данной стадии в первую очередь вызвано интенсивным развитием перекристаллизационных процессов. Существенным результатом образца на основе ГЦ-40 и наполнителя является, то что на рентгенограмме при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ появляются рефлекс (пики) корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Раннее появление корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является результатом частичного раннего диффузионного (твердофазового) спекания, чему способствовала большая однородность смеси, которая обеспечивает более полное взаимодействие составляющих жаростойкого вяжущего. При этом отмечается прекращение падения прочности у опытного жаростойкого глиноземистого цементного камня, а максимальная остаточная прочность соответствует оптимальному содержанию шлама в составе вяжущего – 10 %.

При дальнейшей термообработке на рентгенограммах контрольного бездобавочного жаростойкого цементного камня фазовый состав соответствует стандартной модели, и основные пики представлены однокальциевым алюминатом $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Анализ рентгенограмм образцов при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ показал, что наиболее интенсивные фазы (рефлексы) принадлежат огнеупорным соединениям $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CA_2 и преобладающему CA , образующемуся в результате взаимодействия C_{12}A_7 с $\text{AlO}(\text{OH})$ или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рентгенограммы жаростойких

образцов, нагретых до 1400 °С (рисунок 3.18), показывают, что наличие в составе цементного камня 10 % добавки шлама ЦТА приводит к интенсификации образования таких тугоплавких соединений как CA и CA_2 , что подтверждается на рентгенограмме, где интенсивность их максимумов закономерно повышается. Помимо выше перечисленных соединений были идентифицированы пики муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), что, вероятно, возможно объяснить присутствием активных компонентов глиноземистого и кремнеземистого состава в наполнителе, которые в результате термообработки и формируют данную фазу, наличие которой улучшает термостойкость и огнеупорность цементной композиции.

3.4 Жаростойкие растворы и бетоны на основе смешанных жаростойких вяжущих

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наночастицы наполнителя в составе смешанного жаростойкого вяжущего выполняют роль минерализатора. На основе оптимальных композиций жаростойких вяжущих были подобраны составы жаростойких растворов и бетонов с шамотным и муллитовым заполнителями.

При проведении исследований для получения смешанных жаростойких вяжущих использовались портландцемент ПЦ-500-Д0, тонкомолотый шамот, глиноземистый цемент ГЦ-40. В качестве наполнителя в данных жаростойких вяжущих являлся шлам щелочного травления алюминия. Заполнителями тяжелых жаростойких бетонов служили бой шамотного кирпича класса Б и бой муллитового огнеупора МЛС-62, легких бетонов – керамзитовый гравий и вермикулит. Подбор составов жаростойких бетонов производился опытным путем, исходя из условия получения смеси, обладающей максимальной средней плотностью. Отформованные на виброплощадке бетонные образцы твердели в нормально-влажностных условиях в течение трёх суток. Распалубка образцов осуществлялась через одни сутки после формования. Были определены основные физико-механические и огневые характеристики шамотного, муллитового бетонов и керамзитовермикулитобетона.

Составы бетонов и результаты их испытаний приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Составы и свойства шамотных и муллитовых жаростойких бетонов на смешанных гидравлических вяжущих

№№ состава	Состав жаростойкого бетона, кг/м ³	Средняя плотность бетона в сухом состоянии, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа после твердения и обжига, °С				Температурная усадка при максимальной температуре обжига, %	Термостойкость, водные теплосмены
			20 (НВТ)	100	800	1200		
1	ПЦ 500-Д0 – 200 Тонкомолотый шамот – 200 Шлам ЦТА – 40 КЗ+МЗ – 650+750 Вода – 260	1965	28,5	32,4	15,1	21,6	-0,39	16
2	ГЦ-40 – 400 Шлам ЦТА – 40 КЗ+МЗ – 650+750 Вода – 240	1946	35,1	38,4	18,9	24,3	-0,34	24
3	ГЦ-40 – 400 Шлам ЦТА – 40 Муллитовый щебень – 690 Муллитовый песок – 790 Вода – 270	2095	38,4	39,6	21,1	27,4	-0,26	30
4	ГЦ-40 – 360 Шлам ЦТА – 40 Вермикулит (М125) – 100 Керамзитовый гравий (М350): фр. 5÷10 – 131; фр. 10÷20 – 121 Вода – 300	925	3,08	3,25	1,43	2,04 (1100)	-0,65	15 (воздушные теплосмены)
Примечание – КЗ – крупный заполнитель, фр. 5÷10 мм; МЗ – мелкий заполнитель, фр. 0,16÷5 мм. Заполнители приготовлены из шамотного огнеупорного лома.								

Результаты испытаний жаростойких бетонов, приведённые в таблице 3.5, показывают высокую их эффективность по сравнению с бетонами на обычных гидравлических вяжущих. Применение шамотного заполнителя в составах бетонов на композиционном портландцементном вяжущем позволило повысить остаточную прочность огнеупорных композитов в зоне критических температур.

Это обстоятельство существенно сказалось на термостойкости портландцементных жаростойких композитов и позволяет данным бетонам расширить область применения в футеровках тепловых агрегатов с температурой эксплуатации от 700 до 1200 °С. Огневая усадка у этих бетонов незначительная.

Данные по определению температур деформации под нагрузкой разработанных составов тяжелых и легких бетонов приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Температура деформации жаростойких бетонов под нагрузкой

№ состава по таблице 3.5	Вид бетона	Температура деформации под нагрузкой, °С		
		НР	4 %	40 %
1	Шамотный бетон на смешанном портландцементном вяжущем	1180	1250	1370
2	Шамотный бетон на смешанном глиноземистом цементе вяжущем	1230	1305	1400
3	Муллитовый бетон на смешанном глиноземистом цементе вяжущем	1380	1455	1525
4	Керамзитоввермикулитобетон на смешанном глиноземистом цементе вяжущем	930	1005	1065

Введение наноразмерного наполнителя в состав глинозёмистого цемента позволило также повысить практически все эксплуатационные характеристики тяжелых шамотного и муллитового жаростойких бетонов, увеличить температуру эксплуатации до 1300÷1450 °С с одновременным ростом их прочностных показателей в зоне критических температур, в результате чего были получены тяжелые бетоны классов И12 и И14. Что касается легкого жаростойкого керамзитоввермикулитобетона, то применение смешанного вяжущего на основе глиноземистого цемента позволило также значительно повысить эксплуатационные показатели (температуру применения, термостойкость).

Кривые изменения прочности при сжатии бетонов исследуемых составов в зависимости от температуры нагрева представлены на рисунке 3.19.

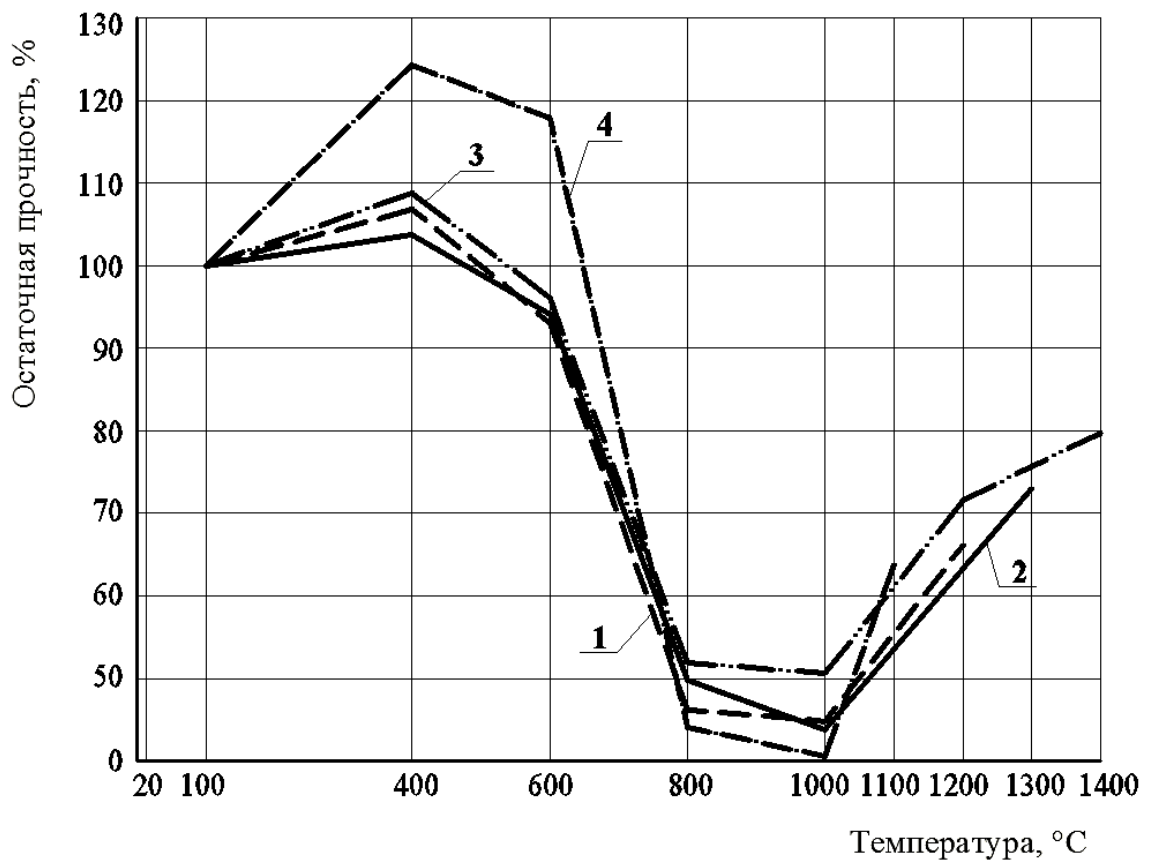
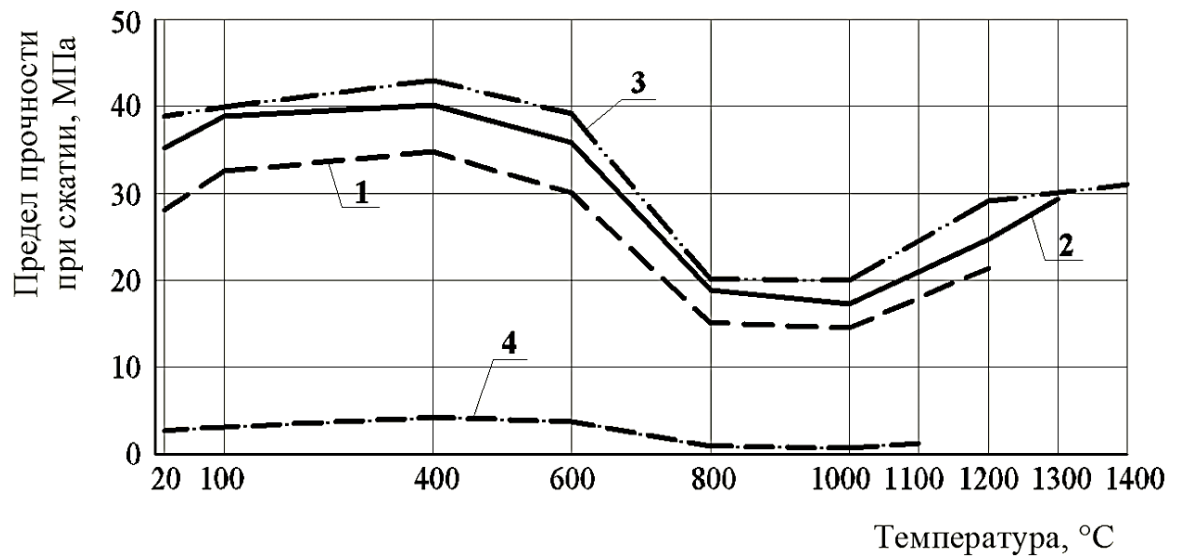


Рисунок 3.19 – Влияние температуры нагрева на прочность жаростойких бетонов с различными заполнителями:

- 1 – шамотный бетон на основе смешанного портландцементного вяжущего;
- 2 – шамотный бетон на основе смешанного глиноземистого вяжущего;
- 3 – муллитовый бетон на основе смешанного глиноземистого вяжущего;
- 4 – керамзитоввермикулитобетон на основе смешанного глиноземистого вяжущего

Как видно из рисунка 3.19, подъем температуры до $800\div 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ведет к снижению прочности при сжатии. Остаточная прочность бетонов составляет $40\div 50\%$. Это связано с дегидратацией гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, основных структурообразующих элементов цементного камня. При дальнейшем повышении температуры прочность жаростойких бетонов постепенно восстанавливается. Изменения усадки и потери массы исследуемых бетонов приведены на рисунке 3.20.

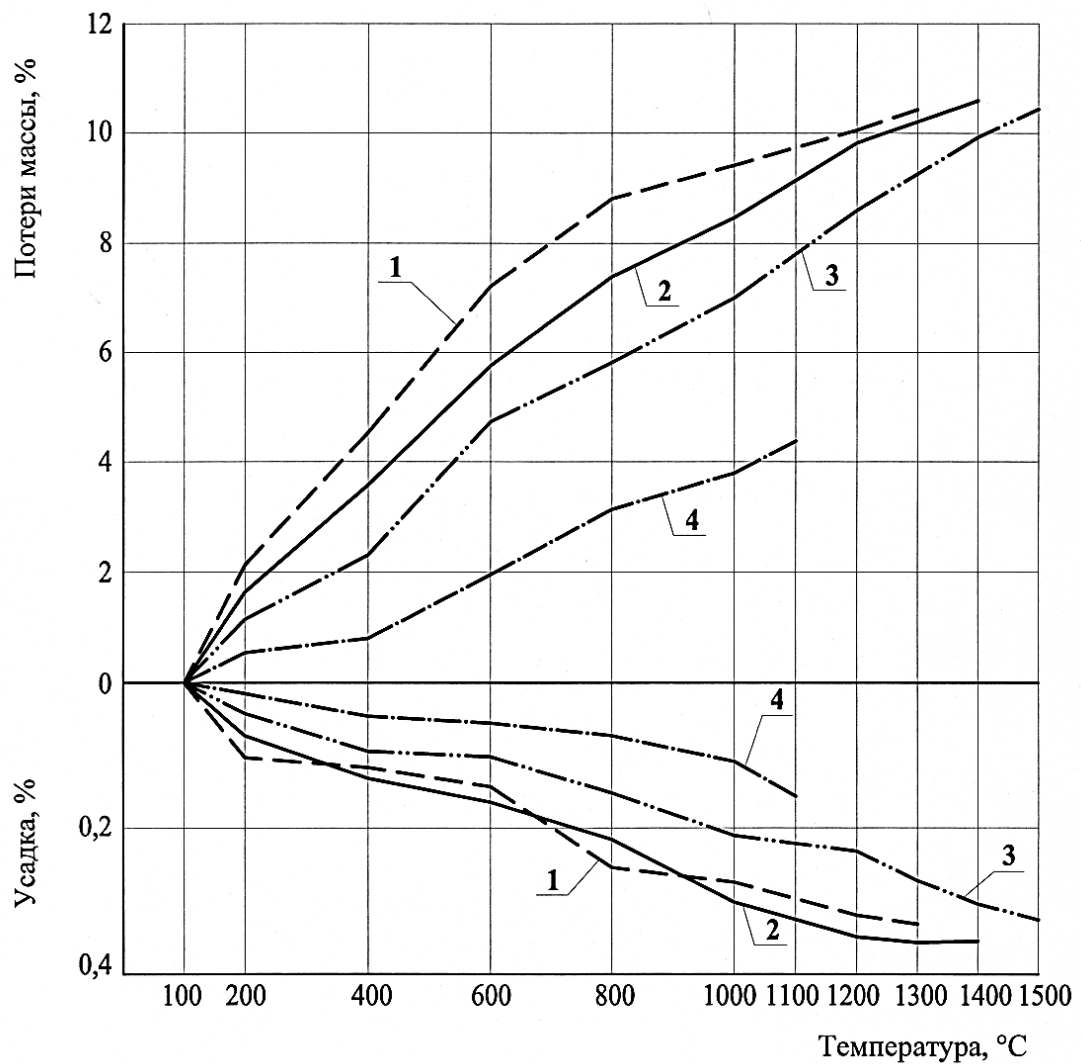


Рисунок 3.20 – Зависимость усадки и потери массы жаростойких бетонов с различными заполнителями:

- 1 – шамотный бетон на основе смешанного портландцементного вяжущего;
- 2 – шамотный бетон на основе смешанного глиноземистого вяжущего;
- 3 – муллитовый бетон на основе смешанного глиноземистого вяжущего;
- 4 – керамзитоввермикулитобетон на основе смешанного глиноземистого вяжущего

Для всех составов бетона характерно равномерное увеличение усадки с ростом температуры нагрева, которая не превышает 0,7 %. Потери массы образцов наблюдаются вплоть до температур 1000÷1400 °С.

Результаты испытаний показывают, что в качестве заполнителя в жаростойком тяжелом бетоне можно применять кусковой шамот, дробленый огнеупорный шамотный лом, а также бой муллитового огнеупора. Температура применения этих бетонов составляет 1200÷1400 °С, а легкого керамзитовермикулитобетона – 1100 °С.

Результаты определения теплотехнических свойств легких и тяжелых жаростойких бетонов приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Теплотехнические свойства бетонов

№ п/п	Вид бетона	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)		Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$ град ⁻¹	
		после сушки 100 °С	после нагрева до 1000 °С	20÷800 °С	повт.
1	Шамотный бетон на смешанном портландцементном вяжущем	2,88	2,63	6,6	5,4
2	Шамотный бетон на смешанном глиноземистом вяжущем	2,86	2,61	6,3	5,1
3	Муллитовый бетон на смешанном глиноземистом вяжущем	2,96	2,89	6,1	5,8
4	Керамзитовермикулитобетон на смешанном глиноземистом вяжущем	0,15	0,13	6,8	5,7

Как видно из таблицы 3.7, легкий бетон возможно применять в качестве эффективной теплоизоляции вместо мелкоштучных легковесных огнеупорных материалов, что подтверждается его низкими значениями коэффициентов теплопроводности. После нагрева образцов легкого бетона до 1000 °С величина их теплопроводности немного снижается, что говорит об увеличении пористости исследуемых образцов.

После повторного нагрева коэффициент термического расширения (КТР) составов несколько уменьшается (таблица 3.7), что вызвано тем, что при первом нагреве в бетоне, в том числе, в смешанном связующем, уже прошли основные физико-химические процессы. В целом коэффициент термического расширения бетонов на смешанном глиноземистом вяжущем значительно ниже коэффициента термического расширения штучных шамотных и других огнеупоров, что сказывается на термостойкости разработанных составов жаростойких бетонов и их службе в различных футеровках.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высоких физико-механических и термических свойствах разработанных бетонов. Достоинством бетонов следует признать их повышенные прочностные показатели в ранние сроки твердения. Это позволяет изготавливать крупноразмерные изделия и детали, а также применять бетон в монолитных конструкциях различной конфигурации.

В целях расширения области применения материалов на смешанных жаростойких гидравлических вяжущих были проведены исследования по разработке и изучению составов жаростойких растворов на их основе, предназначенных для кладки штучных огнеупоров. Традиционные шамотно-глиняные растворы, применяемые в настоящее время для кладки штучных огнеупоров, значительно усложняют технологию футеровочных работ из-за необходимости длительной сушки или термической обработки. Кроме того, в процессе эксплуатации при высоких температурах растворный камень разрушается, нарушая целостность кладки. Для устранения отмеченных недостатков были подобраны составы растворов на смешанных жаростойких гидравлических вяжущих.

В качестве сырьевых материалов использовались дробленый шамотный песок, муллитовый песок, приготовленный на основе огнеупора МЛС-62.

Для защиты металлических поверхностей бортов вагонеток туннельных печей был разработан состав жаростойкого теплоизоляционного раствора на керамзитовом песке, полученном путем дробления керамзитового гравия крупных

фракций. Образцы из растворов испытывали на прочность при сжатии после нагрева, на определение температуры деформации под нагрузкой и термической стойкости. Составы и некоторые свойства растворов представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Основные физико-механические свойства жаростойких кладочных растворов

№ п/п	Состав	Расход материалов на 1 м ³ смеси, кг	Средняя плотность смеси, кг/м ³	Предел прочности при сжатии образцов в зависимости от температуры нагрева в °С, числитель – МПа, знаменатель – %						
				20	100	400	800	1000	1200	1300
1	Портландцемент		1925	$\frac{26,1}{90,3}$ (7 сут.)	$\frac{28,9}{100}$	$\frac{30,2}{104,4}$	$\frac{12,9}{44,6}$	$\frac{11,8}{40,8}$	$\frac{20,1}{69,5}$	$\frac{22,8}{78,9}$
	ПЦ500-Д0	210								
	Тонкомолотый шамот	210								
	Шлам ЦТА	45								
	Шамотный песок	1080								
Вода	380									
2	Глиноземистый цемент		1915	$\frac{32,9}{95,9}$ (3 сут.)	$\frac{34,3}{100}$	$\frac{36,1}{105,2}$	$\frac{16,2}{47,2}$	$\frac{15,1}{40,8}$	$\frac{21,9}{44}$	$\frac{26,7}{77,8}$ (1400 °С)
	ГЦ-40	420								
	Шлам ЦТА	45								
	Шамотный песок	1080								
	Вода	370								
3	Глиноземистый цемент		1215	$\frac{5,6}{98,2}$ (3 сут.)	$\frac{5,7}{100}$	$\frac{5,8}{101,8}$	$\frac{2,7}{47,4}$	$\frac{2,6}{45,6}$	-	-
	ГЦ-40	200								
	Шлам ЦТА	20								
	Керамзитовый песок	720								
	Вода	275								
Примечание – Шамотный песок имел максимальную крупность до 2 мм										

Испытания показали, что прочностные показатели (таблица 3.8) разработанных составов изменяются без ухудшения и соответствуют величинам смешанных вяжущих. Вместе с тем, чтобы говорить о полной пригодности растворов к применению в качестве кладочных в футеровках, были исследованы их адгезионные свойства по прочности сцепления с огнеупором.

Определение прочности сцепления растворов производилось по методике, разработанной в Самарском государственном архитектурно-строительном университете, с использованием специальных балочек, которые склеивались с

толщиной шва от 2 до 8 мм [185]. Результаты испытаний приведены в таблице 3.9 и на рисунке 3.21.

Таблица 3.9 – Термические и адгезионные свойства кладочных растворов

№ п/п составов	Прочность сцепления кладочного раствора с подложкой из шамота, МПа после нагрева при температуре °С					Температура деформации под нагрузкой, °С			Термостойкость, водные теплосмены
	20	400	800	1000	1300	Н.Р.	4%	40%	
1	2,6	2,8	1,39	1,26	2,26	1205	1310	1390	15
2	3,54	3,68	1,84	1,71	3,95 (1400 °С)	1310	1420	1490	22
3	1,6	1,64	0,76	0,68	-	1005	1090	1150	16 (воздушных)

Как видно из таблицы 3.9, предел прочности при разрыве кладочных растворов на смешанных жаростойких вяжущих с повышением температуры обжига до 400 °С возрастает, а в зоне критических температур (800÷1000 °С) – понижается.

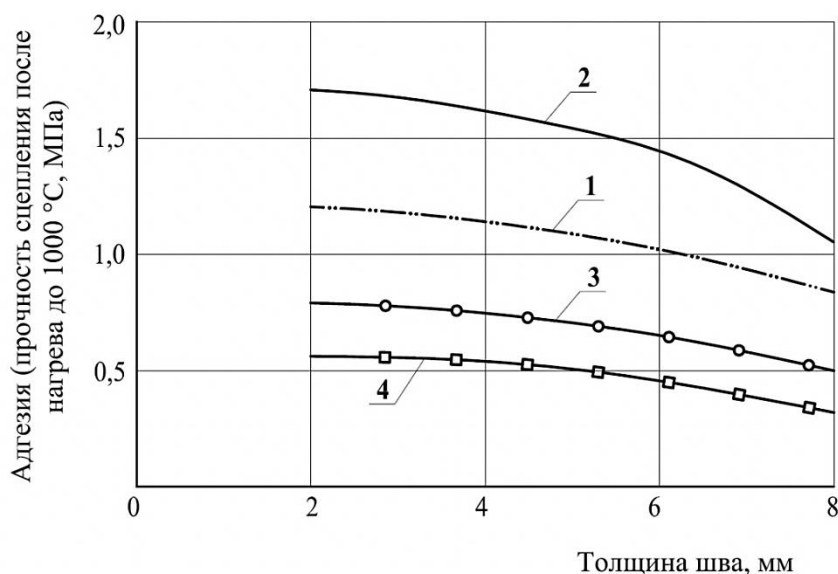


Рисунок 3.21 – Зависимость прочности сцепления растворов на смешанных жаростойких вяжущих от толщины шва:

1 – состав №1 по таблице 3.8; 2 – состав №2 по таблице 3.8;

3 – состав №3 по таблице 3.8; 4 – состав №4 – шамотно-глиняный раствор состава: тонкомолотая огнеупорная глина : шамотный песок = 1:3 по объёму

Для сравнения адгезионных свойств на рисунке 3.21 построена кривая изменения традиционного шамотно-глиняного раствора состава: тонкомолотая

огнеупорная глина : шамотный песок = 1:3 по объёму. По прочности сцепления кладочные растворы на смешанных жаростойких вяжущих значительно превосходят шамотно-глиняный раствор (состав №4) независимо от толщины склеивания. Это объясняется изменением фазового состава шамотного огнеупора за счет проникновения цементного «молочка» растворов в его поверхностные слои. При этом коэффициенты термического расширения шамотного огнеупора и раствора на основе смешанных жаростойких вяжущих практически становятся идентичными. Эти факторы и определяют повышенные адгезионные свойства растворов и увеличенный срок службы футеровок.

Результаты исследований образцов растворов при определении температуры деформации под нагрузкой и термостойкости показали, что шамотные кладочные растворы возможно применять при выполнении футеровочных работ в различных тепловых агрегатах, так как температура применения данных растворов достигает $1300\div 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. По термической стойкости полученные растворы полностью отвечают всем требованиям, которые предъявляют к огнеупорным футеровочным материалам, работающим в условиях попеременного нагрева и охлаждения.

Исследования адгезионных и физико-механических показателей легкого жаростойкого раствора на керамзитовом песке показали, что данный раствор с наноразмерным наполнителем (шлам ЩТА) по основным рассматриваемым характеристикам имеет повышенные величины по сравнению с тем же шамотно-глиняным раствором.

3.5 Выводы

1. Применение шламового нанотехногенного сырья в композициях с гидравлическими цементами в качестве наполнителя позволяет получить смешанные жаростойкие вяжущие с повышенными физико-термическими показателями.

2. Установлено, что цементный камень на основе портландцемента с тонкомолотой огнеупорной добавкой и наноразмерным наполнителем имеет

наибольший предел прочности при сжатии при содержании 10 % наполнителя. Наблюдается упрочнение жаростойкого цементного камня в 1,5 раза, что обусловлено физико-химическими превращениями, в том числе на стадии НВТ и сушки за счет усиленной кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и снижения на 18 % водоцементного отношения, а после обжига в зоне критических температур идёт образование высокотемпературных соединений $n\text{CaO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$; $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2$; $n\text{CaO} \cdot m\text{Cr}_2\text{O}_3$. В дальнейшем при термообработке 1200 °С и выше в цементирующей массе наблюдаются минеральные новообразования муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) и силлиманита (Al_2SiO_5).

3. Добавление наноразмерного наполнителя в составы жаростойких композиций на основе глиноземистого цемента ГЦ-40 также приводит к снижению водоцементного фактора с 28 % до 23,3 %, а с помощью комплекса физико-химических методов анализа было выявлено, что на стадии НВТ происходит упрочнение гелекристаллического каркаса образцов за счет повышенного содержания гидрата $\text{Al}(\text{OH})_3$. С повышением температуры до 1400 °С на рентгенограммах жаростойких образцов отмечается интенсификация образования тугоплавких соединений CA и CA_2 и появление пиков муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), что объясняется присутствием в наполнителе активных компонентов глиноземистого и кремнеземистого состава.

4. Изучение усадочных явлений у тяжелых и легких жаростойких бетонов на основе смешанных вяжущих, наблюдаемых в процессе обжига, показало, что изменения их усадки и потери массы происходят постепенно. Для всех составов тяжелых бетонов характерно равномерное увеличение усадки с ростом температуры нагрева, которая не превышает 0,4 %. Потери массы образцов наблюдаются вплоть до температур 1100÷1400 °С (класс И11÷И14).

5. На основе смешанных вяжущих разработаны составы жаростойких растворов для кладки штучных огнеупоров и защиты металлической поверхности фартуков вагонеток, обладающие быстрым ростом прочности в воздушных условиях и имеющие повышенную прочность сцепления (адгезию) в зоне критических и рабочих температур по сравнению с традиционными составами.

4 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И СИЛИКАТ-ГЛЫБЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЛАМА ЩЕЛОЧНОГО ТРАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

4.1 Исследования основных физико-термических свойств смешанных жаростойких жидкостекольных вяжущих. Математическое планирование эксперимента

В настоящее время жидкое стекло широко применяется для производства разнообразного спектра жаростойких бетонов: температурный диапазон таких бетонов достаточно значителен и находится в пределах от 200 до 1600 °С. Как и в любых других бетонах свойства бетона на воздушном вяжущем (жидкое стекло) в первую очередь зависят от свойств самого вяжущего, а также его заполнителей. Помимо тяжелых жаростойких бетонов, где средняя плотность свыше 1500 кг/м³, на основе жидкого стекла возможно изготавливать и легкие жаростойкие бетоны: конструкционные, теплоизоляционные, ячеистые. Также с данным видом вяжущего получены жаростойкие бетоны, которые обладают повышенной устойчивостью в условиях воздействия различных агрессивных сред (жидкие и газообразные кислоты, расплавы натриевых солей) и высоких температур [160].

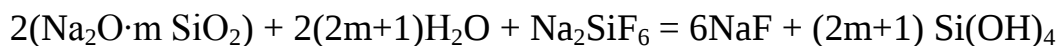
Жидкое стекло способно также набирать прочность и в условиях влажного твердения, если добавлять в него специальные вещества. К примеру, если добавить к жидкому стеклу кремнефтористый натрий, то твердение бетона происходит и под водой. Изначально бетон обладает высокой прочностью, но в условиях продолжительного хранения образцов в воде прочность постепенно снижается в результате возникающих трещин и затем разрушения затвердевшего вяжущего. Такой эксперимент показывает, что бетоны на жидком стекле с добавлением кремнефтористого натрия твердеют не вследствие «высыхания», а в результате физико-химических процессов, происходящих между компонентами жидкого стекла и кремнефтористого натрия, даже если присутствует влага [161].

Растворенные щелочные силикаты натрия являются основными компонентами жидкого стекла, которые в определенных условиях могут образовывать сложные молекулярные ассоциации. К определенным условиям можно отнести автоклавную обработку, сушку или термообработку, а кроме того введение специальных добавок-отвердителей, которые разрушают стабильность системы [160].

В качестве основных отвердителей большое распространение у жаростойких бетонов, изготовленных на натриевом жидком стекле, получил кремнефтористый натрий, а также материалы, которые содержат в своём составе силикаты магния и кальция.

Кремнефтористый натрий – наиболее широко применяемый отвердитель разнообразных композиций на жидком стекле. Многие исследователи занимались и занимаются до сих пор изучением процессов, которые протекают при твердении бетонов на жидком стекле с добавкой кремнефтористого натрия [44; 161].

Опытным путем установлено, что при химическом взаимодействии Na_2SiF_6 с жидким стеклом образуется NaF и кремнекислота:



Таким образом, введение кремнефтористого натрия, безусловно, положительно отражается на основных свойствах цементного камня на основе жидкого стекла.

Как известно, свойства материалов на основе жидкого стекла в значительной степени находятся в зависимости от основных свойств вводимых добавок. К примеру, введение добавки Na_2SiF_6 даёт возможность получить кислотостойкие материалы, но при этом не водостойкие, так как одно из свойств кремнефтористого натрия – способность хорошо растворяться в воде. При замене Na_2SiF_6 на водостойкие силикаты кальция возможно получить материалы, обладающие хорошей водостойкостью, но при этом кислотостойкость оказалась значительно хуже по сравнению с такими же материалами, полученными с добавкой кремнефтористого натрия [160].

В последнее время многими исследователями [160; 161] разработаны различные составы вяжущих на основе жидкого стекла, модифицированные силикатами кальция.

Так, при добавке в жидкое стекло трёхкальцевого силиката ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) начинает происходить их интенсивное взаимодействие, а вот введение $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в то же жидкое стекло химического взаимодействия не вызывает.

Известно, что использование в жидком стекле в качестве добавки метасиликата кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ даёт возможность понаблюдать за процессом твердения полученной композиции.

Было отмечено быстрое структурообразование твердеющей смеси на жидком стекле с $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, но при этом необходимо отметить тот факт, что в отличие от композиций жидкого стекла с добавкой $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ процесс прочностного структурообразования происходит не сразу, а лишь через $2 \div 3$ минуты после их затворения, что соответствует началу схватывания. Образование пространственных структур в составах жидкого стекла с двухкальцевым силикатом модификации $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ начинает происходить через $8 \div 9$ минут после их затворения [161].

Структурообразование составов жидкого стекла с $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ начинается уже через 47 мин после их затворения. Затем скорость нарастания прочности значительно увеличивается, но скорость нарастания прочности у смесей с γ - или $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ всё равно выше. Процессы при структурообразовании смесей на жидком стекле с кремнефтористым натрием начинаются примерно через 180 минут [160; 161].

Ряд работ показали, что в качестве катализатора-отвердителя в жидкостекольных композициях, возможно, применять алюминаты кальция, так как они, имея значительную температуру плавления, повышают у вяжущих на основе жидкого стекла огнеупорность [161].

В качестве отвердителя жидкого стекла возможно использовать глиноземистый цемент. При этом наибольшей химической активностью из минералов глиноземистого цемента к взаимодействию с натриевым жидким

стеклом обладают моноалюминат ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и диалюминат ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$).

В составах жаростойких бетонов и растворов применяется только натриевое жидкое стекло. Его получают путем растворения полуфабриката жидкого стекла под названием силикат-глыба. Силикат-глыбу получают путем сплавления кварцевого песка SiO_2 с содой Na_2CO_3 в стекловаренных печах. Вначале жидкое стекло использовалось в составах кислотоупорных композициях, в которых отвердителем является кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 . Затем жидкое стекло стали применять и в составах жаростойких бетонов, заменив кислотостойкие наполнители и заполнители на огнеупорные [113]. Как показала практика, жаростойкие бетоны на жидком стекле незначительно снижают прочность после обжига при критических температурах ($800 \div 1000^\circ\text{C}$), имеют повышенную термическую стойкость и отличаются также химической стойкостью [111; 113; 161]. В составах бетонов и растворов на жидком стекле большое значение имеет жидкостно-твердое отношение – аналог водоцементного фактора в композициях на гидравлических вяжущих в данной главе предпринята попытка снизить жидкостно-твердое отношение ж/т в составах жидкостекольных композициях путем введения нанотехногенного высокоглиноземистого шлама.

Ранее рекомендовалось использовать жаростойкие бетоны и растворы, полученные на основе портландского и глиноземистого цемента. Однако стоит отметить, что все жаростойкие составы бетонов и растворов на вяжущих гидравлического твердения существенно понижают свою прочность при термообработке $800 \div 1000^\circ\text{C}$, а в некоторых случаях достигает 50 %, что является результатом потери прочности цементного камня при нагревании [88; 111; 112].

Изучением основных свойств жаростойких бетонов на основе жидкого стекла занимались многие ученые [37; 116; 147; 161]. В целом поведение таких бетонов при термообработке по существу очень похоже на поведение бетонов на глиноземистом цементе, но остаточная прочность в диапазоне критических температур $800 \div 1000^\circ\text{C}$ падает намного меньше (до $25 \div 30\%$ от первоначальной).

Большинство составов жаростойких бетонов и торкрет-масс, полученных на основе жидкого стекла, хорошо себя зарекомендовали при изготовлении

футеровок тепловых агрегатов с рабочей температурой 1100÷1300 °С [161]. Ещё более высокими физико-механическими свойствами, по сравнению с выше перечисленными вяжущими, обладают вяжущие полученные на основе безводного силиката натрия (БСН) – силикат-глыбы.

Сообщения об исследованиях в области жаростойких бетонов на силикат-глыбе в последнее время появляются все чаще и чаще как в отечественных, так и зарубежных источниках.

С целью проверки влияния добавки шлама ЩТА на реологические характеристики смесей на жидком стекле были проведены экспериментальные исследования на следующих составах.

Состав №1 (контрольный):

- отработанный катализатор ИМ-2201 (алюмохромистый отход);
- кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6 – отвердитель);
- натриевое жидкое стекло $\rho=1340 \text{ кг/м}^3$.

Данная композиция применялась для отработки составов тяжелых жаростойких бетонов. Для получения высокотермостойких бетонов Na_2SiF_6 заменяли глиноземистым цементом (состав №2).

Состав №2 (контрольный):

- отработанный катализатор ИМ-2201 (алюмохромистый отход);
- глиноземистый цемент ГЦ-40;
- натриевое жидкое стекло ($\rho=1340 \text{ кг/м}^3$) рекомендовалось для оптимизации составов высокотермостойких жаростойких бетонов.

Были получены результаты по степени влияния добавки шлама ЩТА на свойства смешанных связующих на основе жидкого стекла. Тонкомолотым огнеупорным компонентом в вяжущем на жидком стекле служил отработанный катализатор ИМ-2201 с тонкостью помола $S_{\text{уд.}} \geq 5500 \text{ см}^2/\text{г}$. Отвердителем натриевого жидкого стекла служил традиционный кремнефтористый натрий в одной серии составов. В другой серии жидкостекольных составов отвердителем служил глинозёмистый цемент. Нанотехногенное сырьё в виде шлама ЩТА вводилось в состав жидкостекольного связующего в сухом состоянии в

количестве от 5 до 15 % по массе. Плотность жидкого стекла была постоянной и составляла $\rho_{ж.ст.} = 1340 \text{ кг/м}^3$. Жидкое стекло вводилось в жаростойкие составы до получения теста нормальной густоты, определяемой по прибору Вика. Кремнефтористый натрий вводился в состав связующего в количестве 10 % от массы жидкого стекла. В сериях опытов, где отвердителем являлся глинозёмистый цемент, соотношение между огнеупорной тонкомолотой составляющей и отвердителем составляло 3 : 1 по массе.

Исследование основных свойств смешанного связующего на жидком стекле выявило зависимость изменения его физико-термических показателей от количества введенного нанотехногенного сырья (шлама ЦТА) в его состав (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Составы и свойства жаростойких композиций на основе жидкого стекла

№№ состава	Состав вяжущего, кг/м^3	Жидкостно- твердое отношение, ж/т	$R_{ск}$, МПа после 3 ^х суток воздушного твердения	Огнеупорность смешанного вяжущего, °С	Термостойкость, водные теплосмены
1	ИМ-2201 – 1350 Кремнефтористый натрий – 65 Жидкое стекло – 650	0,46	27,5	1540	22
2	ИМ-2201 – 1215 Шлам ЦТА – 135 Кремнефтористый натрий – 62 Жидкое стекло – 606	0,43	37,4	1560	25
3	ИМ-2201 – 1050 ГЦ-40 – 350 Жидкое стекло – 650	0,46	32,1	1580	27
4	ИМ-2201 – 945 ГЦ-40 – 315 Шлам ЦТА – 140 Жидкое стекло – 615	0,44	40,5	1610	30

Исследование основных свойств смешанного жидкостеклового связующего выявило его достаточные высокие эксплуатационные качества. Также прослеживается зависимость изменения физико-термических показателей смешанного жидкостеклового вяжущего от количества введенного

нанотехногенного сырья (шлам ЦТА) в его состав.

Как показали результаты испытаний образцов смешанных жидкостекольных связующих, оптимальной дозировкой для шлама ЦТА также остаётся величина 10 % от массы тонкомолотой огнеупорной составляющей.

Изменение ж/т-жидкостно-твёрдого отношения и прочности при сжатии твердеющих жаростойких бетонных образцов в трехсуточном возрасте при нормальных условиях в зависимости от расхода шлама показано на рисунке 4.1 – для тяжёлых бетонов и на рисунке 4.2 – для высокотермостойких бетонов.

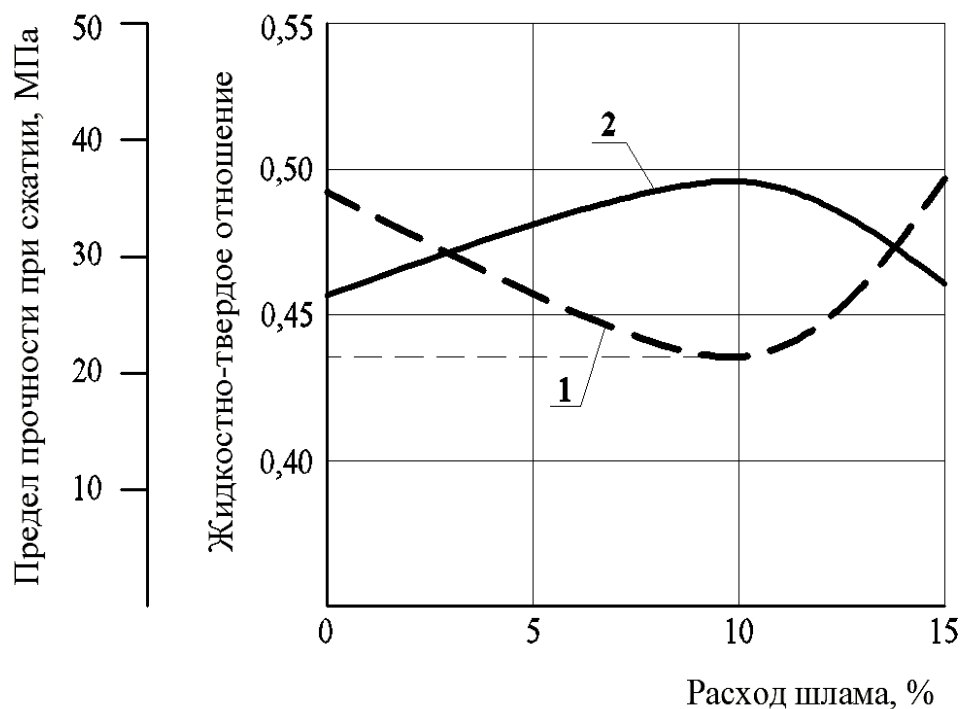


Рисунок 4.1 – Изменение жидкостно-твёрдого отношения тяжёлых жаростойких бетонов и прочности затвердевшего камня при сжатии в зависимости от расхода шлама ЦТА:

1 – кривая изменения жидкостно-твёрдого отношения;

2 – кривая изменения прочности затвердевшего камня при сжатии

Применение глиноземистого цемента в качестве отвердителя жидкого стекла позволило получить вяжущее с началом схватывания от 20 до 55 минут. Изменение огнеупорности жидкостекольных композиций в зависимости от расхода наполнителя (шлам ЦТА) представлено на рисунке 4.3.

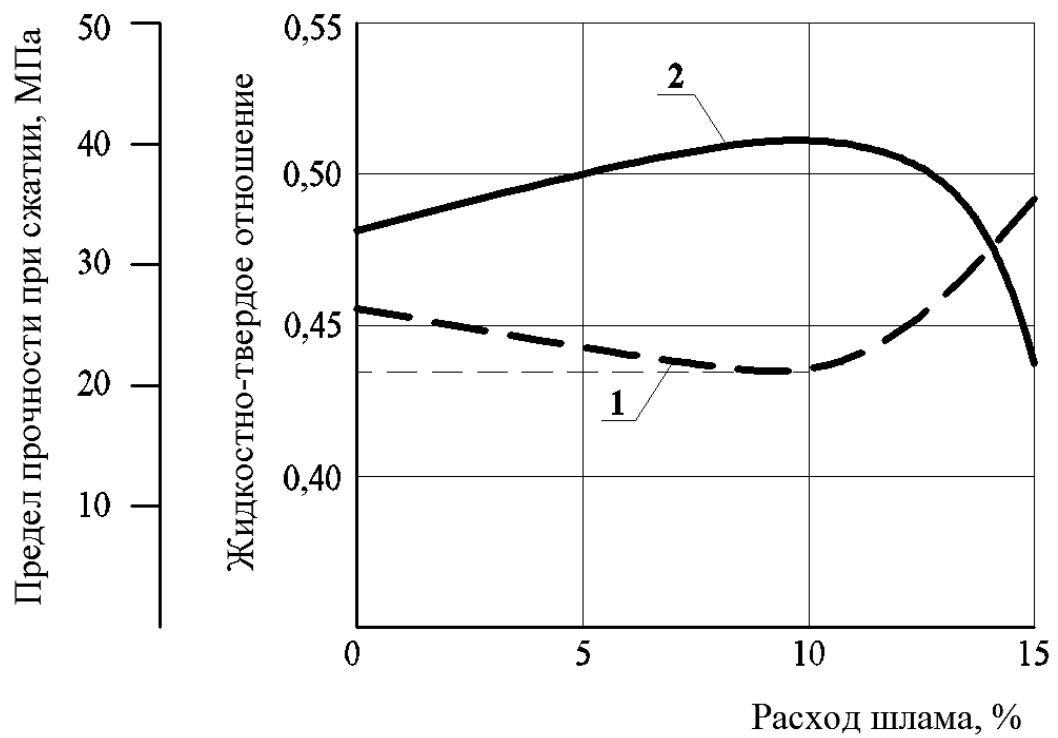


Рисунок 4.2 – Изменение жидкостно-твердого отношения высокотермостойких жаростойких бетонов и прочности цементного камня при сжатии в зависимости от расхода шлама:

- 1 – кривая изменения жидкостно-твердого отношения;
 2 – кривая изменения прочности цементного камня при сжатии

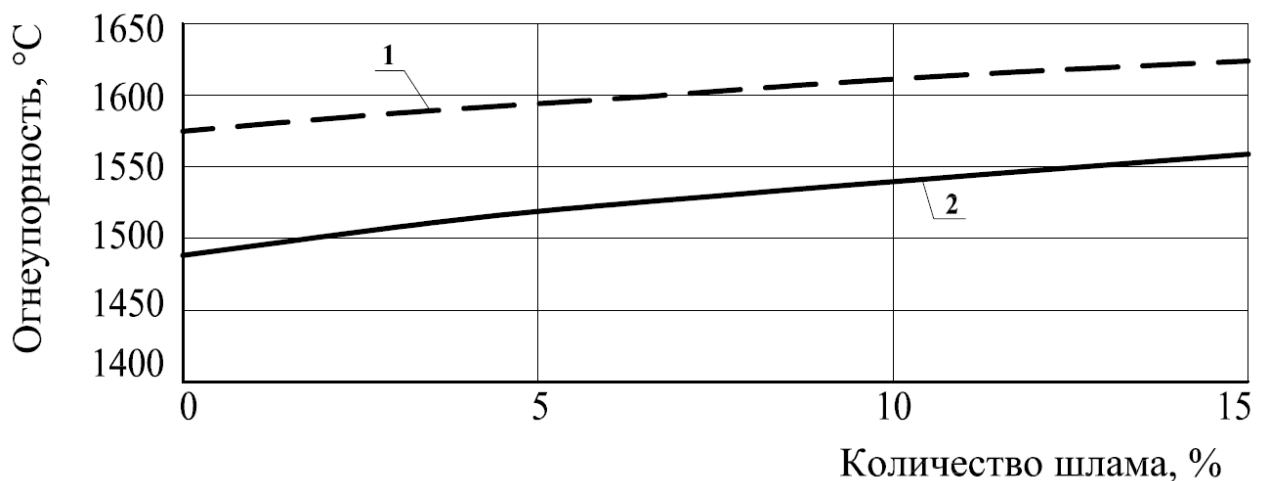


Рисунок 4.3 – Огнеупорность жидкостекольных композиций в зависимости от вида отвердителя и количества наполнителя (шлам ЩТА):

- 1 – отвердитель глиноземистый цемент (ГЦ-40);
 2 – отвердитель кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6)

На рисунке 4.4 представлены графические зависимости поведения смешанных жидкостекольных вяжущих.

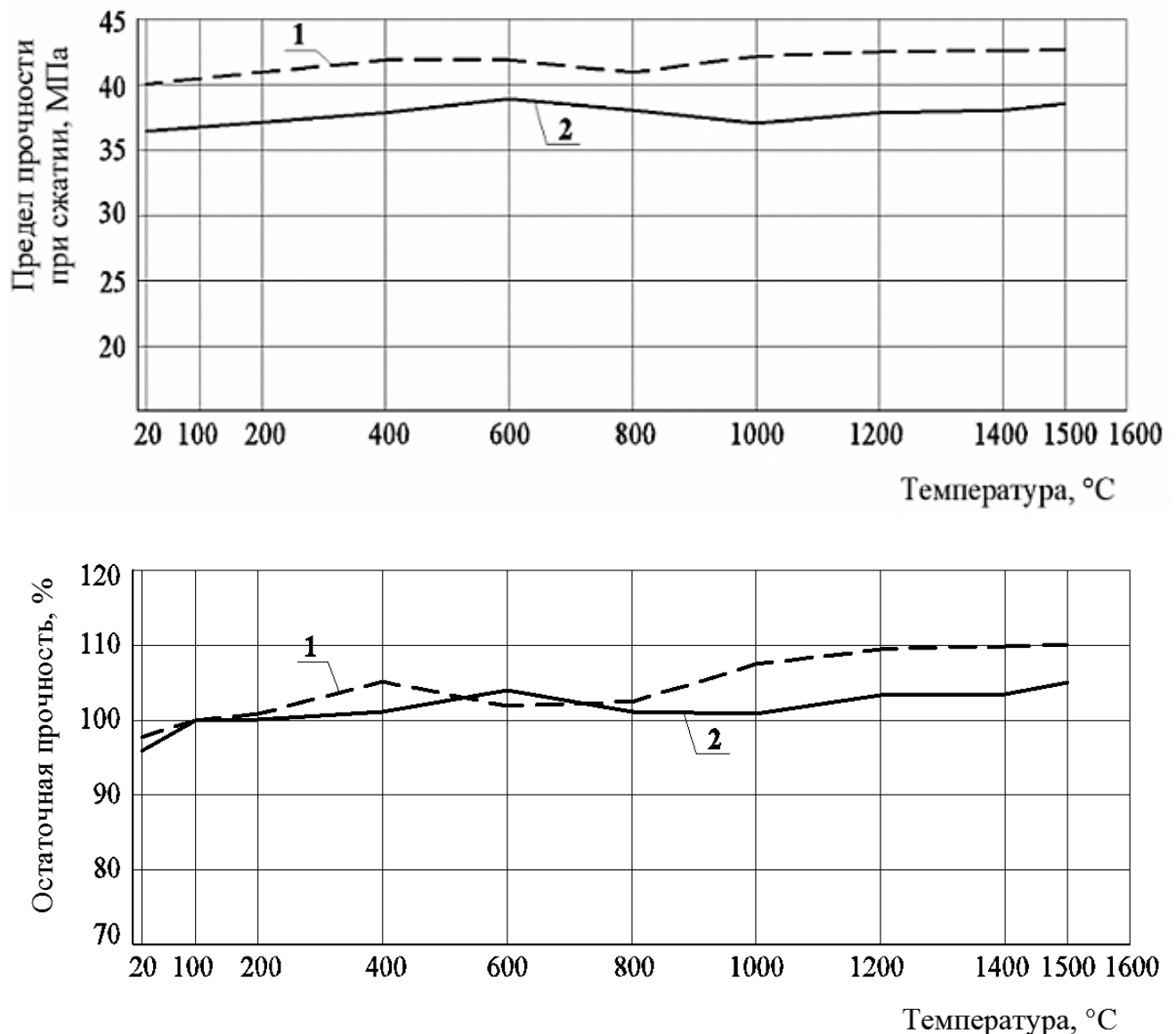


Рисунок 4.4 – Зависимости изменения прочностных показателей жаростойких композиций: 1 – жидкое стекло с ГЦ-40; 2 – жидкое стекло с Na₂SiF₆

Как видно из рисунка 4.4, применение традиционного жидкостекольного вяжущего позволило значительно повысить физико-термические показатели смешанных жаростойких композиций. Применение глинозёмистого цемента как отвердителя в составах жидкостекольных композиций положительно сказалось на таких их важных эксплуатационных характеристиках как огнеупорность и термостойкость. Так же, как и в составах смешанных жаростойких вяжущих на гидравлических вяжущих, введение шлама ЦТА положительно сказывается на

снижении водоцементного отношения, в составах смешанных жидкостекольных связующих данная тенденция также сохраняется. Следует отметить, что замена кремнефтористого натрия как легкоплавкого вещества и вещества, участвующего в составах легкоплавких эвтектик, таким высокоогнеупорным соединением как глинозёмистый цемент значительно повысила не только первоначальные прочностные показатели, но и эксплуатационные, – достигая максимальных значений при 1200 °С. Полученные результаты объясняются данными рентгенофазового анализа образцов на основе смешанных жидкостекольных вяжущих при термообработке 1200 °С (рисунок 4.5).

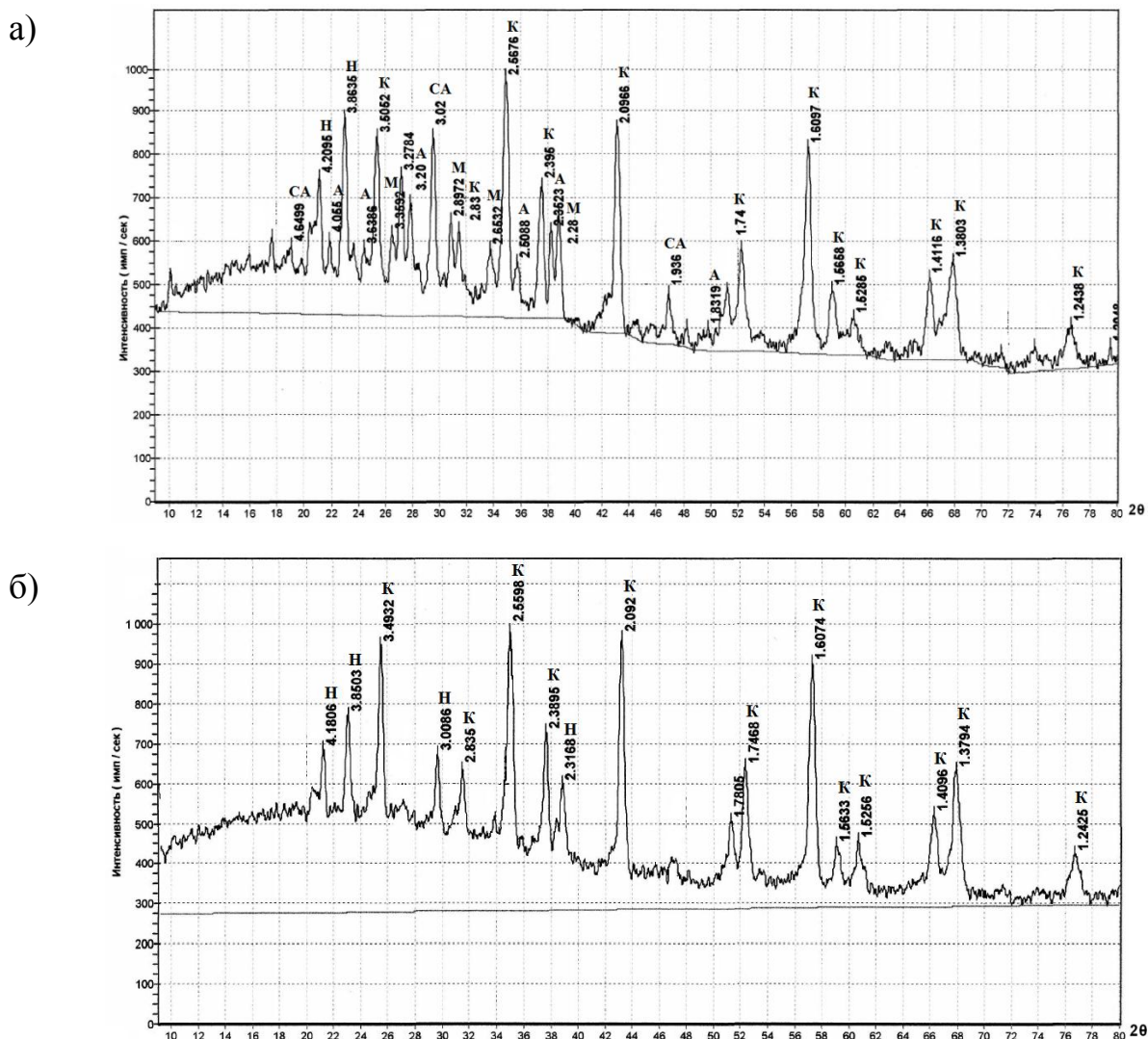


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы смешанных жаростойких жидкостекольных композиций: а) отвердитель ГЦ-40; б) отвердитель Na_2SiF_6 ;

К – корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); СА – однокальциевый алюминат ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$);

М – муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); А – анортит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$); Н – нефелин ($\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$)

На рентгенограмме (рисунок 4.5, б) обожжённого образца, где в качестве отвердителя жидкостекольной композиции применялся кремнефтористый натрий, ярко выражены фазы лишь двух основных веществ: корунда (К) и нефелина (Н). При этом из полученных данных рентгенофазового анализа другого образца (рисунок 4.5, а), где в качестве отвердителя использовали глиноземистый цемент, помимо корунда и нефелина отмечается появление новых кристаллических новообразований в виде пиков, характеризующих анортит (А), однокальцевый алюминат (СА) и муллит (М). Вероятно, присутствие в этом обожжённом образце таких тугоплавких соединений как анортит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$), однокальцевый алюминат ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и обеспечивает повышенную прочность и термостойкость данной жидкостекольной композиции (рисунок 4.5, а) по сравнению с другим образцом (рисунок 4.5, б).

Физико-механические свойства жаростойкого вяжущего на основе отработанного катализатора ИМ-2201 и жидкого стекла определяются целым рядом факторов, влияющих на скорость процессов взаимодействия затворителя с отвердителем, и составом образующихся продуктов взаимодействия.

Основными из этих факторов являются плотность жидкого стекла и соотношение между количеством жидкости и порошка (Ж/Т), и расход наполнителя, представленного в виде продукта – шлама щелочного травления алюминия.

Влияние технологических факторов на свойства жаростойкого смешанного жидкостекольного связующего исследовано с помощью математического планирования эксперимента [46; 144]. В качестве функции отклика в математической модели принят предел прочности при сжатии в трехсуточном возрасте. Данный выбор был сделан в силу ряда обстоятельств: физико-механические и термомеханические показатели затвердевшего жаростойкого смешанного жидкостекольного связующего зависят напрямую от его структурных характеристик, которые использовать как количественную меру для оценки свойств не представляется возможным. Предел прочности при сжатии цементного камня оказывает значительное влияние на такие структурные параметры, как

пористость, характер соединения (сцепления) кристаллов новообразующихся фаз не только между собой, но также и с тонкомолотыми добавками и др.

Для определения экспериментальных прочностных значений у жаростойкого смешанного жидкостекольного связующего испытывали контрольные образцы, которые твердели на воздухе при температуре $18 \div 20$ °С в течение трех суток после изготовления. Значения плотности жидкого стекла, тонкости отработанного катализатора и режимов формования испытуемых образцов, в частности, время вибрирования, выдерживали постоянными. Исходя из этого, в план математического планирования эксперимента были включены факторы, обладающие переменной составляющей:

X_1 – расход шлама щелочного травления алюминия (наполнитель), %;

X_2 – соотношение между количеством жидкости и порошка (Ж/Т).

Принимая во внимание технологические соображения и данные предварительного эксперимента, полученные для каждого из факторов (X_i), предварительно выбраны уровни варьирования (нижний и верхний уровни), определен основной (нулевой) уровень – X_{oi} и интервал варьирования – Δ_i (таблица 4.2). Расход шлама ЩТА варьировался в пределах от 5 до 15 %, а колебания Ж/Т – в интервале $0,42 \div 0,46$, что соответствовало $30 \div 35$ мл натриевого жидкого стекла на 100 г суммы сухих компонентов, а именно отработанного катализатора ИМ-2201 в смеси с кремнефтористым натрием.

В результате математической обработки экспериментальных значений было получено полиномиальное уравнение второго порядка для двух факторов. При определении кодированных значений факторов использовали формулу:

$$X = \frac{OY_i - X_i}{\Delta_i}, \quad (4.1)$$

где X – кодированные значения факторов;

OY_i – основной (нулевой) уровень факторов в натуральном виде;

X_i – натуральные значения факторов;

Δ_i – интервал варьирования факторов.

Таблица 4.2 – Натуральные факторы, их значения и интервалы варьирования

Уровни факторов и интервал их варьирования	Наименование и значения факторов	
	Расход шлама, %	Соотношение между количеством жидкости и порошка (Ж/Т)
Верхний уровень (+1)	15	0,46
Основной (нулевой) уровень	10	0,44
Нижний уровень (-1)	5	0,42
Интервал варьирования	5	0,02
Единица измерения	%	—
Обозначение факторов	X_1	X_2

В таблице 4.3 представлена матрица планирования двухфакторного эксперимента и среднеарифметические значения функции отклика, полученные опытным путем.

Таблица 4.3 – Матрица планирования двухфакторного эксперимента и среднеарифметические значения опытов

№ опыта	Планирование			Расчет			Среднеарифметические значения прочности при сжатии в возрасте трех суток, МПа
	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	X_1^2	X_2^2	
1	1	-1	-1	1	1	1	30,75
2	1	1	-1	-1	1	1	28,4
3	1	-1	1	-1	1	1	30,95
4	1	1	1	1	1	1	29,8
5	1	-1	0	0	1	0	32,05
6	1	1	0	0	1	0	31,75
7	1	0	-1	0	0	1	36,2
8	1	0	1	0	0	1	37,1
9	1	0	0	0	0	0	38,2

В программе регрессионного анализа «STATISTICA 10.0» было получено уравнение регрессии второго порядка от двух факторов. Уравнение регрессии

функции «у» после расчета коэффициентов, найденных с помощью t-критерия Стьюдента, принимает следующий вид:

$$y(R_{сж.}^{НВТ}) = -853,7333 + 3,7933X_1 + 3950,833X_2 - 0,262 X_1^2 + 3X_1X_2 - 4500 X_2^2 \quad (4.2)$$

Теоретические значения функции «у», подсчитанные по уравнению регрессии (4.2), разность между опытными и теоретическими значениями этой функции и их отношения показаны в таблице 4.4. По данным, приведённым в таблице 4.4, видно, что среднее значение отношений расчетных и опытных для всего массива экспериментов (опытов) равно 1.

Таблица 4.4 – Расчётные значения функции «у»

№ опыта	Теоретические (расчетные) значения «у»	Разность между опытными и теоретическими значениями «Δу»	Отношение расчетных и опытных значений «у/ $\bar{y}$ »
1	30,53	0,22	0,993
2	28,66	0,26	1,009
3	30,76	0,19	0,994
4	30,1	0,3	1,01
5	32,44	0,39	1,012
6	31,18	0,57	0,983
7	36,14	0,06	0,998
8	36,98	0,12	0,997
9	38,36	0,16	1,004

Полученную математическую модель прочности (уравнение регрессии) проверяли на адекватность при помощи F-критерия Фишера. Выбранная математическая модель адекватно с доверительной вероятностью 0,95 описывает исследуемую систему, так как расчетный показатель категории Фишера $F_p = 3,25$ меньше табличного значения $F_{т.} = 3,6$ ($P = 0,95$; 9; 4). С помощью полученного уравнения регрессии была получена математическая двухфакторная квадратичная

модель в виде графической зависимости прочности (рисунок 4.6) от содержания шлама щелочного травления алюминия и соотношения между количеством жидкости и порошка Ж/Т.

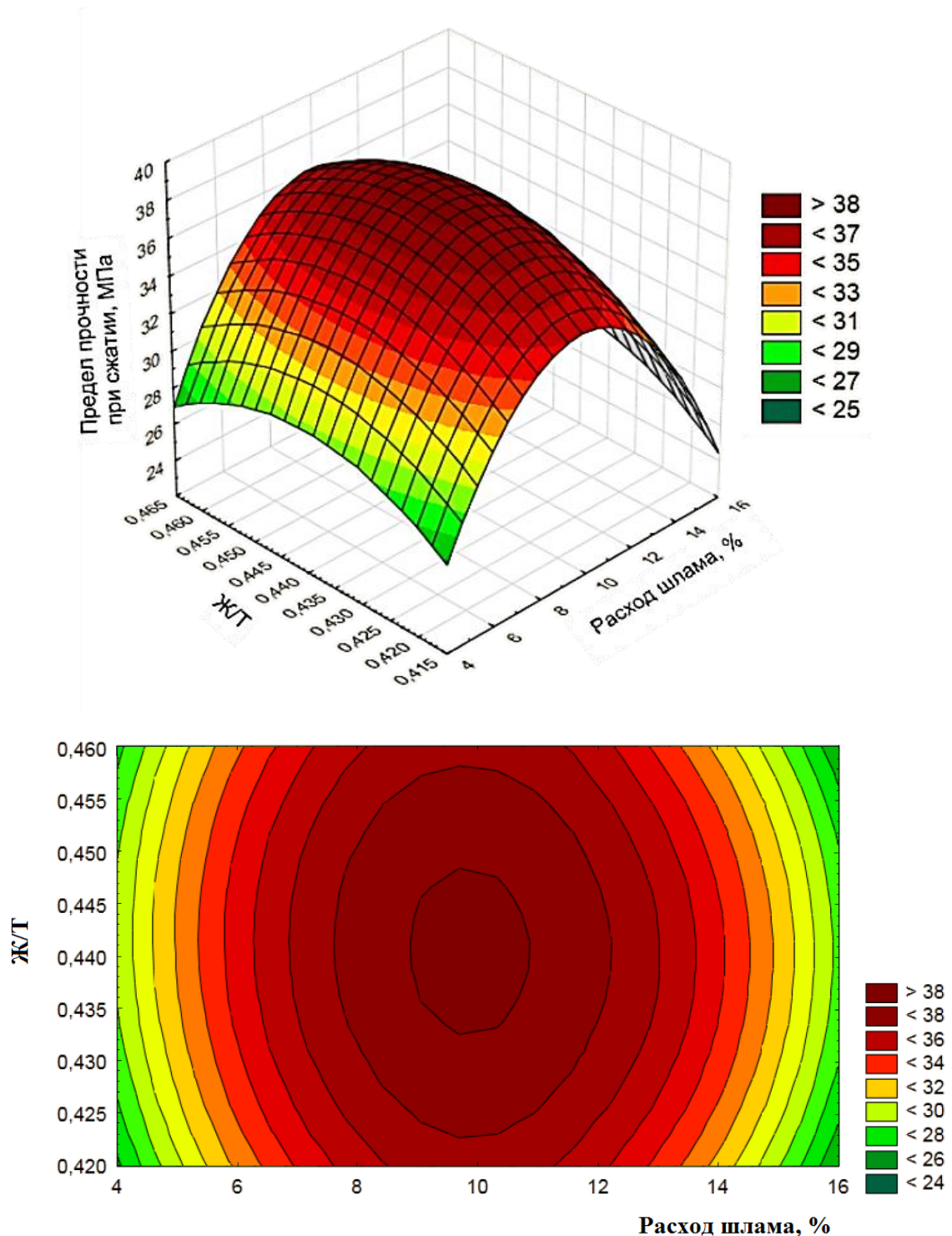


Рисунок 4.6 – Зависимость отклика «у» от факторов X_1 и X_2

После анализа результатов обработки графической зависимости отклика «у» выявили, что соотношение между количеством жидкости и порошка, т.е.

величина Ж/Т оказывает незначительное влияние на активность жаростойкого вяжущего. Большее влияние на прочность оказывает расход шлама щелочного травления алюминия. Как видно из таблицы 4.3, максимальной прочностью при сжатии обладают составы жаростойкого вяжущего с расходом шлама 10 % при Ж/Т=0,44.

Оптимальный состав жаростойкого вяжущего с наполнителем (10 % шлама щелочного травления алюминия) принят следующим:

- отработанный катализатор (алюмохромистый отход) – 1290 кг/м³;
- наполнитель (шлам ЩТА) – 130 кг/м³;
- кремнефтористый натрий – 61 кг/м³;
- жидкое стекло – 610 кг/м³, на данном составе жаростойкого вяжущего были подобраны составы тяжелых жаростойких бетонов.

4.2 Жаростойкие бетоны на смешанном вяжущем на основе жидкого стекла

Результаты исследований, описанных в разделе 4.1, дали основание полагать, что полученное жаростойкое вяжущее на основе отработанного катализатора ИМ-2201 и жидкого стекла с наноразмерным наполнителем (шлам ЩТА) может быть использовано для изготовления жаростойких бетонов. Для подтверждения этой гипотезы были проведены исследования на получение и испытание свойств жаростойких легких и тяжелых бетонов на основе разработанного вяжущего и различных огнеупорных керамических заполнителях.

При проведении исследований для получения жаростойкого вяжущего использовались: отработанный катализатор ИМ-2201 – отход нефтехимии Новокуйбышевского НХК, Самарская область; шлам щелочного травления алюминия Самарского металлургического завода в качестве наполнителя и жидкое стекло с плотностью 1340 кг/м³ Балашейского комбината строительных материалов, Сызранский район, Самарская область. Заполнителями тяжелых бетонов служили бой шамотного кирпича класса Б и бой, полученный способом дробления высокоглиноземистых огнеупоров МЛС-62 (муллит) на Самарском

металлургическом заводе (ЗАО «Алкоа СМЗ»). Затем опытным путем производился подбор составов жаростойких бетонов, исходя из условия получения бетонной смеси с максимальной средней плотностью.

Далее смесь подвергалась формированию на виброплощадке, и после испытываемые образцы твердели в воздушно-сухих условиях в течение трех суток. Распалубка бетонных образцов производилась через одни сутки после их формирования.

Полученные образцы шамотного и высокоглиноземистого жаростойких бетонов на основе жидкого стекла были исследованы на основные физико-механические и термические показатели, которые приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Составы тяжелых жаростойких бетонов и их свойства

Заполнитель	Расход на 1 м ³ бетона, кг					Средняя плотность, кг/м ³ в сухом состоянии	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения, сушки и обжига при температуре, °С				
	жидкое стекло	отвердитель	ИМ-2201	шлак ЦТА	крупный и мелкий заполнитель		20	100	800	1200	max
Шамот (ШБ)	380	38 (Na ₂ SiF ₆)	400	40	650+750	2190	$\frac{32,0}{94}$	$\frac{34,1}{100}$	$\frac{31,5}{92}$	$\frac{33,6}{98}$	$\frac{34,1}{100}$ (1300)
Муллит (МЛС-62)	365	100 (ГЦ)	300	40	700+800	2290	$\frac{38,6}{98}$	$\frac{39,2}{100}$	$\frac{34,5}{88}$	$\frac{35,9}{92}$	$\frac{39,1}{99}$ (1400)

Как видно из таблицы 4.5, жаростойкие бетоны на смешанном жидкостекольном связующем после трехсуточного твердения имеют достаточно высокие прочностные показатели до 35 МПа на шамотном заполнителе и до 40 МПа на муллитовом заполнителе, которые практически не снижаются во всем диапазоне температур до 1400 °С.

Кривые изменения прочности жаростойких бетонов при сжатии испытываемых составов в зависимости от температуры нагрева показаны на рисунке 4.7.

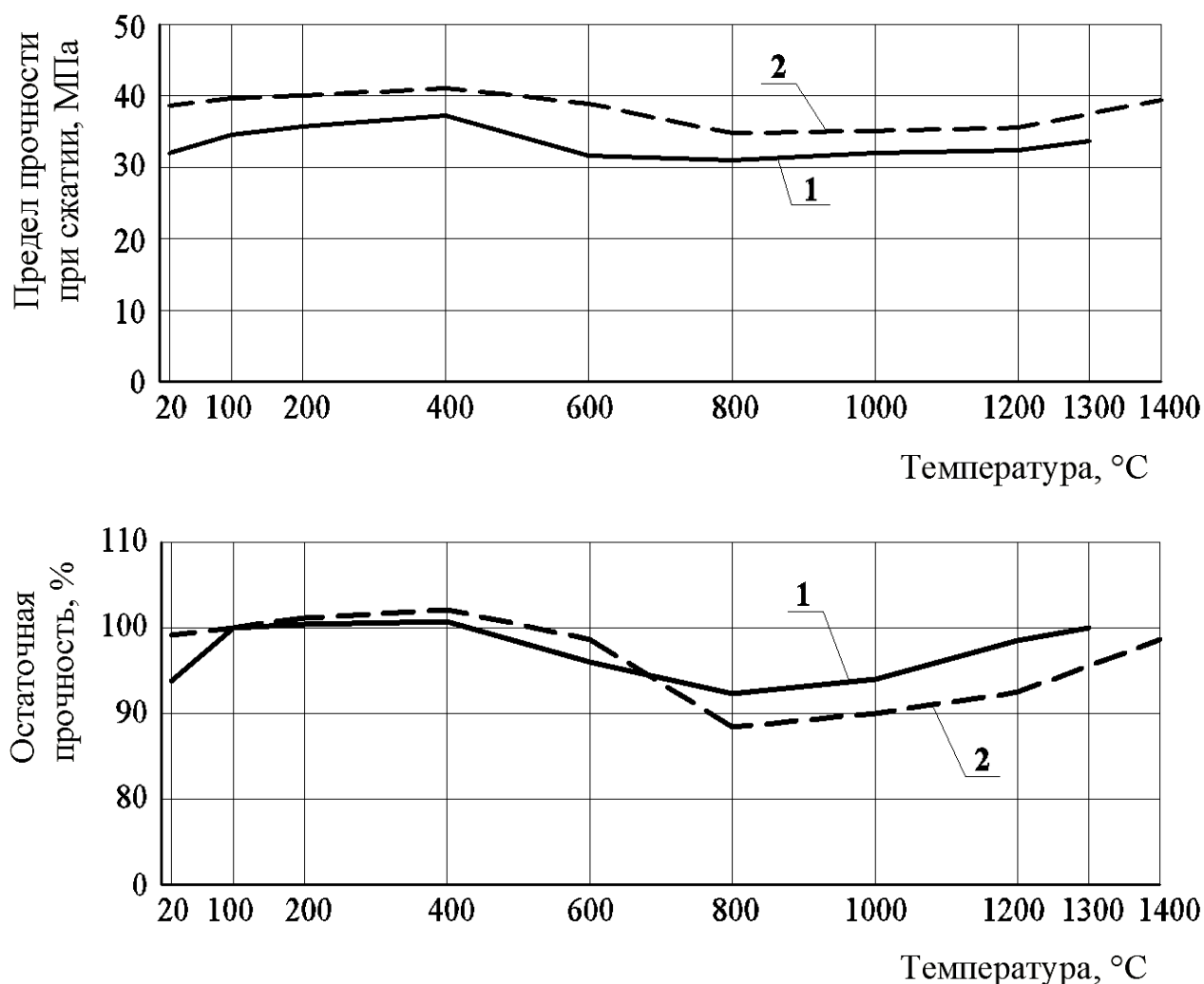


Рисунок 4.7 – Влияние температуры нагрева на прочность жаростойких бетонов с различными заполнителями:

1 – шамотный бетон с отвердителем в виде Na_2SiF_6 ;

2 – муллитовый бетон с отвердителем в виде ГЦ-40

Как видно из рисунка 4.7, подъем температуры до $600\div 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ведет к падению прочности при сжатии, при этом остаточная прочность этих бетонов находится в пределах $87\div 94\%$. Это связано непосредственно с дегидратацией кремнистой кислоты – основного структурообразующего компонента вяжущего и также возгонкой SiF_4 . При повышении температуры до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше прочность бетонов вновь восстанавливается, что связано с образованием неорганической связки. Из проанализированных данных следует, что в качестве жаростойкого заполнителя в шамотном и муллитовом бетонах кроме дробленного шамотного

кирпича можно применять кусковой шамот и бой огнеупоров МЛС-62. Температура применения этих бетонов составляет ориентировочно на шамотном заполнителе – 1350 °С, на муллитовом – 1450 °С.

Кривые деформации под нагрузкой бетонов представлены на рисунке 4.8. Как показали испытания, термическая стойкость тяжелых жаростойких бетонов на смешанных жидкостекольных связующих соответствует маркам T_{120} (шамотный бетон) и T_{130} (муллитовый бетон).

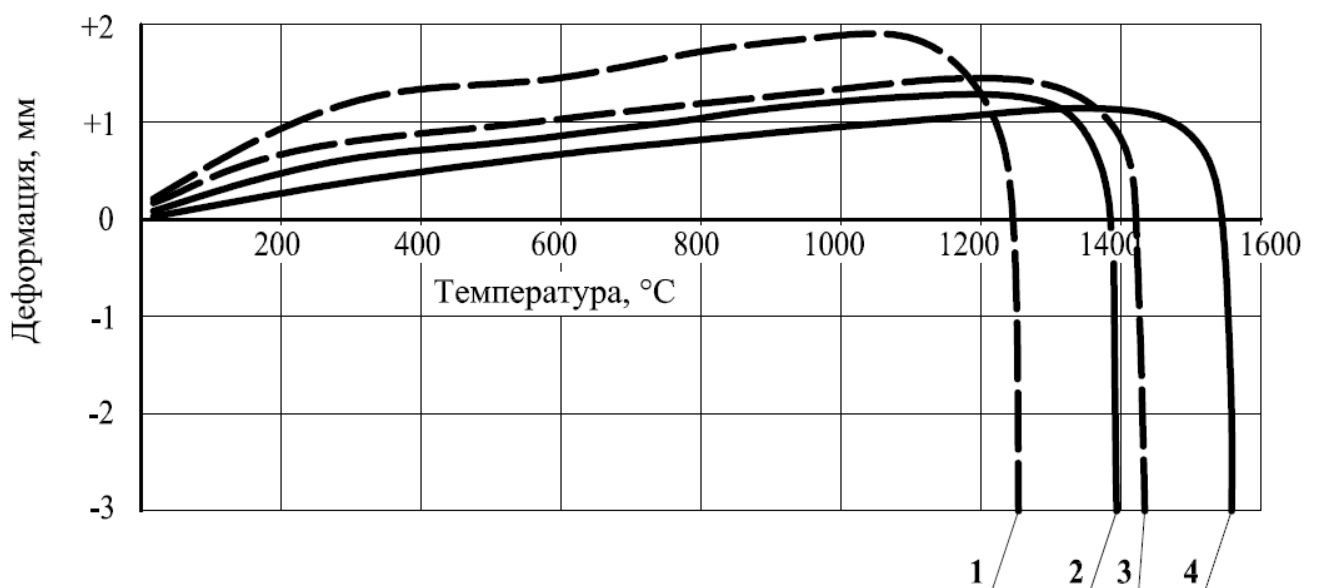


Рисунок 4.8 – Температурные деформации под нагрузкой 0,2 МПа для образцов жаростойких бетонов на смешанном связующем на основе жидкого стекла:

1 – шамотный бетон с отвердителем в виде Na_2SiF_6 ; 2 – шамотный бетон с отвердителем в виде ГЦ-40; 3 – муллитовый бетон с отвердителем в виде Na_2SiF_6 ; 4 – муллитовый бетон с отвердителем в виде ГЦ-40

Температура деформации жаростойких бетонов на основе жидкого стекла под нагрузкой 0,2 МПа зависит от вида применяемого отвердителя. На рисунке 4.8 видно, что у шамотного и муллитового жаростойких бетонов с отвердителем кремнефтористым натрием отмечается более низкая температура деформации на 100÷150 °С по сравнению с образцами бетонов, где в качестве отвердителя применялся глиноземистый цемент ГЦ-40. Это объясняется более низкой огнеупорностью образцов с кремнефтористым натрием Na_2SiF_6 , т. к. известно, что плавни снижают огнеупорность материала. В рассматриваемых жаростойких

образцах плавнями являются силикаты натрия (жидкое стекло) и кремнефтористый натрий, поэтому для увеличения температуры применения жаростойкого бетона в составы №2 и №4 вместо Na_2SiF_6 был добавлен в качестве отвердителя глиноземистый цемент ГЦ-40, что также способствовало повышению других огневых свойств.

Класс данных бетонов согласно ГОСТ 20910-90 составил соответственно И13 и И14, а по прочностным показателям эти же бетоны соответствуют классам В22,5 и В25.

Жаростойкое смешанное вяжущее на основе жидкого стекла было применено в составах легких бетонов, заполнителями в которых использовались керамзитовый гравий М350 и вспученный вермикулит М100. Подбор составов легких бетонов осуществлялся опытным путем, исходя из получения минимальной плотности и максимальной прочности. Были определены основные физико-механические и огневые характеристики легких жаростойких бетонов, которые приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Составы и свойства легких жаростойких бетонов

Заполнитель	Расход на 1 м ³ бетона, кг					Средняя плотность, кг/м ³ в сухом состоянии	Предел прочности при сжатии в числителе в МПа и остаточная прочность в % в знаменателе в зависимости от температуры нагрева, °С			
	жидкое стекло	Na_2SiF_6	ИМ-2201	наполнитель (шлак ПЦА)	крупный и мелкий заполнитель		20	100	800	1200
Керамзитовый гравий М350	250	25	150	15	180 (кр.)	500	$\frac{2,1}{91}$	$\frac{2,3}{100}$	$\frac{2,0}{87}$	$\frac{1,7}{74}$
Вермикулит М100	410	41	150	15	96 (мелк.)	600	$\frac{2,9}{111}$	$\frac{2,6}{100}$	$\frac{2,2}{85}$	$\frac{2,3}{88}$
Керамзитовый гравий М350 + Вермикулит М100	405	40	205	20	180+90	700	$\frac{4,6}{105}$	$\frac{4,4}{100}$	$\frac{3,9}{84}$	$\frac{2,3}{84}$

Кривые изменения прочности при сжатии бетонов исследуемых составов в зависимости от температуры нагрева представлены на рисунке 4.9.

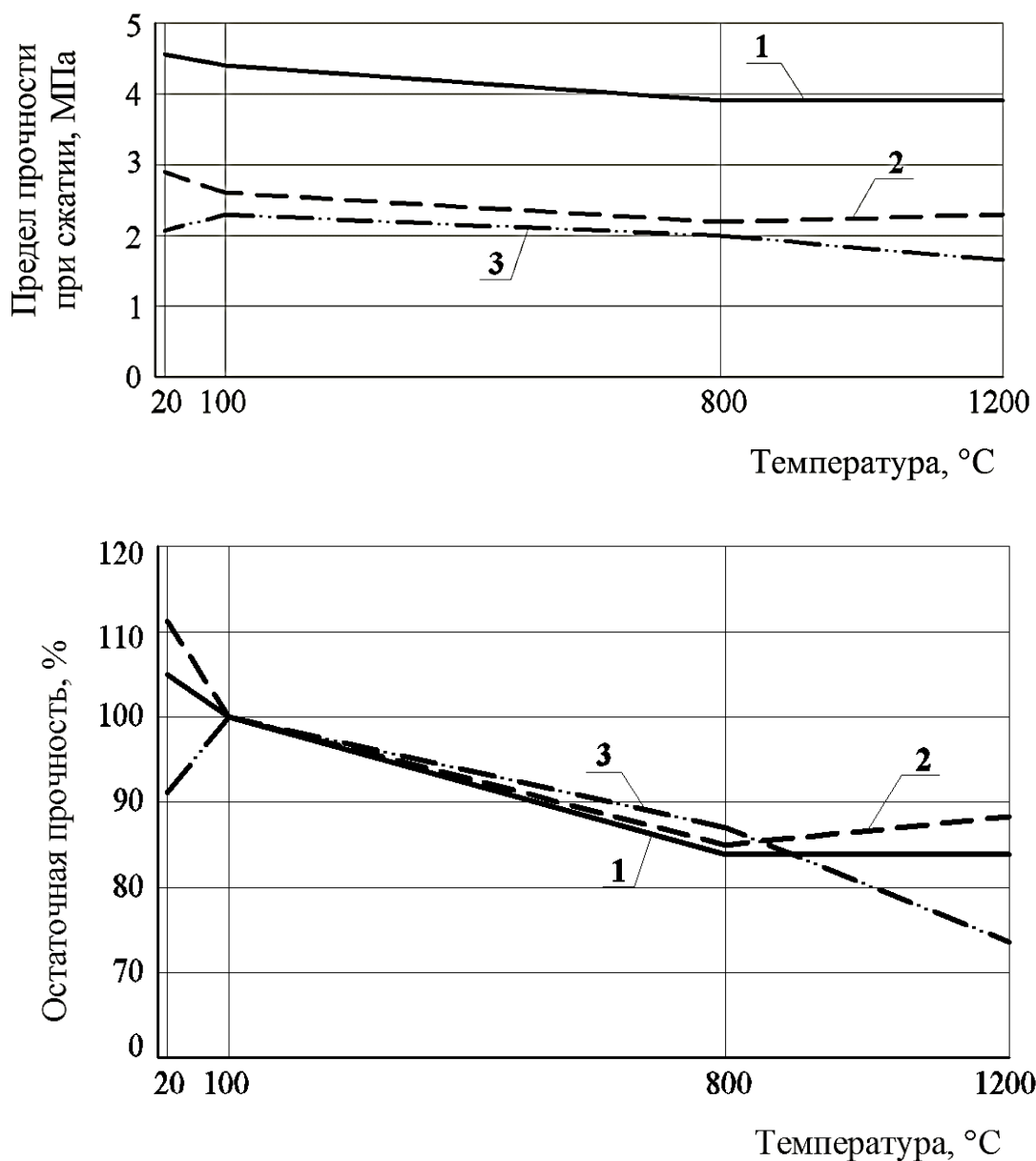


Рисунок 4.9 – Влияние температуры нагрева на прочность жаростойких бетонов с различными заполнителями: 1 – керамзитовый гравий М350; 2 – вермикулит М100; 3 – керамзит + вермикулит

Коэффициенты теплопроводности легких бетонов имеют низкие значения, что дает возможность применять их в качестве высокоэффективной теплоизоляции взамен штучных легковесных огнеупоров. После нагрева образцов до 1000 °C их коэффициент теплопроводности несколько уменьшается, что связано с увеличением пористости образцов.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высоких физико-механических и термических свойствах разработанных бетонов. Достоинством бетонов следует признать их способность твердеть и приобретать прочность в воздушных условиях. Необходимость в термообработке в данном случае отпадает, что позволяет изготавливать крупноразмерные изделия и детали, а также применять бетон в монолитных конструкциях различной конфигурации.

Организация производства изделий из жаростойкого бетона на основе жидкого стекла не вызывает больших затруднений. Для изготовления изделий используется заводское стандартное оборудование. Принципиальная схема по производству изделий из жаростойкого бетона на основе жидкого стекла, в составах которого присутствует шлам ЩТА, представлена на рисунке 4.10.

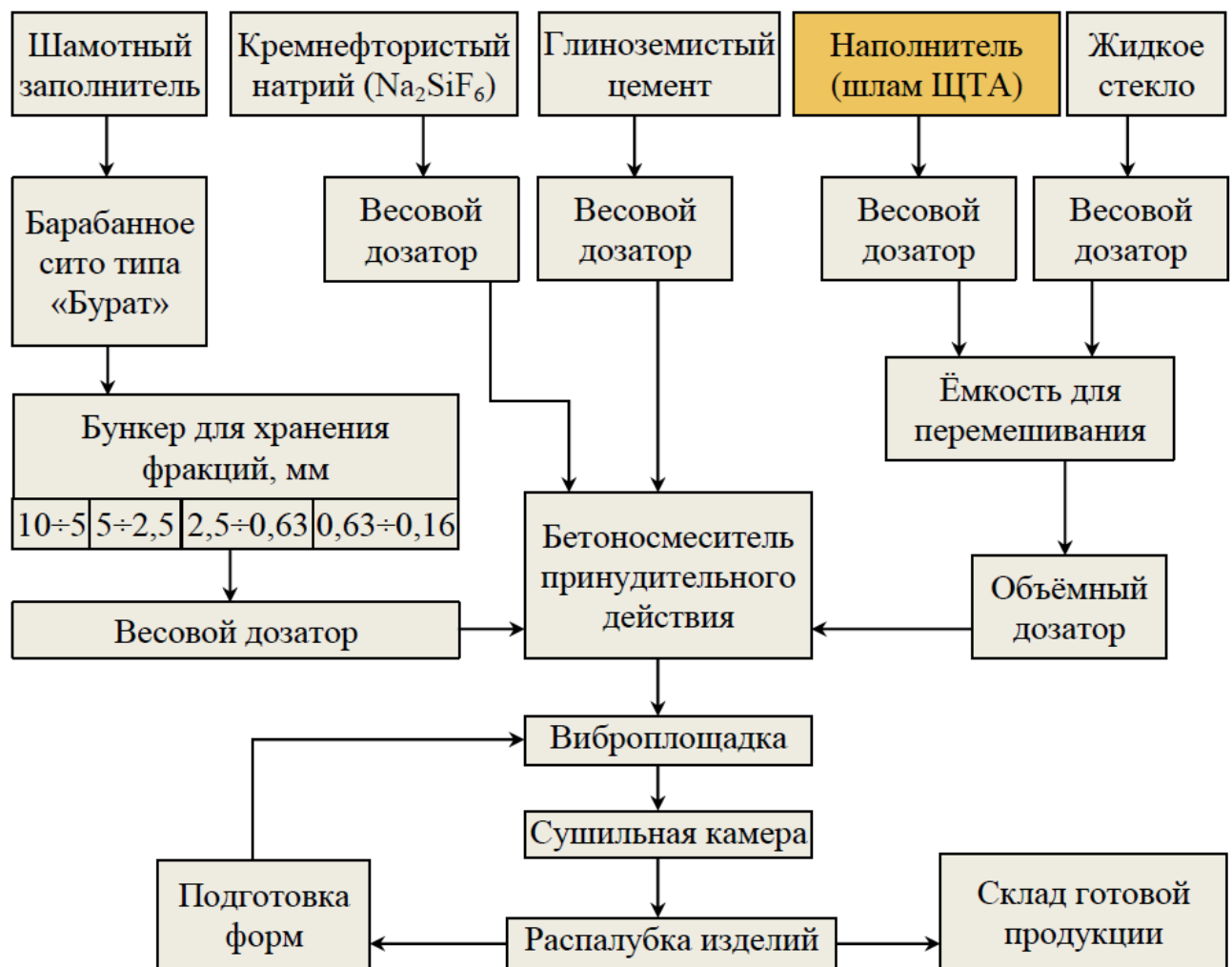


Рисунок 4.10 – Принципиальная схема производства изделий из жаростойкого бетона на смешанном связующем на основе жидкого стекла

Таким образом, жидкое стекло можно отнести к перспективным жаростойким вяжущим, так как на его основе возможно изготавливать жаростойкие бетоны с повышенной термостойкостью и обладающие значительной стойкостью в условиях высоких температур.

В зависимости от вида таких компонентов как отвердители, тонкомолотые добавки и заполнители на основе жидкого стекла могут быть разработаны жаростойкие бетоны с улучшенными свойствами. В качестве отвердителей в жидкостекольных композициях, кроме классического кремнефтористого натрия, можно использовать силикаты и алюминаты кальция. Жаростойкие бетоны, полученные на основе жидкого стекла, где отвердители, тонкомолотые добавки и заполнители содержат повышенное содержание Al_2O_3 , имеют более высокие физико-термические характеристики.

4.3 Жаростойкие бетоны на смешанном вяжущем с применением силикат-глыбы

Одним из наиболее перспективных силикатных вяжущих для жаростойких бетонов с повышенными термомеханическими показателями, а также обладающее стойкостью в условиях агрессивных сред является растворимое стекло. Исследования по получению эффективных жаростойких бетонов на жидком стекле были проведены в НИИЖБ Госстроя РФ учеными К.Д. Некрасовым и А.П. Тарасовой [116; 161], которые доказали, что путем добавки разных кальцийсодержащих отвердителей, в том числе, глиноземистого цемента, возможно улучшить качества жаростойкого жидкостекольного вяжущего и бетонов. Также возможно использовать вместо растворимого стекла тонкоизмельченную силикат-глыбу с последующим её синтезом с отвердителем в условиях автоклавной обработки. В технологическом отношении применение силикат-глыбы является наиболее перспективным направлением, т.к. её содержание в составах позволяет повысить однородность бетонной смеси, улучшить формование и полностью исключить операцию по получению из

силикат-глыбы растворимого стекла. Замена растворимого стекла силикат-глыбой позволяет существенно уменьшить количество воды затворения, что в значительной степени положительно влияет на когезионную прочность вяжущего, а также сократить расход силикат-глыбы и за счет этого повысить температуру применения жаростойких бетонов и их эксплуатационные характеристики.

В МГСУ и Дагестанском техническом университете на основе химического вяжущего силикат-глыбы и заполнителей, обладающих определенной огнеупорностью, были получены жаростойкие бетоны, отверждаемые в условиях термообработки при 200 °С. Там же была предложена довольно простая технология по производству изделий с низким расходом (до 3 %) вяжущего [54].

Замена жидкого стекла на диспергированный безводный силикат натрия (БСН) или силикат-глыбу способствует повышению основных физико-механических и термических свойств жаростойких бетонов, однако всё это не решает вопросов, связанных с направленным регулированием удобоукладываемости бетонной смеси и увеличением показателя долговечности – термической стойкости.

В качестве наноразмерного наполнителя полифункционального действия в жаростойкие бетоны на основе диспергированной силикат-глыбы возможно вводить шлам ЩТА – продукт от обработки алюминия и его сплавов щелочными реагентами. Шлам ЩТА как система минеральных частиц обладает высокой адсорбционной способностью, которая придаёт ему седиментационную устойчивость и пластичность.

Силикат-натриевое вяжущее представляет собой композицию совместно молотой силикат-глыбы (полуфабриката жидкого стекла) с частью огнеупорного материала, в качестве которого в настоящей работе использовали шамот и муллит. Технология приготовления вяжущего заключалась в совместном измельчении силикат-глыбы и огнеупорного компонента, взятых в соотношении 20:80 % по массе до удельной поверхности $2500 \div 5000 \text{ см}^2/\text{г}$. Столь разная удельная поверхность вяжущего объясняется следующим образом. На качество помола силикат-глыбы влияют плотность и прочность огнеупорного заполнителя.

Более плотный (прочный) наполнитель (муллит) способствует более тонкому измельчению силикат-глыбы, что положительно сказывается на все последующие технологические процессы и свойства материала. Плотная и ровная поверхность зерен муллита не требует значительного измельчения вяжущего.

При совместном измельчении (помоле) силикат-глыбы с шамотом, который обладает меньшей твердостью и большей пористостью, для достижения той же степени измельчения силикат-глыбы, что и в случае использования муллита, становится необходимым производить более тонкий помол всей композиции. Следовательно, активность силикат-глыбы по отношению к воде и образованию клеевых контактов возрастает с повышением её удельной поверхности, которая существенно зависит от вида огнеупорного наполнителя (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Физико-механические свойства жаростойких силикат-натриевых композиций

Состав вяжущего %, и его удельная поверхность S , $\text{см}^2/\text{г}$	Средняя плотность после термообработки при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	Предел прочности при сжатии, МПа, после термообработки и обжига при температурах, $^{\circ}\text{C}$							Термостойкость, водные теплосмены	Огнеупорность, $^{\circ}\text{C}$
		200	800	1000	1100	1200	1300	1400		
1. Шамот : силикат-глыба = 80 : 20 (по массе), $S_{\text{уд.п.}}=5000$	1935	29,1	28,6	28,7	32,8	31,6	27,4	-	23	1420
2. Муллит : силикат-глыба = 80 : 20 (по массе), $S_{\text{уд.п.}}=3500$	2210	32,6	31,9	32,1	35,1	34,8	30,1	30,9	25	1660

Образцы размером $5 \times 5 \times 5$ см, приготовленные из различных составов вяжущих, высушивались и подвергались термообработке по следующему режиму: подъем температуры от 20 до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1 ч., выдержка при этой температуре – 2 ч., подъем температуры до $180 \div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1 ч., выдержка – 2 ч. Такой режим термообработки принят в соответствии с рекомендациями авторов работ [54], которыми установлено, что в интервале температур $80 \div 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ наиболее полно происходит растворение зерен силиката натрия и, как следствие, увеличение площади клеевых контактов. Последующее повышение температуры до $180 \div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к почти полному обезвоживанию системы и её упрочнению

вследствие резкого повышения когезионной прочности клеевых контактов. Кроме того, увеличению прочности композиции способствует контактное сцепление остальных тонкодисперсных компонентов вяжущего, частицам которых при помоле сообщена поверхностная энергия.

Для повышения огнеупорности и термостойкости жаростойких силикат-натриевых вяжущих в их составы вводили наполнитель шлам ЩТА в количестве от 5 до 15 %. Как показали испытания, введение шлама ЩТА в количестве 10 % в составы силикат-натриевых композиций за счёт пластифицирующего эффекта снижает водотвердое отношение на 12÷14 %, что сказывается на повышении первоначальных прочностных показателей. Результаты термомеханических испытаний образцов силикат-натриевых композиций приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Физико-термические свойства жаростойких силикат-натриевых композиций с добавкой шлама щелочного травления алюминия (наполнителя)

Показатели качества		Количество наполнителя (шлам ЩТА), % по массе			
		0	5	10	15
1. Предел прочности при сжатии, МПа, после термообработки при 200 °С		$\frac{29,1}{32,6}$	$\frac{31,1}{35,1}$	$\frac{33,4}{37,2}$	$\frac{25,0}{33,8}$
2. Средняя плотность, кг/м ³ , после термообработки при 200 °С		$\frac{1935}{2210}$	$\frac{1890}{2170}$	$\frac{1905}{2198}$	$\frac{1865}{2154}$
3. Предел прочности при сжатии, МПа, после обжига при температурах, °С	800	$\frac{28,6}{31,9}$	$\frac{31,6}{33,7}$	$\frac{34,2}{38,1}$	$\frac{28,1}{31,7}$
		$\frac{28,7}{32,1}$	$\frac{41,4}{43,6}$	$\frac{42,4}{47,2}$	$\frac{38,1}{42,9}$
	1100	$\frac{32,8}{35,1}$	$\frac{42,9}{49,1}$	$\frac{48,1}{49,4}$	$\frac{42,6}{41,1}$
		$\frac{31,6}{34,8}$	$\frac{43,9}{47,7}$	$\frac{48,9}{49,7}$	$\frac{40,8}{43,9}$
	1300	$\frac{27,4}{30,1}$	$\frac{39,8}{43,6}$	$\frac{41,8}{45,6}$	$\frac{36,6}{38,7}$
		-	-	-	-
	1400	$\frac{30,9}{30,9}$	$\frac{34,7}{34,7}$	$\frac{36,7}{36,7}$	$\frac{29,9}{29,9}$
4. Огневая усадка, %, при максимальной температуре применения		$\frac{0,32 (1200)}{0,27 (1300)}$	$\frac{0,35}{0,31}$	$\frac{0,39 (1200)}{0,34 (1400)}$	$\frac{0,41}{0,38}$
5. Термостойкость, водные теплосмены		$\frac{23}{25}$	$\frac{25}{27}$	$\frac{26}{28}$	$\frac{23}{25}$
6. Огнеупорность, °С		$\frac{1420}{1560}$	$\frac{1430}{1580}$	$\frac{1480}{1630}$	$\frac{1490}{1645}$
Примечание – В числителе приведены данные для шамот-силикат-натриевых композиций; в знаменателе – для муллит-силикат-натриевых композиций					

Как видно из таблицы 4.8, максимальное значение предела прочности при сжатии у шамот-силикат-натриевого и муллит-силикат-натриевого композиций наблюдается после обжига при температуре 1200 °С, при этом необходимо отметить, что механическая прочность жаростойких композиций с 10 % добавкой шлама щелочного травления алюминия более чем в 1,5 раза превышает прочность при сжатии исходных бездобавочных композиций (контрольный состав). Объяснение такому характеру изменения прочности было получено в ходе петрографических исследований. Исследования проводили на образцах, подвергнутых термообработке 1200 °С (рисунки 4.11 и 4.12), на поляризационном микроскопе в проходящем и отраженном свете.

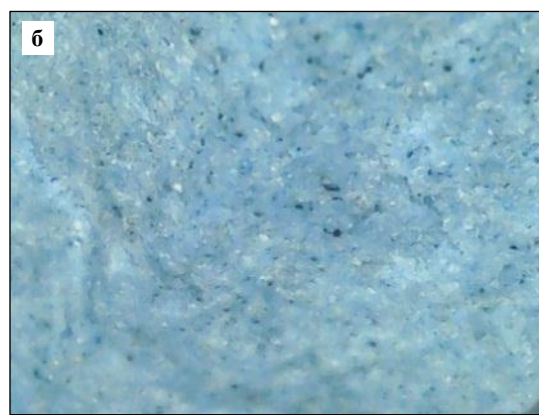


Рисунок 4.11 – Сколы образцов шамот-силикат-натриевых композиций на основе силикат-глыбы (увеличение $\times 64$): а – контрольный состав;
б – состав с добавкой 10 % шлама ЦТА

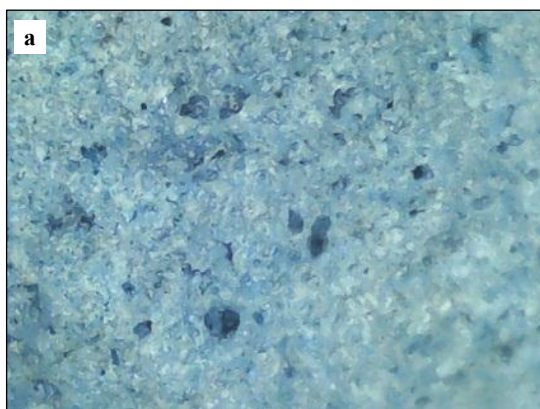


Рисунок 4.12 – Сколы образцов муллит-силикат-натриевых композиций на основе силикат-глыбы (увеличение $\times 64$): а – контрольный состав;
б – состав с добавкой 10 % шлама ЦТА

Оптические исследования показали, что структура контрольных бездобавочных образцов (рисунки 4.11, а и 4.12, а) неравномерно зернистая и неравномерно пористая. Четко различаются включения белого цвета в аморфной массе. Включения размером от 0,05 до 0,3 мм по контуру оплавлены и состоят из минеральных новообразований в виде муллита. Поровое пространство образцов занимает значительный объем, около 20–25 %. Поры неправильной формы, чаще щелевидные, изолированные и неравномерно распределены в аморфной массе. Размер пор колеблется от 0,01 до 1,0 мм.

Наряду с этим следует отметить, что образцы с 10 % добавкой шлама щелочного травления алюминия (рисунки 4.11, б и 4.12, б) обладают более лучшими показателями, чем образцы без добавки шлама. Так, поровое пространство занимает всего около 8–12 %. При этом поры имеют замкнутую форму, близкую к изометрической, иногда овальной. Они изолированные и распределены в аморфной массе. Размер пор колеблется от 0,01 до 0,02 мм. В целом структура образцов уплотненная, аморфно зернистая, пористая. Включения белого цвета имеют размытые контуры в виде мелких пятен, которые равномерно распределены в однородной аморфной массе. Размер их в пределах 0,01–0,02 мм и состоят из минеральных новообразований в виде муллита и силлиманита. Таким образом, показано, что шлам щелочного травления алюминия может быть использован не только для интенсификации, но и для синтеза важных огнеупорных соединений, в том числе и силлиманита (Al_2SiO_5), что приводит к заметному повышению термомеханических показателей (огнестойкость, долговечность, прочность).

Полученные данные петрографического исследования в дальнейшем были подтверждены рентгенофазовым анализом (РФА) шамот-силикат-натриевых и муллит-силикат-натриевых композиций без введения в их составы наполнителя (контрольные образцы) и с 10 % наноразмерного наполнителя в виде шлама щелочного травления алюминия.

На рисунках 4.13–4.16 представлены рентгенограммы исследуемых образцов нагретых до 200, 800 и 1200 °С.

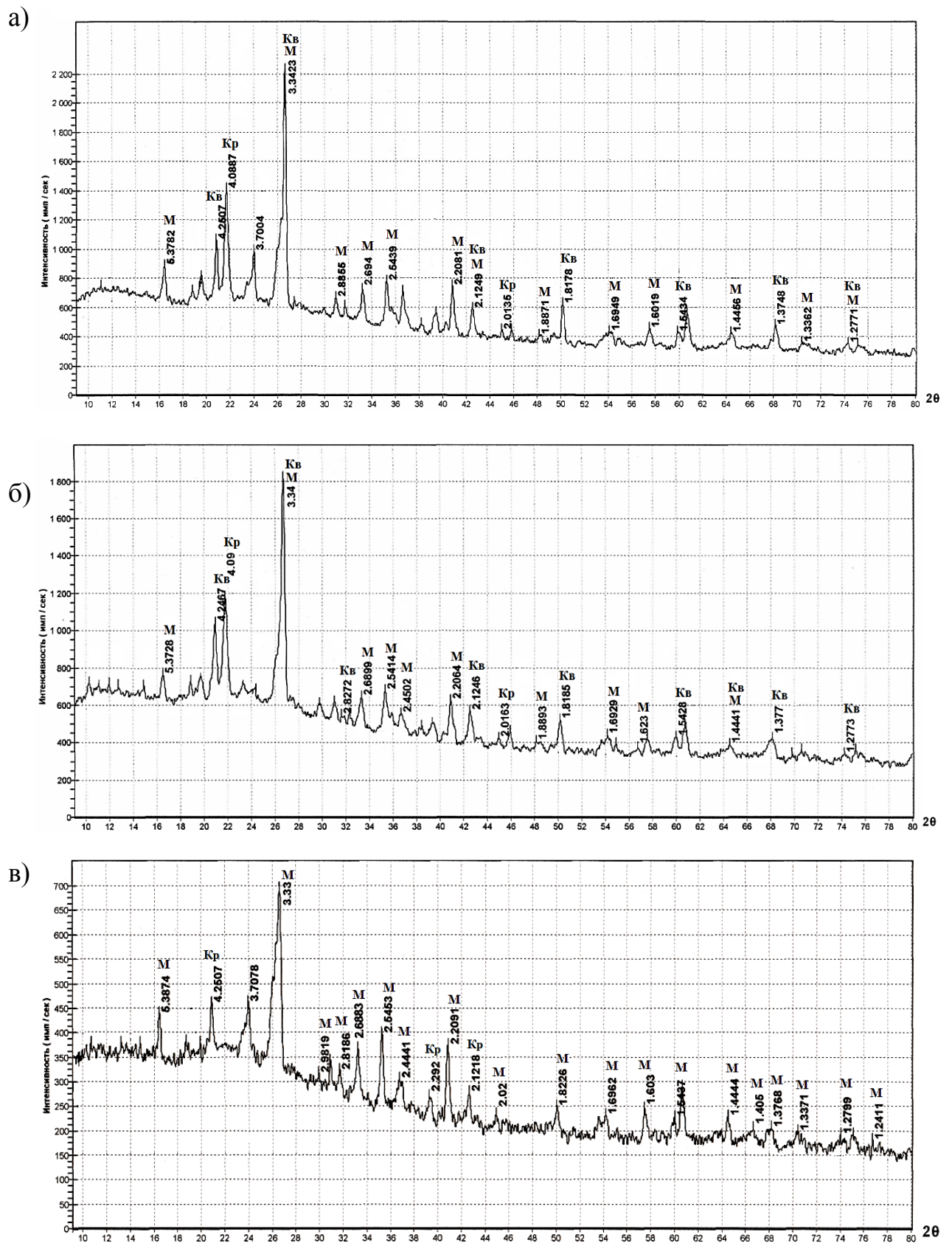


Рисунок 4.13 – Рентгенограммы шамот-силикат-натриевых композиций

(контрольный состав): а) 200 °С; б) 800 °С; в) 1200 °С

М – муллит; **Кр** – кристобалит; **Кв** – кварц

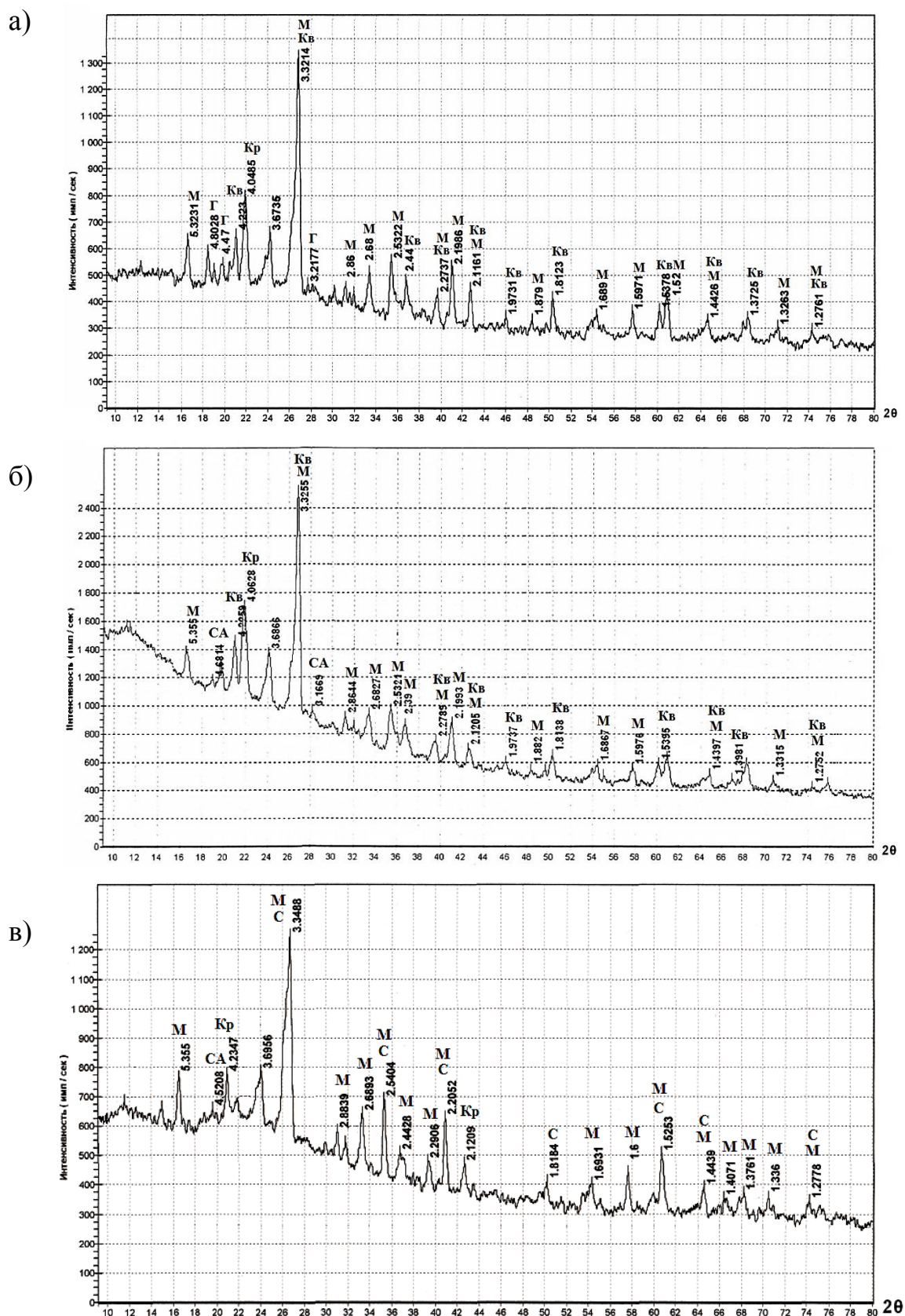


Рисунок 4.14 – Рентгенограммы шамот-силикат-натриевых композиций

с наполнителем (10 % шлама ЦТА): а) 200 °С; б) 800 °С; в) 1200 °С

М – муллит; **Кр** – кристобалит; **Г** – гидраргиллит; **С** – силлиманит;

СА – однокальцевый алюминат; **Кв** – кварц

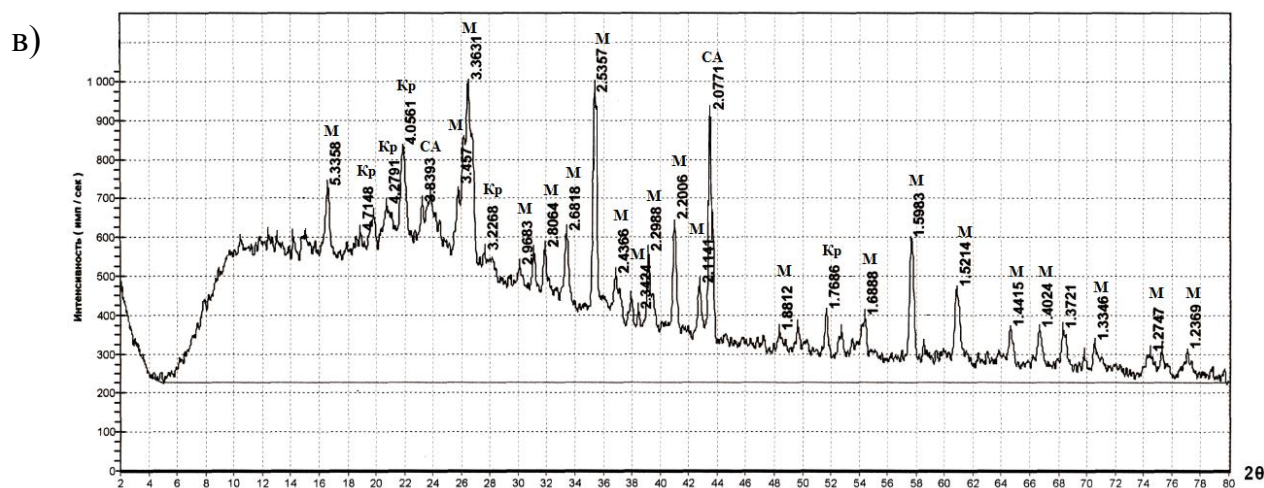
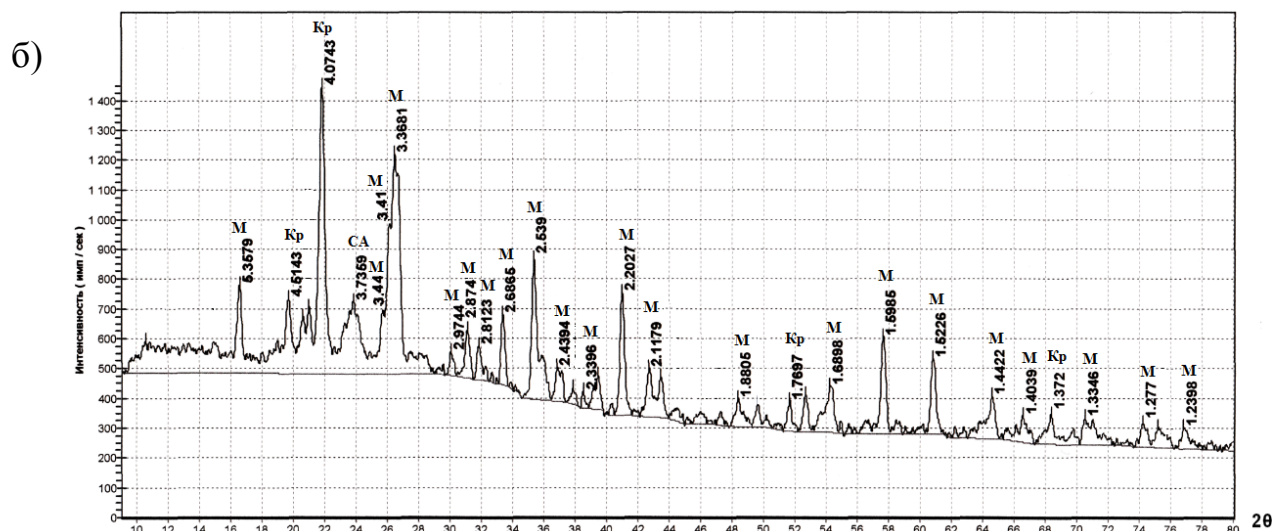
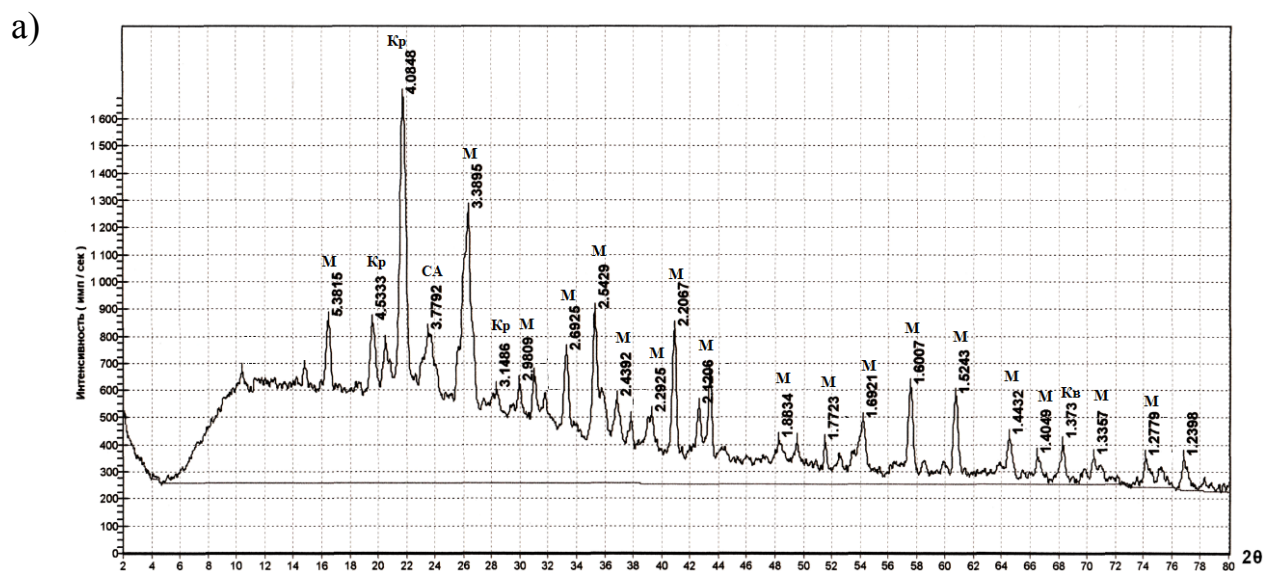
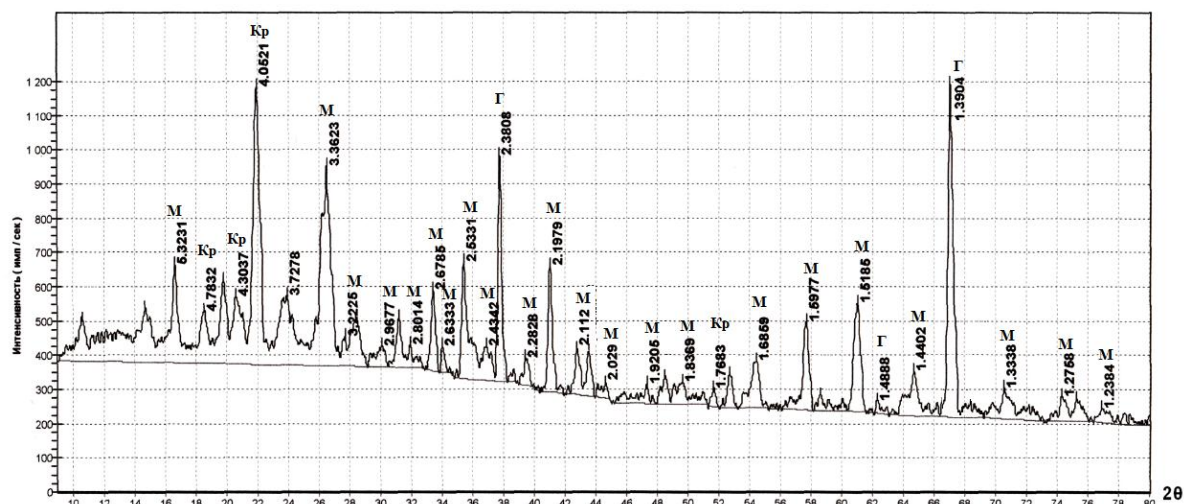


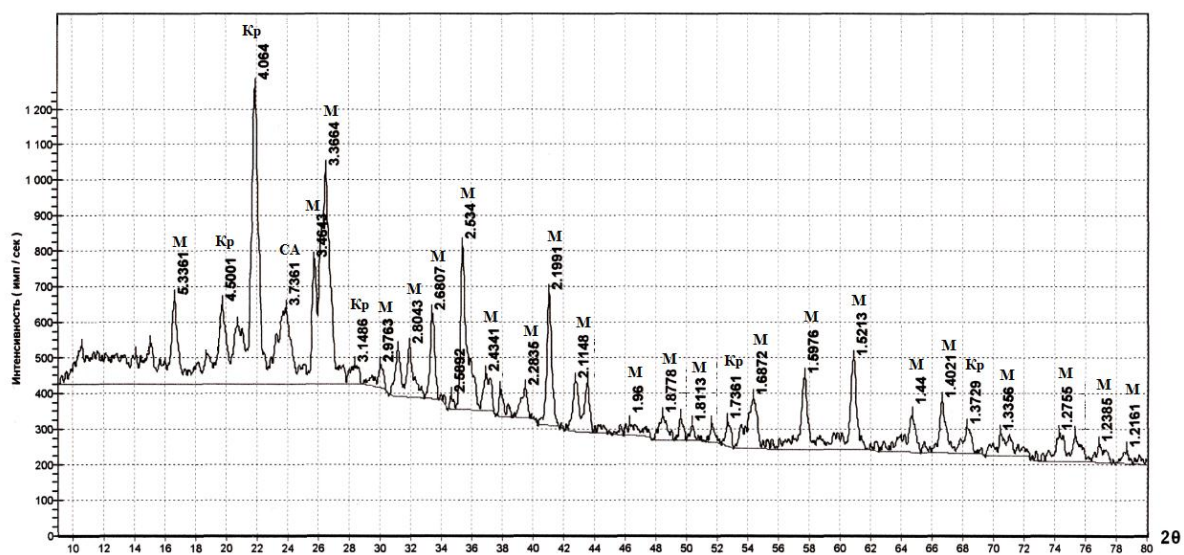
Рисунок 4.15 – Рентгенограммы муллит-силикат-натриевых композиций (контрольный состав): а) 200 °С; б) 800 °С; в) 1200 °С

М – муллит; **Кр** – кристобалит; **Кв** – кварц; **СА** – однокальциевый алюминат

a)



6)



B)

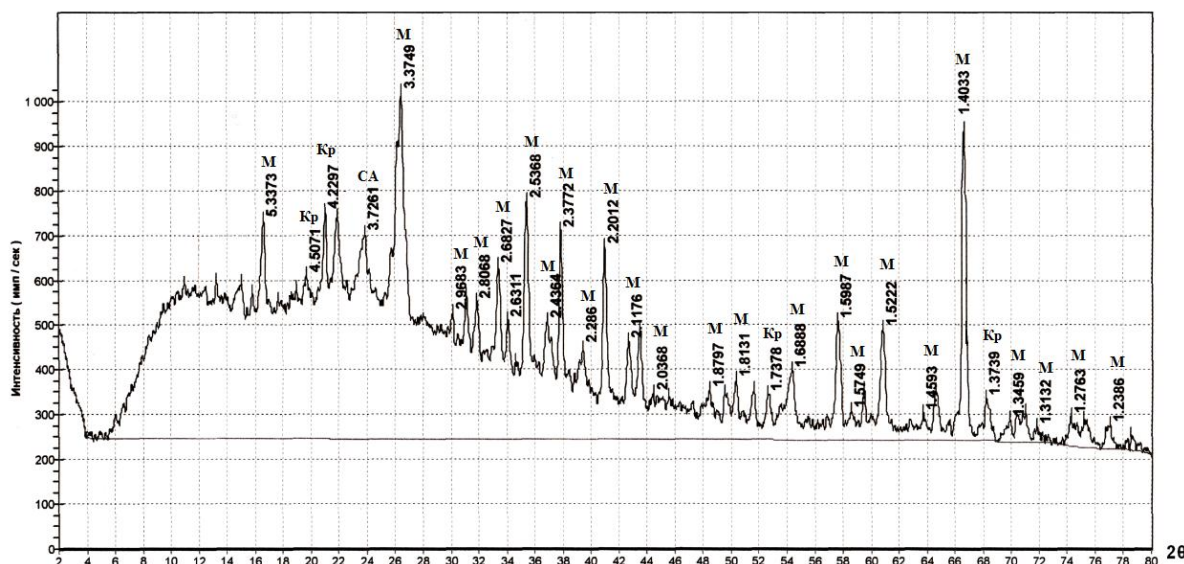


Рисунок 4.16 – Рентгенограммы муллит-силикат-натриевых композиций с наполнителем (10 % шлама ЩТА): а) 200 °С; б) 800 °С; в) 1200 °С

М – муллит; **Кр** – кристобалит; **Г** – гидраргиллит;

СА – однокальциевый алюминат

Сопоставление рентгенограмм шамот-силикат-натриевых композиций контрольного состава (рисунок 4.13) и с наполнителем (рисунок 4.14) показывают, что в образцах, нагретых до 200 °С, ярко выражены фазы трёх основных веществ: кристобаллита (Кр), кварца (Кв) и муллита (М). При этом необходимо отметить, что у образцов с 10 % наноразмерного наполнителя также были идентифицированы линии гидраргиллита (Г). Рассматривая рентгенограмму образца контрольного состава, подвергнутого термообработке при 800 °С, отмечается некоторое уменьшение интенсивности линий кварца и кристобаллита, что возможно объяснить воздействием на них оксида натрия. И, наоборот, на рентгенограмме образца с наполнителем при этой же температуре наблюдается интенсивный рост линий кварца, что характерно для начала наиболее широко распространенной схемы модификационных превращений кремнезема, перехода α -кварца в γ -тридимит при 870 °С. При увеличении температуры обжига образцов до 1200 °С на рентгенограмме образца с наполнителем значительно увеличилась интенсивность линий муллита по сравнению с рентгенограммой контрольного образца, что объясняется появлением высокоогнеупорного соединения силлиманита (Al_2SiO_5).

Аналогичное поведение муллит-силикат-натриевых композиций контрольного состава отмечается на их рентгенограммах (рисунок 4.15), а на рентгенограмме образца с наполнителем (рисунок 4.16) при 1200 °С наблюдается интенсификация кристаллических фаз муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) за счёт взаимодействия наноразмерных частиц наполнителя и кристобаллита.

Влияние добавки шлама на пластичность бетонной смеси, а также физико-механические и термические характеристики жаростойкого бетона, изучалось на следующем оптимальном составе, %: крупный заполнитель – 31,5, мелкий заполнитель – 26,3, композиционное вяжущее – 42,2. Шамотный бетон был приготовлен на основе шамот-силикат-натриевого вяжущего и шамотных крупном и мелком заполнителях, а муллитовый бетон – на основе муллит-силикат-натриевого вяжущего и муллитовых крупном и мелком заполнителях. Составы композиционных силикат-натриевых вяжущих и их свойства приведены

в таблице 4.8. В качестве исходных компонентов использовали заполнитель в виде продукта дробления шамотного и муллитного лома, композиционное вяжущее, изготовленное в результате совместного помола силикат-глыбы и шамотного (муллитового) заполнителя в соотношении 1:4 до удельной поверхности $5000 \div 3500 \text{ г/см}^2$, шлам щелочного травления алюминия с Самарского металлургического завода. Были изготовлены бездобавочные составы (№1) и с 5, 10 и 15 % наполнителя (№2, №3, №4 по таблице 4.8) от массы вяжущего, при этом водопотребность испытываемых составов оставалась неизменной, равной 0,32 – для шамотного бетона и 0,28 – для муллитового. Результаты испытаний показаны в таблице 4.9 и на рисунке 4.17.

Таблица 4.9 – Влияние шлама щелочного травления алюминия (наполнитель) на свойства жаростойкого бетона

Показатели качества	Составы бетонов			
	1	2	3	4
1. Подвижность бетонной смеси (осадка конуса), см	$\frac{2}{1,7}$	$\frac{2,7}{2,5}$	$\frac{3,8}{3,5}$	$\frac{5,2}{4,6}$
2. Жесткость бетонной смеси, с	$\frac{23}{20}$	$\frac{17}{14}$	$\frac{12}{9}$	$\frac{10}{7}$
3. Предел прочности при сжатии бетонных образцов, МПа после термообработки и нагрева:				
200	$\frac{22,7}{25,9}$	$\frac{24,8}{29,2}$	$\frac{28,9}{33,7}$	$\frac{19,7}{26,2}$
400	$\frac{24,2}{28,1}$	$\frac{26,9}{32,1}$	$\frac{30,8}{35,9}$	$\frac{21,8}{27,9}$
800	$\frac{23,8}{27,1}$	$\frac{25,9}{30,3}$	$\frac{30,1}{35,2}$	$\frac{19,9}{25,6}$
1200	$\frac{26,4}{30,7}$	$\frac{29,1}{33,8}$	$\frac{33,3}{39,1}$	$\frac{21,1}{27,3}$
1300	$\frac{22,6}{26,6}$	$\frac{25,0}{29,4}$	$\frac{29,2}{35,7}$	$\frac{17,1}{29,2}$
1400	$\frac{-}{27,8}$	$\frac{-}{31,1}$	$\frac{-}{36,9}$	$\frac{-}{29,9}$
4. Огневая усадка, % при максимальной температуре обжига	$\frac{0,28}{0,24}$	$\frac{0,31}{0,27}$	$\frac{0,34}{0,30}$	$\frac{0,38}{0,35}$
Примечание – В числителе приведены данные для шамотного бетона с шамотным заполнителем; в знаменателе – для муллитового бетона с муллитовым заполнителем				

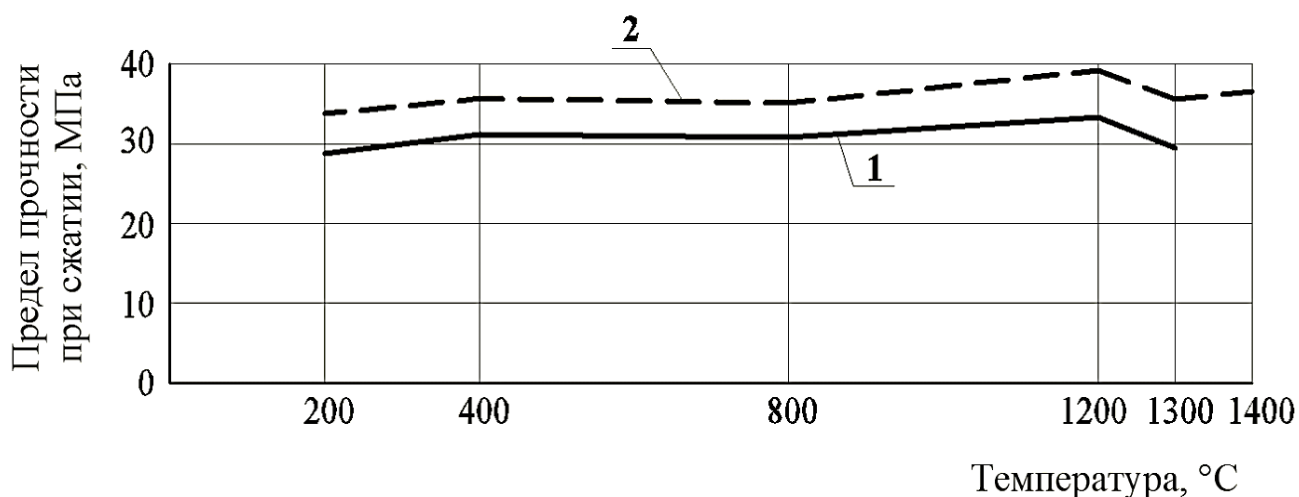


Рисунок 4.17 – Зависимость изменения прочностных показателей оптимальных составов жаростойких бетонов на смешанных силикат-натриевых вяжущих:

- 1 – шамотный бетон на смешанном шамот-силикат-натриевом вяжущем;
- 2 – муллитовый бетон на смешанном муллит-силикат-натриевом вяжущем

Экспериментально установлено, что содержание в составах 10 % наполнителя (шлам ЦТА) является оптимальным. Если расход шлама превышает 10 %, то увеличивается усадка бетонных образцов, а если расход, наоборот, становится меньше, то тогда наблюдается отсутствие пластифицирующего действия. Введение оптимального количества шлама ЦТА позволяет, согласно осадке конуса, повысить подвижность бетонной смеси с $1,7 \div 2$ до $3,5 \div 3,8$ см, при этом снижая ее жесткость с $20 \div 23$ до $9 \div 12$ с. В работе также отмечено увеличение предела прочности при сжатии испытуемых образцов при нагреве и термообработке. Присутствие в шламе ЦТА $Al(OH)_3$ способствует, начиная с $800\text{ }^{\circ}C$, образованию высокоогнеупорных соединений, а именно алюминатов кальция и при дальнейшем повышении температуры – муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Большая однородность смеси обеспечивает более полное химическое взаимодействие компонентов вяжущего, а также образование ранних процессов спекания и клинкерообразования. Все это позволяет у контрольных образцов значительно уменьшить снижение прочности, которое вызвано плавлением силиката натрия.

Испытания образцов оптимальных составов жаростойких бетонов на термическую стойкость показали, что для шамотного бетона она составила 25 водных теплосмен, а для муллитового – 30.

Повышение термостойкости у жаростойких бетонов на основе смешанных силикат-натриевых композиций, очевидно, связано с присутствием геля $\text{Al}(\text{OH})_3$, который, с одной стороны, обеспечивает компенсацию возникающих внутренних напряжений, а с другой – уплотняет структуру бетона. Эти данные подтверждаются дилатометрическими кривыми, построенными с целью нахождения коэффициента термического расширения (КТР) жаростойкого цементного камня при высоких температурах (рисунок 4.18).

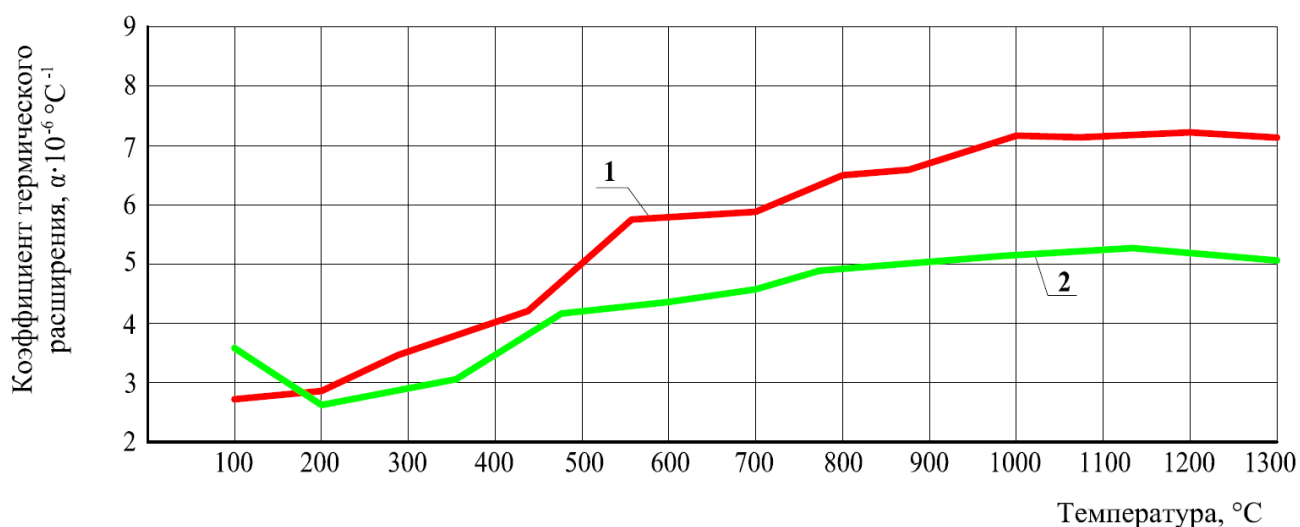


Рисунок 4.18 – Влияние наполнителя (шлам ШТА) на термическое расширение цементного камня на основе шамот-силикат-натриевого вяжущего:

1 – состав без наполнителя; 2 – состав с 10 % наполнителя

Введение наноразмерного наполнителя (шлам ШТА) позволило снизить значение термического расширения с $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ до $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ за счет улучшения процессов структурообразования. При этом необходимо отметить, что чем ниже коэффициент термического расширения, тем выше термическая стойкость исследуемых образцов, а также присутствие наполнителя в составе №2 позволяет значительно быстрее стабилизировать структуру цементного камня без заметных колебаний значений КТР.

Как показали проведенные исследования, присутствующий в составах силикат-натриевых композиций наноразмерный наполнитель выполняет полифункциональные действия. Наличие шлама щелочного травления алюминия в составе данных вяжущих снижает водотвердое отношение за счет пластификации цементного теста и положительно влияет на формирование обжиговых структур материалов на основе силикат-натриевых композиций. Высокие огнеупорность и термическая стойкость смешанных силикат-натриевых композиций позволили на их основе получить эффективные тяжелые жаростойкие бетоны на шамотном и муллитовом заполнителях. Использование шамотного и муллитового заполнителей в составах жаростойких бетонов на смешанных силикат-натриевых вяжущих позволило получить огнеупорные композиты классов В20 и В25. Термостойкость разработанных тяжелых жаростойких бетонов на смешанных силикат-натриевых вяжущих соответствовала маркам Т₁₂₀ и Т₁₃₀. Испытания бетонов на определение температуры деформации под нагрузкой показали, что классы жаростойких бетонов по температуре применения соответствуют И13 для шамотного бетона и И14 для муллитового.

Таким образом, шлам щелочного травления алюминия можно считать наполнителем полифункционального действия, который положительно отражается на основных свойствах бетонной смеси, и в том числе улучшаются физико-механические и термические свойства жаростойких бетонных. Введение шлама щелочного травления алюминия в количестве 10 % от массы жаростойкого вяжущего на основе силикат-глыбы позволяет без изменения водопотребности изготавливать более подвижные бетонные составы с лучшей удобоукладываемостью и получать жаростойкие изделия с улучшенными физико-механическими и термическими показателями.

Технологический процесс по производству жаростойких изделий на основе силикат-глыбы с наноразмерным наполнителем (шлам ЩТА) возможно осуществлять по технологической схеме, приведенной на рисунке 4.19.

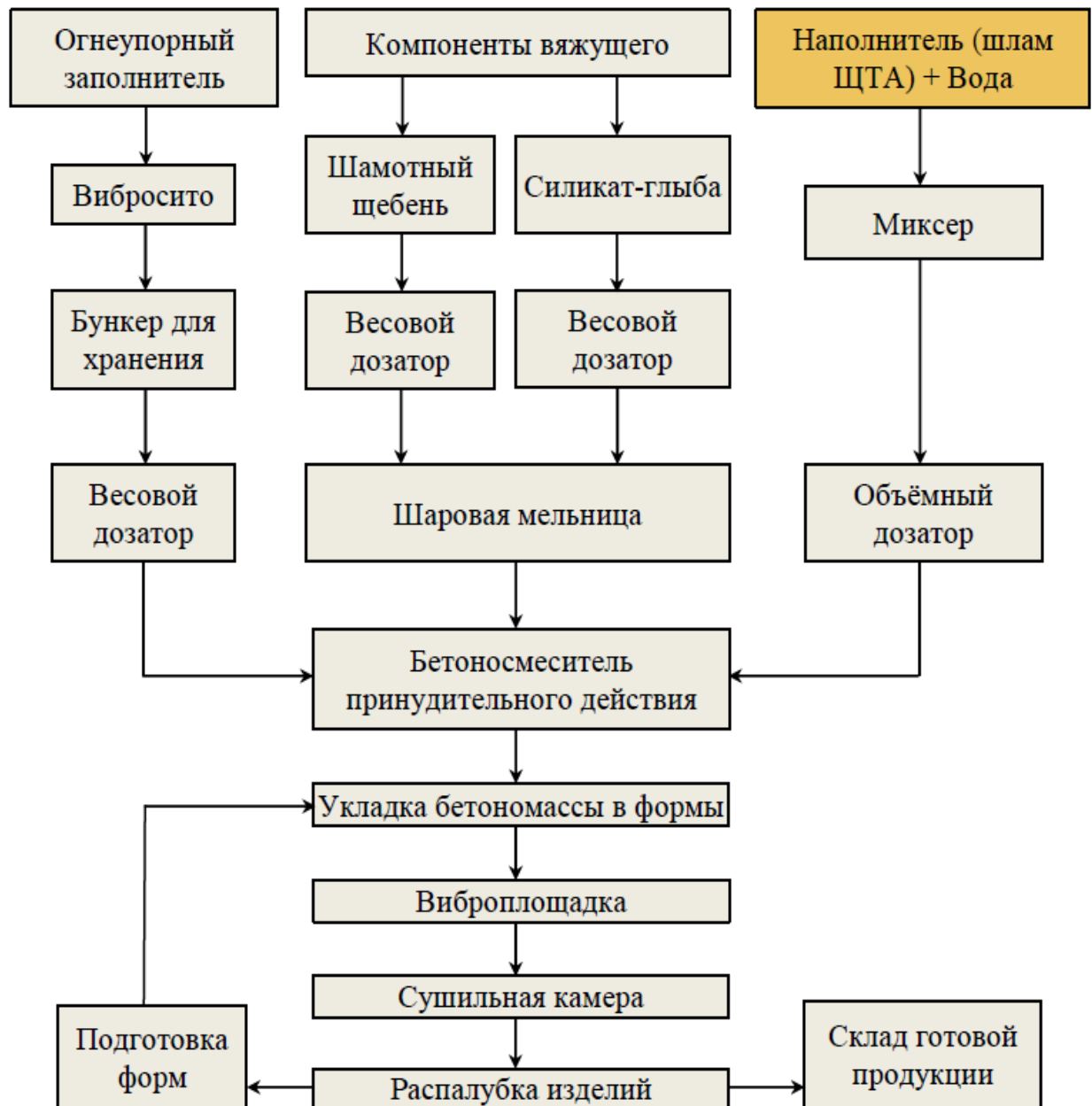


Рисунок 4.19 – Принципиальная схема производства изделий из жаростойкого бетона на смешанном шамот-силикат-натриевом вяжущем

Из рисунка 4.19 видно, что технология производства испытуемых жаростойких бетонов на смешанном шамот-силикат-натриевом вяжущем достаточно проста и состоит из следующих операций: изготовление вяжущего; подготовка наполнителя (шлам ЦТА) и заполнителя; приготовление бетонной смеси; формовка изделий; тепловая обработка изделий.

4.4 Изучение химической стойкости разработанных жаростойких бетонов на основе смешанных вяжущих

Разработанные составы жидкостекольных жаростойких бетонов предназначались для футеровок тепловых агрегатов промышленности строительных материалов и плавильных печей цветной металлургии. В этой связи была изучена химическая стойкость новых составов жидкостекольных бетонов в расплавах флюсов, применяемых в плавильных технологиях алюминиевых сплавов (криолит, карналит), металлического алюминия и окалины Fe_2O_3 , образующейся на стальных заготовках в газовых нагревательных печах кузнечного производства. Для испытания были выбраны жаростойкие бетоны на смешанных жидкостекольных вяжущих. Составы бетонов приведены в разделах 4.2 и 4.3. Краевой угол смачивания определяли по методу «лежащей капли» (см. главу 2). Результаты определения краевого угла смачивания на границе бетон-расплав и шамотный огнеупор-расплав приведены на рисунке 4.20.

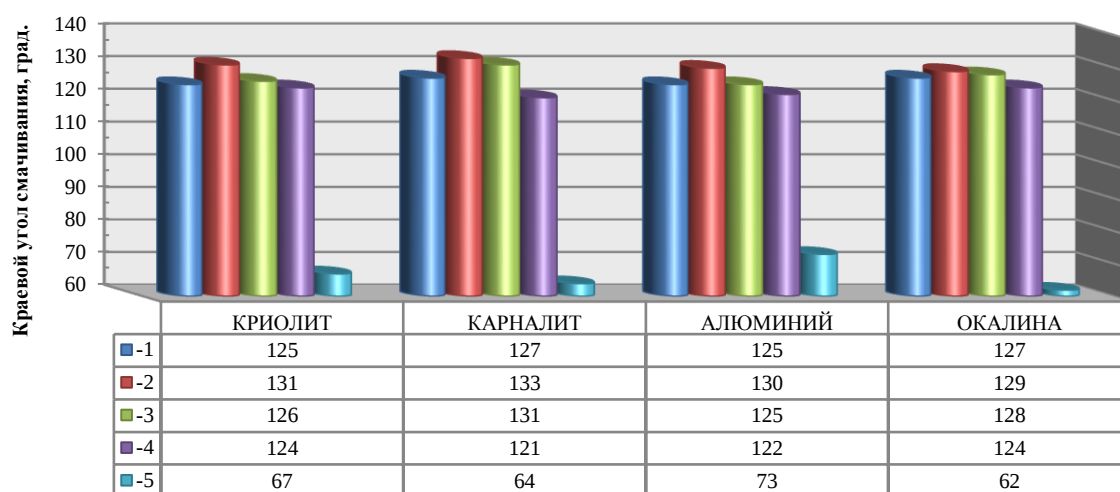


Рисунок 4.20 – Смачиваемость расплавами жидкостекольных жаростойких бетонов и шамотного огнеупора выполненных в виде подставки из:

- 1 – шамотного бетона на смешанном жидкостекольном вяжущем (отвердитель Na_2SiF_6);
- 2 – муллитового бетона на смешанном жидкостекольном вяжущем (отвердитель ГЦ);
- 3 – муллитового бетона на муллит-силикат-натриевом вяжущем;
- 4 – шамотного бетона на шамот-силикат-натриевом вяжущем;
- 5 – шамотного огнеупора типа ШБ

Химические формулы солей флюсов криолиты и карналиты записываются как Na_3AlF_6 и $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Химическая стойкость разработанных жидкостекольных бетонов оценивалась по значениям краевого угла смачивания. Как видно из рисунка 4.20, разработанные жидкостекольные бетоны обладают высокой химической стойкостью по отношению к расплавам флюсов и алюминия. Поскольку краевой угол смачивания $\theta > 90^\circ$ на подложке из бетона, то данные материалы считаются несмачиваемыми расплавами. По сравнению с шамотным огнеупором, который разъедает расплавы флюсов и алюминия, бетоны на смешанных жаростойких вяжущих с применением жидкого стекла и силикат-глыбы практически не смачиваются расплавами. Проведенные эксперименты подтверждают положение о том, что жидкостекольные жаростойкие материалы обладают более высокой химической стойкостью по сравнению с силикатными [139].

4.5 Выводы

1. Применение шлама ЩТА в составах смешанных жаростойких вяжущих на основе жидкого стекла с применением в качестве отвердителя кремнефтористого натрия и глиноземистого цемента позволило снизить их жидкостно-твердое отношение (Ж/Т), что привело к повышению в 1,4 раза предела прочности при сжатии. С целью оптимизации составов данных жаростойких композиций проведено математическое планирование эксперимента, в результате чего получена двухфакторная квадратичная модель прочности при сжатии с расходом шлама 10 % при Ж/Т=0,44.

2. Жаростойкие бетоны на смешанных жидкостекольных жаростойких связующих, как тяжелые, так и легкие, обладают высокими физико-механическими и термическими свойствами. Температура применения тяжелых жаростойких бетонов на смешанном жидкостекольном вяжущем составляет: 1350 °С – на шамотном заполнителе; 1450 °С – на муллитовом заполнителе; а легких – 1050-1100 °С. Термостойкость тяжелых жаростойких бетонов соответствует маркам Т₁20 и Т₁30.

3. Предложены жаростойкие композиции на основе диспергированной силикат-глыбы, включающие нанотехногенное сырьё в виде шлама ЩТА, что позволило повысить в 1,5 раза прочность при сжатии у композиций с добавкой 10 % наполнителя за счёт интенсификации фаз муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) и появления силлиманита.

4. Установлено, что при увеличении расхода шлама ЩТА до 15 % повышается усадка бетонных образцов, а при введении шлама в количестве 5 % не происходит должного пластифицирующего эффекта. Возможность регулирования реотехнологических свойств бетонной смеси позволила получить на основе смешанных силикат-натриевых вяжущих огнеупорные композиты классов В25 и В30.

5. Физико-механические и огневые характеристики усадки жаростойких жидкостекольных бетонов показывают целесообразность их применения в футеровочных тепловых агрегатах взамен штучных огнеупоров.

6. Изучение устойчивости разработанных жаростойких тяжелых бетонов к действию агрессивных сред (расплавы алюминия, окалина, расплавы солей натрия и калия) показало, что разработанные материалы превосходят штучные огнеупоры в контакте с данными средами.

5 ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ СМЕШАННЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ И ИХ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Опытно-производственная проверка смешанных жаростойких бетонов проходила на Бузулукском кирпичном заводе.

Футеровка вагонеток туннельных печей на Бузулукском кирпичном заводе выполняется из шамотного кирпича на глиняном растворе (рисунок 5.1). Наличие большого количества швов и низкая прочность кладочного раствора, а также попеременное охлаждение и нагревание футеровки быстро выводит вагонетку из строя. Стойкость футеровки до текущего или среднего ремонта составляет 25-30 циклов (≈ 3 месяца работы).



Рисунок 5.1 – Футеровка вагонетки из шамотного кирпича на глиняном растворе

С целью удлинения сроков службы футеровок вагонеток туннельных печей автором выполнены производственные испытания по замене штучных огнеупоров жаростойкими бетонами. Для этого на основе глинозёмистого цемента с добавкой

техногенного отхода был получен жаростойкий бетон на основе смешанного гидравлического вяжущего ГЦ-40 и произведена футеровка печных вагонеток (рисунок 5.2). Применение этой композиции на Бузулукском кирпичном заводе в футеровке вагонетки туннельной печи позволило значительно увеличить срок её эксплуатации.



Рисунок 5.2 – Сборно-монолитная футеровка печной вагонетки

Выбор жаростойкого бетона на основе смешанного гидравлического вяжущего ГЦ-40 для футеровки печной вагонетки был обусловлен высокими термическими и прочностными свойствами, а также технико-экономическими показателями исходных материалов, в том числе, техногенных отходов, которые являются недефицитным и практически бесплатным сырьем.

После всех выполненных работ по футеровке платформы вагонетка была запущена в эксплуатацию. Новый межремонтный пробег футеровки вагонетки составил 230 циклов. Полученные предварительные результаты в промышленных условиях стали основанием для перевода всего объёма вагонеток Бузулукского кирпичного завода с футеровки штучными огнеупорами на сборно-монолитную бетонную футеровку.

5.1 Опытнo-промышленные испытания тяжелого жаростойкого бетона на смешанных вяжущих на основе глиноземистого цемента в футеровке вагонеток туннельных печей

Жаростойкие бетоны с добавлением наполнителя в виде техногенных отходов, как легкие, так и тяжелые, были испытаны в футеровке вагонетки туннельной печи для обжига керамических изделий на Бузулукском кирпичном заводе.

Футеровку вагонетки со сплошным подом осуществляли снизу вверх, вертикально от нижней зоны футеровки вагонетки к верхней рабочей (рисунок 5.3). На основание металлического каркаса вагонетки укладывали муллитокремнеземистый войлок МКРВХ-250 (с хромом) толщиной 20 мм, который выполнял роль дополнительной теплоизоляции металлической платформы, а также данный слой косвенно препятствовал адгезии монолитной части футеровки с металлическим основанием, что положительно скажется при промежуточном ремонте футеровки.

Периферийная и верхняя (рабочая) часть футеровки изготавливалась из сборных бетонных плит, которые выполнялись из жаростойкой бетонной массы следующего состава:

- глиноземистый цемент ГЦ 40 – 360 кг/м³;
- шлам щелочного травления алюминия (в сух. сост.) – 40 кг/м³;
- шамотный щебень (фракция 5÷20мм) – 750 кг/м³;
- шамотный песок – 650 кг/м³;
- вода – 300 л/м³.

Состав тяжелого жаростойкого бетона разрабатывался на основе состава жаростойкого бетона №13, который был взят из «Руководства по возведению тепловых агрегатов из жаростойкого бетона». С целью экономии дорогостоящего глиноземистого цемента 10 % вяжущего заменяется наполнителем (шламом щелочного травления алюминия), образующимся на Самарском металлургическом заводе в виде высокоглиноземистого отхода.

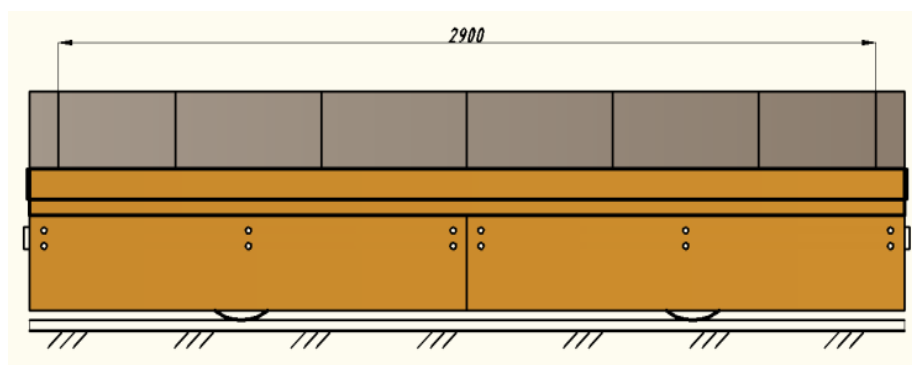
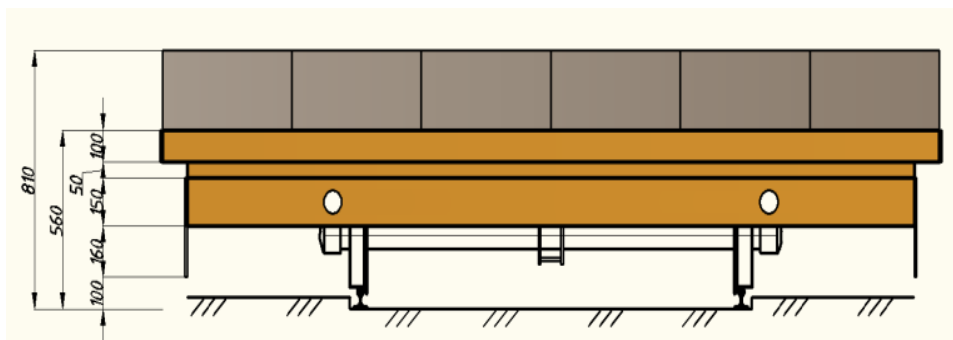
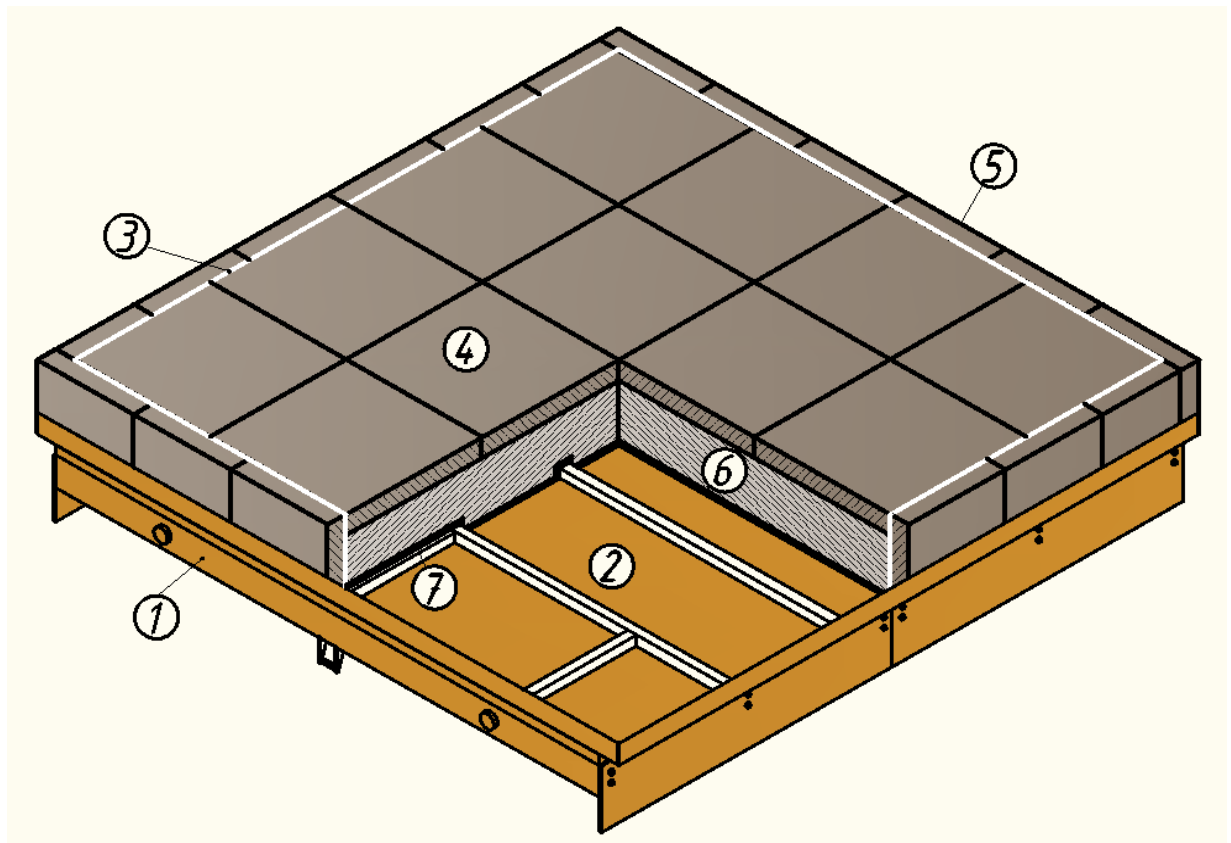


Рисунок 5.3 – Конструкция футеровки туннельной вагонетки:

- 1 – туннельная вагонетка (3,1×3,1 м); 2 – основание вагонетки;
 3 – муллитокремнеземистая каолиновая вата; 4 – сборные бетонные плиты
 верхнего слоя футеровки; 5 – бортовые бетонные блоки; 6 – монолитная часть
 футеровки (нижний слой); 7 – муллитокремнеземистый войлок

Жаростойкие бетон и раствор на основе смешанного гидравлического вяжущего ГЦ-40 приготавливались за $10\div 12$ минут до начала применения с использованием гравитационного бетоносмесителя СБ-100. Загрузка необходимых компонентов осуществлялась в следующей последовательности: сначала заливалось $20\div 25$ % воды от всего объема требуемого замеса, затем постепенно загружались цемент и заполнитель, не прерывая при этом подачу воды до необходимой нормы. Перемешивание смеси производилось до получения однородной массы. После чего смесь укладывалась в ячейки формы и уплотнялась с использованием глубинного вибратора ИВ-116. Формы под сборные плиты были изготовлены дерево-стальными, с размерами ячеек для периферийных плит $510\times 350\times 100$ мм, а для плит рабочей части ячейки формы имели размеры $720\times 720\times 100$ мм. Схватывание жаростойкой смеси наступало через $1,3\div 1,5$ часа, в дальнейшем для нормального твердения смеси соблюдались следующие условия: положительная температура $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ и относительная влажность не менее 90 %.

После набора необходимой прочности плиты извлекались из формы и по периметру каркаса вдоль бортиков вагонетки укладывались периферийные (бортовые) плиты 3 (рисунок 5.3) и в местах соприкосновения периферийной части футеровки с её срединной частью устраивались вертикальные температурные швы толщиной $10\div 15$ мм, а плиты рабочей части 4 (рисунок 5.3) образовывали верхнюю зону футеровки. Толщина рабочего слоя футеровки была выбрана, исходя из следующей задачи – достичь наименьших концентраций термических напряжений в бетоне, что возможно лишь при условии наименьшей толщины верхнего слоя. Кроме воздействия высокой температуры рабочий слой футеровки испытывает и механические нагрузки от садки продукции. Отсюда следует, что плиты верхнего слоя должны быть не только огнеупорными, но и достаточно прочными. Укладка сборных жаростойких блоков осуществлялась в строгом соответствии с рабочим проектом. При кладке блоков на жаростойкий раствор должны соблюдаться требования к толщине швов: горизонтальные – (3 ± 1) мм, а вертикальные – $5\div 6$ мм.

5.2 Опытные-промышленные испытания легкого жаростойкого бетона на смешанных вяжущих на основе глиноземистого цемента в футеровке вагонеток туннельных печей

В целях снижения теплоёмкости футеровки срединная часть нижней части футеровки делалась монолитной (рисунок 5.4) и заливалась жаростойкой массой с легкими заполнителями (далее: керамзитоввермикулитобетон). Для получения керамзитоввермикулитобетона был использован следующий состав массы:

- глиноземистый цемент ГЦ 40 – 360 кг/м^3 ;
- шлам щелочного травления алюминия (в сух. сост.) – 40 кг/м^3 ;
- керамзитовый гравий М 350 фр. 5–10 мм – 131 кг/м^3 ;
- керамзитовый гравий М 350, фр. 10–20 мм – 121 кг/м^3 ;
- вермикулит М 125 – 100 кг/м^3 ;
- вода – 300 л/м^3 .

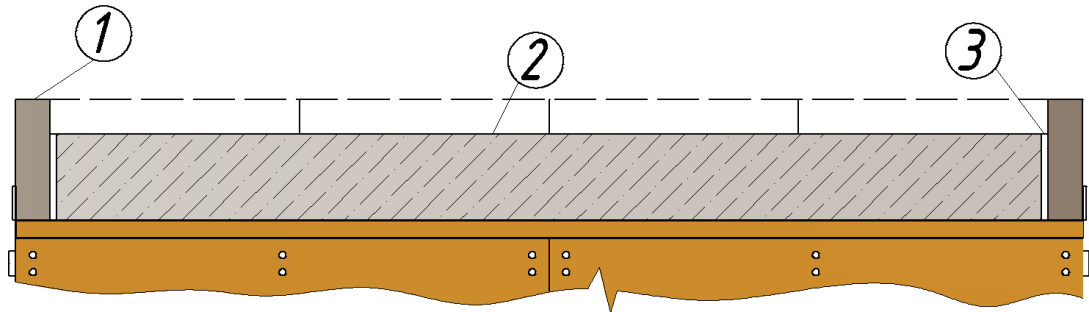


Рисунок 5.4 – Конструкция футеровки вагонетки в разрезе:

1 – периферийные (бортовые) бетонные блоки; 2 – монолитная часть футеровки (керамзитоввермикулитобетон); 3 – муллитокремнеземистая каолиновая вата

Состав легкого жаростойкого бетона разрабатывался на основе состава жаростойкого бетона №34, который был взят из «Руководства по возведению тепловых агрегатов из жаростойкого бетона».

Нижний слой футеровки является «нерабочим», т.к. в зоне обжига туннельной печи данный слой полностью находится под защитой верхнего слоя и выполняет роль теплоизолятора, то есть защищает металлические поверхности

вагонетки от перегрева. После того как нижняя зона футеровки затвердевала, на неё наносили смешанный жаростойкий раствор, на который укладывали жаростойкие бетонные плиты толщиной 100 мм. Состав смешанного жаростойкого раствора аналогичен составу тяжелого жаростойкого бетона, из которого выполняются периферийные блоки и верхняя часть футеровки, со следующими особенностями: расход вяжущего увеличивали на 20 % по весу, а крупный заполнитель заменяли мелким.

Образующийся вертикальный шов между сборными блоками и монолитной частью футеровки заполнялся муллитокремнеземистой каолиновой ватой, которая препятствовала их сцеплению. Всё это делает в дальнейшем удобным демонтаж поврежденных периферийных сборных блоков для их ремонта или полной замены.

После 12 месяцев работы рабочий слой в виде огнеупорных плит был подвергнут демонтажу и тщательному осмотру. Визуальный осмотр показал отсутствие видимых дефектов, что соответствует хорошей степени сохранности, обнаружены лишь незначительные механические повреждения, полученные в период садки и съёма продукции с пода вагонетки. Результат неразрушающего контроля качества показал, что предел прочности при сжатии тяжелого жаростойкого бетона составил $R_{сж.} = 21,6$ МПа, а предел прочности при сжатии керамзитоввермикулитобетона $R_{сж.} = 3,27$ МПа. Испытания проводились в период 2015 года. Разработанные составы жаростойких бетонов на смешанном глиноземистом цементе значительно увеличили срок службы (долговечность) испытываемых футеровок до капитального ремонта более чем в четыре раза по сравнению с конструкциями футеровок, изготовленных из штучных огнеупоров, который составил 230 циклов. Полученные предварительные результаты в промышленных условиях стали основанием для перевода всего объёма вагонеток Бузулукского кирпичного завода с футеровки штучными огнеупорами на сборно-монолитную бетонную футеровку.

Футеровка печных вагонеток, как известно, работает в наиболее жестких условиях, что, естественно, определяет крайне высокие требования как к

конструктиву самой футеровки, так и к футеровочным материалам. Также немаловажными показателями являются технологичность монтажа и ремонта футеровки, а также ее стоимость.

5.3 Технико-экономическая эффективность применения жаростойких бетонов на смешанном гидравлическом вяжущем

Расчет технико-экономической эффективности произведен применительно к конкретному объекту, т. е. к Бузулукскому кирпичному заводу, где работа была внедрена. Шлам щелочного травления алюминия, вводимый в состав тяжелого и легкого бетонов, позволяет снизить расход дорогостоящего глиноземистого цемента и получить цементный камень с повышенными прочностными характеристиками. Применение жаростойких бетонов на основе смешанного глиноземистого вяжущего в качестве нового футеровочного материала вместо штучных огнеупорных материалов в вагонетках туннельных печей на Бузулукском кирпичном заводе позволило за счет увеличения срока службы футеровки снизить трудозатраты, сократить сроки ремонта, обеспечить экономию денежных средств.

Расчетная экономическая эффективность определена в соответствии со строительными нормами [151]. Незначительная величина капитальных вложений в основные фонды при изготовлении футеровок позволяет исключить их из расчета. Использовали сметную программу «ГРАНД-Смета» для расчета трудозатрат, в качестве их расчетного обоснования рассматривался сборник №45 «Промышленные печи и трубы», который показал, что трудовые затраты при футеровке вагонеток штучными огнеупорными материалами или сборно-монолитными жаростойкими композициями практически одинаковые, поэтому они так же, как и капитальные вложения, исключены из экономического расчета. Исходя из выше перечисленного, готовая формула будет учитывать только прямые затраты на исходные материалы, сырьё и полуфабрикаты в текущих ценах (IV кв. 2014 г.) и примет следующий вид:

$$\Xi = n \cdot (C_1 - C_2), \quad (5.1)$$

где n – количество вагонеток туннельных печей, шт.;

C_1 – себестоимость единицы продукции, руб. (футеровка из штучных огнеупорных материалов);

C_2 – себестоимость единицы продукции, руб. (футеровка сборно-монолитная).

Технико-экономическая эффективность подсчитывалась путём сопоставления двух вариантов футеровки вагонетки туннельной печи:

I вариант – устройство футеровки из штучных огнеупорных материалов.

II вариант – устройство сборно-монолитной футеровки.

Результаты сравнения двух вариантов приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Технико-экономическая эффективность двух вариантов футеровки вагонетки туннельной печи

Обоснование	Наименование материала	Объём материала	Прямые затраты, руб.	
			на единицу	на весь объём
1	2	3	4	5
I вариант				
Прайс-лист ООО «Омис»	Кирпич шамотный ШБ-8 (ГОСТ 390-96; ГОСТ 8691-73), шт.	662	36	23832
Прайс-лист ООО «Омис»	Кирпич шамотный легковесный ШЛ-1.0 №8 (ГОСТ 5040-96; ГОСТ 8691-73), шт.	518	67	34706
Прайс-лист ООО «Омис»	Мертель шамотный МШ-39 (ГОСТ 6137-97), т	1,18	17700	20886
	Всего « C_1 »:			79424
II вариант				
Состав тяжелого жаростойкого бетона ($V_{м.б.}=1,26 м^3$)				
Прайс-лист ОАО «Пашийский металлургическо-цементный завод»	Глиноземистый цемент ГЦ-40 (ГОСТ 969-91), т	0,454	16500	7491
По договору с ЗАО «Алкоа СМЗ»	Шлам щелочного травления алюминия (в сух. сост.), т	0,051	-	378

Продолжение таблицы 5.1

Огнеупорный лом Бузулукского кирпичного завода	Шамотный щебень (ГОСТ 23037-99) (фракция 5÷20 мм), т	0,94	-	-
Огнеупорный лом Бузулукского кирпичного завода	Шамотный песок (ГОСТ 23037-99), м ³	0,82	-	-
	Итого C_2' :			7869
<i>Состав легкого жаростойкого бетона ($V_{л.б.}=2,1\text{ м}^3$)</i>				
Прайс-лист ОАО «Пашийский металлургическо-цементный завод»	Глиноземистый цемент ГЦ-40 (ГОСТ 969-91), т	0,756	16500	12474
По договору с ЗАО «Алкоа СМЗ»	Шлам щелочного травления алюминия (в сух. сост.), т	0,084	-	622
Прайс-лист ОАО «Керамзит»	Керамзитовый гравий (ГОСТ 32496-2013) М350 фр. 5-10 мм, т	0,275	1350	1060
Прайс-лист ОАО «Керамзит»	Керамзитовый гравий (ГОСТ 32496-2013) М350, фр. 10-20, м ³	0,254	1500	1088
Прайс-лист ООО «Омис»	Вермикулит (ГОСТ 12865-67) М125, кг	210	30	6300
	Итого C_2'' :			21544
<i>Теплоизоляционные материалы</i>				
Прайс-лист ООО «Омис»	Муллитокремнеземистый войлок (с хромом) (ГОСТ 23619-79) МКРВХ-250, кг	22,5	90	2025
Прайс-лист ООО «Омис»	Муллитокремнеземистая каолиновая вата (ГОСТ 23619-79) МКРР-130, кг	10	90	900
	Итого C_2''' :			2925
	Всего « C_2 »:			32338

Из таблицы 5.1 видны результаты прямых затрат футеровки одной вагонетки туннельных печей в двух вариантах. Исходя из итогов, полные затраты на исходные материалы по I варианту составили $C_1 = 79424$ руб., а по II варианту $C_2 = C_2' + C_2'' + C_2''' = 7869 + 21544 + 2925 = 32338$ руб. Анализ сравниваемых вариантов показывает, что наиболее экономически выгодным является II вариант, так как экономия денежных средств, то есть экономический эффект от футеровки одной вагонетки составляет $\mathcal{E}_{(1)} = C_1 - C_2 = 79424 - 32338 = 47086$ руб.

Экономический эффект от увеличения сроков службы футеровки $\mathcal{E}_{y.c.c.}$, руб, определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_{c.c.} = C_1 \cdot n \cdot \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - C_2 \cdot n, \quad (5.2)$$

где T_1 – срок службы футеровки из штучных материалов, мес.;

T_2 – срок службы сборно-монолитной футеровки, мес.

Тогда экономический эффект на одну вагонетку определяем по формуле:

$$\mathcal{E}_{c.c.(1)} = 79424 \cdot 1 \cdot \left(\frac{12}{3} \right) - 32338 \cdot 1 = 317696 - 32338 = 285358 \text{ руб.}$$

В процессе внедрения было изготовлено 2,1 м³ легкого жаростойкого керамзитобетона, выполняющего роль теплоизоляционного слоя вагонеток, и 1,36 м³ тяжелого шамотного бетона, работающего в верхнем слое вагонеток.

5.4 Выводы

1. В результате опытно-производственной проверки жаростойких бетонов и растворов на основе смешанного глиноземистого вяжущего была доказана возможность применения в их составах техногенного сырья, в том числе, и отходов, образующихся непосредственно на Бузулукском кирпичном заводе.

2. Разработанные составы жаростойких бетонов и растворов на глиноземистом цементе обладают повышенными физико-механическими и эксплуатационными показателями, что позволило эффективно применить их в сборно-монолитных футеровках печных туннельных вагонеток.

3. Исходя из расчета технико-экономических показателей, годовой экономический эффект от внедрения результатов производственных испытаний разработанных составов жаростойких бетонов составил 285358 руб./год.

4. По итогам производственных испытаний была разработана временная технологическая инструкция по выполнению футеровки вагонеток туннельных печей с применением жаростойкого бетона на основе глиноземистого цемента с добавкой шлама ЩТА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. На основе теоретических и экспериментальных исследований доказана возможность получения смешанных жаростойких вяжущих на основе гидравлических цементов (портландцемент и глиноземистый цемент) и с применением жидкого стекла и диспергированной силикат-глыбы путем введения нанотехногенного сырья в виде шлама щелочного травления алюминия в качестве наполнителя полифункционального действия.

2. Установлено, что цементный камень на основе портландцемента с тонкомолотой огнеупорной добавкой и наноразмерным наполнителем характеризуется повышенной прочностью. При этом наибольший предел прочности при сжатии наблюдается при содержании 10 % наполнителя. Упрочнение жаростойкого цементного камня в 1,5 раза обусловлено физико-химическими превращениями, что подтверждено результатами петрографических исследований и РФА, на стадии НВТ и сушки за счет усиленной кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, упрочняющей гелеобразную часть цементного камня и уплотнения структуры вследствие снижения на 18 % В/Ц. После обжига в зоне критических температур ($800\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$) остаточная прочность жаростойких композиций повышается с 42 % до 55 % в результате образования высокотемпературных соединений $n\text{CaO}\cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$; $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2$; $n\text{CaO}\cdot m\text{Cr}_2\text{O}_3$. При термообработке $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и выше в цементирующей массе наблюдаются минеральные новообразования муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) и силлиманита (Al_2SiO_5).

3. Добавление наноразмерного наполнителя в составы жаростойких композиций на основе глиноземистого цемента ГЦ-40 приводит к уменьшению в два раза объема порового пространства в результате снижения водоцементного фактора с 28 % до 23,3 %, а с помощью комплекса физико-химических методов анализа было выявлено, что повышенное содержание гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ способствует упрочнению гелекристаллического каркаса образцов на стадии НВТ за счет замедления процессов кристаллизации гексагональных гидроалюминатов

CAH_{10} , C_4AH_{14} . С повышением температуры до 1400°C на рентгенограммах жаростойких образцов отмечается интенсификация образования тугоплавких соединений CA и CA_2 . Помимо выше перечисленных соединений были идентифицированы пики муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), что объясняется присутствием в наполнителе активных компонентов глиноземистого и кремнеземистого состава.

4. Показано, что разработанные жаростойкие тяжелые и легкие бетоны классов И11÷И14 по ГОСТ 20910-90 на основе оптимальных композиций вяжущих гидравлического твердения повысили свои прочностные показатели после НВТ и сушки соответственно до 40 МПа и 3,25 МПа, а остаточная прочность после обжига при 800°C составила 48÷50 %. Для всех составов бетона характерно равномерное увеличение усадки с ростом температуры нагрева, которая не превышает 0,4 % для тяжелых бетонов и 0,7 % для легких. Повышение термостойкости у легких бетонов до 15 воздушных теплосмен, а у тяжелых до 30 водных теплосмен позволило расширить область их применения с температурой эксплуатации от 1100°C до 1450°C .

5. Разработаны составы жаростойких растворов различного назначения, эффективно работающие в условиях высоких температур (температура до 1400°C):

- жаростойкие кладочные растворы на основе смешанных гидравлических вяжущих характеризуются следующими свойствами: средняя плотность смеси – $1915 \div 1925 \text{ кг/м}^3$; прочность при сжатии при максимальной температуре обжига – $22,8 \div 26,7 \text{ МПа}$; адгезия (прочность сцепления в зоне критических температур) – $1,39 \div 1,84 \text{ МПа}$; термостойкость – до 22 циклов;

- жаростойкие теплоизоляционные растворы на основе смешанных гидравлических жаростойких вяжущих характеризуются следующими свойствами: средняя плотность – 1215 кг/м^3 ; прочность при сжатии при максимальной температуре обжига – $2,6 \text{ МПа}$; адгезия (прочность сцепления в зоне критических температур) – $0,76 \text{ МПа}$; термостойкость – 16 воздушных теплосмен.

6. Применение шлама ЩТА в составах смешанных жаростойких вяжущих на основе жидкого стекла с применением в качестве отвердителя кремнефтористого натрия и глиноземистого цемента позволило снизить их жидкостно-твердое отношение (Ж/Т), что привело к повышению в 1,4 раза предела прочности при сжатии. С целью оптимизации составов данных жаростойких композиций проведено математическое планирование эксперимента, в результате чего получена двухфакторная квадратичная модель прочности при сжатии с расходом шлама 10 % при Ж/Т=0,44. Жаростойкие композиции на жидком стекле имеют следующие термические показатели:

- композиции, где в качестве отвердителя использовался традиционный кремнефтористый натрий: огнеупорность – 1560 °С; термостойкость – 25 циклов;
- композиции, где в качестве отвердителя использовался глиноземистый цемент ГЦ-40: огнеупорность – 1610 °С; термостойкость – 30 циклов.

7. Установлено, что применение шамотного и муллитового заполнителей в составах бетонов в композиции со смешанными связующими на основе жидкого стекла позволило получить тяжелые жаростойкие бетоны с классами по прочности В25 и В30. Термостойкость шамотных жаростойких бетонов соответствует марки Т₁20, а муллитовых – Т₁30 по ГОСТ 20910-90.

8. Предложены жаростойкие композиции на основе диспергированной силикат-глыбы, включающие нанотехногенное сырье в виде шлама ЩТА в качестве наполнителя в количестве от 5 % до 15 %, что позволило снизить на 14 % водосодержание и количество плавня. Это позволило повысить в 1,5 раза прочность при сжатии у композиций с добавкой 10 % наполнителя. Максимальное значение предела прочности при сжатии у смешанных жаростойких силикат-натриевых композиций наблюдается при температуре 1200 °С и равно 49,7 МПа, что объясняется интенсификацией фаз муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) и появлением силлиманита.

9. Установлено, что содержание шлама ЩТА в количестве 10 % в смешанных жаростойких силикат-натриевых композициях позволяет повысить подвижность бетонной смеси с $1,7 \div 2$ до $3,5 \div 3,8$ см, при этом снижая ее жесткость

с 20÷23 до 9÷12 с. Одновременно отмечено, что при увеличении расхода шлама ЩТА до 15 % повышается усадка бетонных образцов, а при введении шлама в количестве 5 % не происходит должного пластифицирующего эффекта. Возможность регулирования реотехнологических свойств бетонной смеси позволила получить на основе смешанных силикат-натриевых вяжущих огнеупорные композиты классов В25 и В30, термостойкость которых соответствовала маркам Т₁20 и Т₁30.

10. Опытно-промышленные испытания и внедрение разработанных составов жаростойких бетонов установили возможность снижения себестоимости блоков и изделий, необходимых для футеровки вагонеток туннельных печей на Бузулукском кирпичном заводе (Оренбургская область) и увеличения межремонтного пробега кирпичных вагонеток. Экономический эффект от внедрения составил 285358 руб./год (Приложение Б).

Рекомендации. Результаты исследований рекомендованы к внедрению в учебный процесс СамГТУ при подготовке бакалавров по направлению «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», а также магистров по направлению «Строительство» (Приложение А).

Временную технологическую инструкцию по применению жаростойких бетонов на смешанных вяжущих в футеровках вагонеток туннельных печей рекомендуется внедрить на заводах кирпичного производства (Приложение В).

Перспективой дальнейшей разработки темы исследования является совершенствование составов жаростойких композитов (растворов, бетонов) за счет применения в процессах получения вяжущих шламоподобного сырья с другим химсоставом, а также за счет использования огнеупорного лома муллитокорундового, хромомagneзитового и корундового составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абызов, А.Н. Жаростойкие и огнеупорные бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков ферросплавного производства / А.Н. Абызов, В.М. Рывтин, В.А. Абызов, В.А. Перепелицын, В.Г. Григорьев // Строительные материалы. – 2012. – № 11 (695). – С. 67–69.
2. Абызов, А.Н. Легкие жаростойкие бетоны на вяжущих из шлаков алюминотермического производства / А.Н. Абызов, В.М. Рывтин, В.А. Абызов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 1–2. – С. 33–36.
3. Абызов, А.Н. Ячеистые жаростойкие бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков алюминотермического производства / А.Н. Абызов, В.М. Рывтин, В.А. Абызов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 1–2. – С. 45–48.
4. Абызов, В.А. Выбор рациональных областей применения промышленных отходов в технологии жаростойкого бетона / В.А. Абызов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура», выпуск 7. – 2008. – № 25 (125). – С. 37–39.
5. Абызов, В.А. Вяжущие, клеи и жаростойкие бетоны с использованием дисперсных высокоглиноземистых промышленных отходов / В.А. Абызов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 9. – С. 40–44.
6. Абызов, В.А. Глиноземистые вяжущие на основе шлака алюминотермического производства ферротитана и ячеистые бетоны на их основе / В.А. Абызов, С.Н. Черногорлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2015. – Т. 15, № 3. – С. 45–52.
7. Абызов, В.А. Жаростойкие бетоны на глиноземистых цементах с тонкомолотыми добавками промышленных отходов / В.А. Абызов, А.К. Абрамов, В.М. Рывтин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 7–8. – С. 43–47.
8. Абызов, В.А. Жаростойкие ячеистые бетоны и вяжущие на основе шлаков алюминотермического производства / В.А. Абызов, С.Н. Черногорлов, Д.А. Речкалов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 38–47. DOI: 10.14529/build160207

9. Абызов, В.А. Модифицированные глиноземистые вяжущие на основе шлаков ферросплавного производства / В.А. Абызов, Д.А. Речкалов, С.Н. Черногорлов // Наука ЮУРГУ: Материалы 66-й научной конференции. – Челябинск : Южно-Уральский государственный университет, 2014. – С. 861–865. – Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=21936644>

10. Абызов, В.А. Основные направления повышения качества и расширения номенклатуры жаростойких растворов и огнеупорных клеев / В.А. Абызов, О.А. Клинов, Е.Н. Ряховский // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура», выпуск 4. – 2007. – № 14. – С. 12–14.

11. Абызов, В.А. Сухие смеси для жаростойких бетонов на основе вяжущих и заполнителей из высокоглиноземистых промышленных отходов / В.А. Абызов, А.Н. Абызов, А.К. Абрамов, В.М. Рытвин, А.В. Хватов, В.А. Перепелицын // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 7–8. – С. 68–71.

12. Акулова, М.В. Влияние добавки жидкого стекла на свойства бетона / М.В. Акулова, Е.А. Степанова, А.Н. Петров // Символ науки. – 2016. – № 11–3. – С. 27–28.

13. Акулова, М.В. Исследование физико-химических процессов формирования фазового состава жаростойкого штукатурного раствора с различными наполнителями и добавлением жидкого стекла / М.В. Акулова, Н.А. Белякова, А.Н. Коллеров, О.В. Потемкина // Пожарная безопасность. – 2013. – № 4. – С. 42–46.

14. Арбузова, Т.Б. Строительные материалы из промышленных отходов : монография / Т.Б. Арбузова, В.А. Шабанов, С.Ф. Коренькова, Н.Г. Чумаченко. – Самара : Кн. изд-во, 1993. – 96 с.

15. Арбузова, Т.Б. Строительные материалы на основе шламовых отходов : учебное пособие / Т.Б. Арбузова. – Самара : Самарская государственная архитектурно-строительная академия, 1996. – 39 с.

16. Арбузова, Т.Б. Утилизация глиноземсодержащих осадков промстоков : монография / Т.Б. Арбузова; под ред. Т.В. Кузнецовой. – Самара : Изд-во Саратовского университета, Самарский филиал, 1991. – 136 с.

17. А.с. 308985 СССР, МПК С 04b 15/00. Бетонная смесь для изготовления жаростойких изделий / К.Д. Некрасов, А.П. Тарасова, А.Т. Лошадкин, А.А. Блюсин. – №1402738/29-33 // заявл. 15.01.70; опубл. 09.07.1971. Бюл. № 22.

18. А.с. 482411 СССР, М. Кл. С 04b 7/32. Вяжущее / Т.В. Кузнецова, В.И. Шустина, Г.В. Черепкова. – № 1908905/29-33; заявл. 18.04.73; опубл. 30.08.1975. Бюл. № 32.

19. А.с. 581113 СССР, М. Кл2. С 04В 7/32. Жаростойкое вяжущее / Е.В. Зализовский, Т.В. Абызова, О.А. Завьялов, М.В. Рудакова. – № 2324603/29-33; заявл. 24.12.75; опубл. 25.11.1977. Бюл. № 43.

20. Ахтямов, Р.Р. Жаростойкий бетон на шлакощелочном вяжущем и заполнителях из шамота и высокоглиноземистых шлаков алюминотермического производства / Р.Р. Ахтямов, Б.Я. Трофимов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 1–2. – С. 45–47.

21. Ахтямов, Р.Р. Жаростойкий бетон повышенной термостойкости на шлакощелочном вяжущем / Р.Р. Ахтямов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 3. – С. 43–46.

22. Ахтямов, Р.Р. Организация производства элементов блочной футеровки вагонеток из жаростойкого бетона на шлакощелочном вяжущем / Р.Р. Ахтямов, Б.Я. Трофимов // Строительные материалы. – 2011. – № 2 (674). – С. 21–23.

23. Бабак, Н.А. Учет особенностей электронного строения промышленных отходов с целью их утилизации при производстве жаростойких бетонов / Н.А. Бабак // Безопасность жизнедеятельности. – 2009. – № 11. – С. 20–24.

24. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – Москва : Изд-во Ассоц. строительных вузов, 2006. – 368 с.

25. Баженов, Ю.М. Новому веку – новые эффективные бетоны и технологии / Ю.М. Баженов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2001. – № 1. – С. 12–13.

26. Белых, С.А. Малоэнергоемкая технология получения жаростойкого материала на основе наполненного жидкого стекла / С.А. Белых, Т.А. Лебедева,

О.В. Трофимова // Перспективные материалы в строительстве и технике (ПМСТ-2014): материалы Международной научной конференции молодых ученых. – Томск, 15-17 октября 2014. – С. 255-259.

27. Белянкин, С.Д. Петрография технического камня / С.Д. Белянкин, Б.В. Иванов, В.В. Лапин. – Москва : Издательство Академии Наук СССР, 1952. – 574 с.

28. Борис, Р. Воздействие температуры выдержки на свойства различных типов жаростойкого бетона / Р. Борис, В. Антонович, Р. Стонис, А. Волочко, И. Белов // Новые огнеупоры. – 2013. – № 10. – С. 26–30.

29. Будников, П.П. Химия и технология строительных материалов и керамики / П.П. Будников. – Москва : Стройиздат, 1965. – 607 с.

30. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов : Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – Москва : Высшая школа, 1973. – 504 с.

31. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1965. – 224 с.

32. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – Москва : Высшая школа, 1980. – 472 с.

33. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1979. – 476 с.

34. Гладких, И.В. Влияние гранулометрического состава огнеупорного заполнителя из техногенного сырья на свойства жаростойкого бетона / И.В. Гладких // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. – 2015. – № 4 (111). – С. 159–163.

35. Гладких, И.В. Техногенные сырьевые ресурсы кемеровской области для производства огнеупорных и теплоизоляционных материалов / И.В. Гладких,

Е.П. Волюнкина // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2014. – № 2 (102). – С. 170–173.

36. Гоберис, С. Влияние качества микрокремнезема на реологию цементного теста и характеристики низкоцементного жаростойкого бетона на шамотном заполнителе / С. Гоберис, В. Антонович, И. Пундене, Р. Стонис // Новые огнеупоры. – 2007. – № 5. – С. 41–46.

37. Гоберис, С.Ю. Работа жаростойких бетонов в условиях циклических температур / С.Ю. Гоберис, Л.И. Мерлинская // Бетон и железобетон. – 1981. – № 12. – С. 12–13.

38. Гончарова, М.А. Жаростойкие бетоны из боя шамотных огнеупоров с нанодобавками / М.А. Гончарова, Г.Е. Штефан // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 6. – С. 29–33.

39. Горшков, В.С. Термография строительных материалов / В.С. Горшков. – Москва: Стройиздат, 1968. – 287 с.

40. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: учебник / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – Москва : Высшая школа. – 1988. – 400 с.

41. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». – Москва : Минприроды России; НИА-Природа. – 2016. – 639 с.

42. ГОСТ 20910-90 Бетоны жаростойкие. Технические условия. – Москва : Издательство стандартов, 1991. – 18 с.

43. ГОСТ 4069-69 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения огнеупорности. – Москва : Издательство стандартов, 1969. – 16 с.

44. Григорьев, П.Н. Растворимое стекло / П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев. – Москва: Промстройиздат, 1956. – 443 с.

45. Грызлов, В.С. Электротермофосфорные шлаки как основа вяжущих композитов / В.С. Грызлов, А.И. Фоменко, Н.М. Федорчук, Н.С. Бусыгин, Х.Х. Тургумбаева, Т.И. Бейсекова, И.З. Лапшина // Строительные материалы. – 2014. – № 10. – С. 66–69.

46. Дворкин, Л.И. Испытания бетонов и растворов. Проектирование их составов. / Л.И. Дворкин, В.И. Гоц, О.Л. Дворкин. – Москва : Инфра-Инженерия, 2014. – 422 с.

47. Делицын, Л.М. Возможные области промышленного использования шламовых отходов комплексной переработки золы Троицкой ГРЭС / Л.М. Делицын, Н.Н. Ежова, А.С. Власов, С.В. Сударева, Т.И. Бородин // Экология промышленного производства. – 2011. – № 3. – С. 38–47.

48. Денисов, Д.Е. Огнеупорные (жаростойкие) бетоны для предприятий нефтепереработки и нефтехимии / Д.Е. Денисов, А.Б. Жидков, В.В. Власов // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 4. – С. 21–24.

49. Дергунов, Н.Н. Жаростойкие композиционные материалы на основе отходов металлургической промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – 05.23.05 / Дергунов Николай Николаевич. – Воронеж, 2013. – 24 с.

50. Дергунов, Н.Н. Жаростойкий композиционный материал с применением тонкомолотых добавок и ультрадисперсных наполнителей / Н.Н. Дергунов, А.Д. Корнеев // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : строительство и архитектура. – 2013. – № 30. – С. 174–178.

51. Ефремов, А.Н. Влияние добавок шлака и золы-унос ТЭС на жаростойкие свойства портландцементного камня / А.Н. Ефремов, А.Н. Лищенко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2010. – № 1 (81). – С. 221–225.

52. Ефремов, А.Н. Методологические основы повышения термомеханических свойств огнеупорных вяжущих и бетонов на основе жидкого стекла / А.Н. Ефремов, Т.П. Киценко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2016. – № 3 (119). – С. 27–31.

53. Ефремов, А.Н. Сравнительная термостойкость алюмосиликатных бетонов на основе различных вяжущих / А.Н. Ефремов // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2012. – № 5 (97). – С. 81–85.

54. Жаростойкие бетоны на основе композиций из природных и техногенных стекол / Ю.П. Горлов, А.П. Меркин, М.И. Зейфман, Б.Д. Тотурбиев. – Москва : Стройиздат, 1986. – 144 с.

55. Жугинисов, М.Т. Аналитический обзор по технологии жаростойких бетонов на основе силиката натрия / М.Т. Жугинисов, С.В. Казимир // Вестник КазНТУ. – 2015. – С. 428–433.

56. Жугинисов, М.Т. Жаростойкий бетон на основе феррохромового шлака / М.Т. Жугинисов, М.М. Мырзахметов, Д.Т. Сартаев, Е.С. Орынбеков // Инженерно-строительный журнал. – 2014. – № 7 (51). – С. 38–45. DOI: 10.5862/MCE.51.5

57. Жуков, А.З. Жаростойкие фибровермикулитобетонные композиты с применением вулканического пепла / А.З. Жуков, Г.Н. Хаджишалапов, Т.А. Хежев, Х.А. Хежев // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Серия : Технические науки. – 2014. – № 4 (35). – С. 118–123.

58. Заверткин, А.С. Возможности применения в производстве огнеупоров кианитов хизоваарского месторождения / А.С. Заверткин, В.В. Шипцов, В.П. Ененко // Новые огнеупоры. – 2005. – № 4. – С. 87–92.

59. Загоруйко, Т.В. Разработка композиционных термостойких материалов для повышения огнестойкости железобетонных конструкций / Т.В. Загоруйко, В.Т. Перцев, В.В. Власов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : строительство и архитектура. – 2012. – № 2. – С. 62–68.

60. Залкинд, И.Я. Огнеупоры и шлаки в металлургии / И.Я. Залкинд, ЮВ. Троянкин. – Москва: Металлургиздат, 1963. – 288 с.

61. Зашейко, И.Л. Теплоизоляционный бетон на основе глиноземистого цемента / И.Л. Зашейко, Т.В. Кузнецова // Новые огнеупоры. – 2006. – № 11. – С. 23–26.

62. Зевин, Л.С. Рентгеновские методы исследования строительных материалов / Л.С. Зевин, Д.М. Хейнер. – Москва : Стройиздат, 1965. – 362 с.

63. Зелиг, М.П. Жаростойкие бетоны на жидком стекле / М.П. Зелиг, С.С. Радаев, В.А. Юмина // Евразийский союз ученых. – 2014. – № 8-5. – С. 41–42.

64. Зуев, Б.М. Применение отходов производства алюминиевых конструкций в жаростойких бетонах / Б.М. Зуев, С.В. Михин, С.Б. Зуева // Экология производства. – 2008. – № 1, прил. Metallургия и машиностроение. – С. 1–2.

65. Ижорин, М.Н. Огнеупорные футеровочные материалы / М.Н. Ижорин. – Москва : Высшая школа, 1990. – 271 с.

66. Исаева, Т.С. Влияние добавок на свойства глиноземистого цемента: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – 05.17.11 / Исаева Татьяна Сергеевна. – Москва, 2008. – 19 с.

67. Исаева, Т.С. Свойства глиноземистого цемента с добавкой-минерализатором / Т.С. Исаева, Т.В. Кузнецова // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21, № 7 (75). – С. 61–63.

68. Кадырова, З.Р. Огнеупорные заполнители из местных сырьевых ресурсов и промышленных отходов / З.Р. Кадырова, А.А. Эминов, Р.Х. Пирматов, В.А. Бугаенко, Х.Л. Усманов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 6. – С. 34–37.

69. Калашников, В.И. Новый жаростойкий материал для футеровки промышленных печей / В.И. Калашников, В.Л. Хвастунов, Р.В. Тарасов, Д.В. Калашников // Строительные материалы. – 2003. – № 11. – С. 40–42.

70. Кашеев, И.Д. Испытание и контроль огнеупоров : Учебное пособие / И.Д. Кашеев, К.К. Стрелов. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2003. – 286 с.

71. Кашеев, И.Д. Свойства и применение огнеупоров : Справочное издание / И.Д. Кашеев. – Москва : Теплотехник, 2004. – 352 с.

72. Кашеев, И.Д. Химическая технология огнеупоров : учебное пособие / И.Д. Кашеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.

73. Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А.И. Китайгородский. – Москва-Ленинград : Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1952. – 588 с.

74. Козлова, В.К. Состав продуктов гидратации высокоглиноземистых цементов, изготовленных из шлаков алюминотермического производства хрома / В.К. Козлова, В.Г. Григорьев, Е.В. Божок, А.М. Соколов, А.В. Вольф // Ползуновский вестник. – 2014. – № 1. – С. 68–71.

75. Комиссаренко, Б.С. Модифицированные жидкостекольные системы как основа для жаростойкого заполнителя / Б.С. Комиссаренко, С.А. Мизюряев, А.Ю. Жигулина // Строительные материалы. – 2001. – № 10 (562). – С. 27–28.

76. Конопляник, А.Ю. Подбор составов легких жаростойких бетонов для конструкций и тепловых устройств индивидуальных жилых домов / А.Ю. Конопляник, Р.И. Романовский // Вестник ПДАБА. – 2013. – № 8. – С. 52–59.

77. Копейкин, В.А. Материалы на основе металлофосфатов / В.А. Копейкин, А.П. Петрова, И.Л. Рашкован. – Москва : Издательство «Химия», 1976. – 200 с.

78. Коренькова, С.Ф. Основы и концепции утилизации химических осадков промстоков в стройиндустрии : монография / С.Ф. Коренькова, Т.В. Шеина. – Самара : Самарск. гос. арх.-строит. ун-т., 2004. – 203 с.

79. Корнеев, А.Д. Исследование эффективности использования заполнителей для жаростойких бетонов из отходов металлургической промышленности / А.Д. Корнеев, Н.Н. Дергунов, Г.А. Шаталов // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. – 2012. – № 2. – С. 13–15.

80. Корнеев, В.И. Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – Санкт-Петербург : Стройиздат, СПб., 1996. – 216 с.

81. Корниенко, П.В. Опыт использования отходов металлургического производства в качестве компонентов жаростойких бетонов / П.В. Корниенко, Л.В. Горшкова, Г.В. Гакштетер // Технологии бетонов. – 2013. – № 10. – С. 29–33.

82. Кравченко, И.В. Глиноземистый цемент / И.В. Кравченко. – Москва : Госстройиздат, 1961. – 177 с.
83. Крашенинников, О.Н. Использование золоотходов для получения бетонов / О.Н. Крашенинников, А.А. Пак, С.В. Бастрыгина // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 48–56.
84. Краюхин, В.И. Жаростойкие бетоны: Составы. Эксплуатация. Восстановление основных свойств после длительной эксплуатации : монография / В.И. Краюхин. – Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т., 2014. – 348 с.
85. Краюхин, В.И. Использование жаростойкого бетона на энергетических объектах в сельской местности / В.И. Краюхин, Б.П. Чесноков, А.В. Овчинников // Аграрный научный журнал. – 2010. – № 2. – С. 33–35.
86. Краюхин, В.И. Экологические особенности эксплуатации промышленных печей / В.И. Краюхин, О.П. Хомякова, Н.В. Хаюк // Вестник Саратовского государственного технического университета. Серия «Экология». – 2012. – Т. 2, № 1 (65). – С. 206–211.
87. Кузнецова, Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы / Т.В. Кузнецова. – Москва : Стройиздат, 1986. – 208 с.
88. Кузнецова, Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – Москва : Стройиздат, 1988. – 272 с.
89. Кузнецова, Т.В. Сухие смеси для жаростойкого бетона / Т.В. Кузнецова // Сухие строительные смеси. – 2016. – № 2. – С. 22–25.
90. Курбанов, Р.М. Жаростойкое активизированное вяжущее на основе портландцемента / Р.М. Курбанов, Г.Н. Хаджишалапов, Т.А. Хежев // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Серия : Технические науки. – 2016. – Т. 42, № 3. – С. 175–182.
91. Лебедева, Т.А. Влияние состава жидкостекольной связки на ее жаростойкие свойства / Т.А. Лебедева С.А. Белых, О.В. Трофимова, Д.И. Лебедев // Труды Братского государственного университета. Серия : естественные и инженерные науки. – 2011. – Т. 2. – С. 139–144.

92. Лютикова, Т.А. Жаростойкие бетоны на основе глиноземистого цемента / Т.А. Лютикова, Т.Г. Дудолодова // Технологии бетонов. – 2006. – № 4. – С. 40–42.

93. Луханин, М.В. Новые огнестойкие строительные материалы из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии: монография / М.В. Луханин, С.И. Павленко, Е.Г. Аввакумов; под общ. ред. С.И. Павленко. – Москва : Издательство Ассоциации строительных вузов, 2008. – 336 с.

94. Макарова, И.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов : учеб. пособие / И.А. Макарова, Н.А. Лохова. – 2-е изд. перераб. и доп. – Братск : Изд-во БрГУ, 2011. – 139 с.

95. Малькова, М.Ю. Жаростойкие бетоны на шлаковом вяжущем / М.Ю. Малькова // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – № 2. – С. 23–25.

96. Малькова, М.Ю. Особенности фазообразования в жаростойких шлакобетонах - критерии оценки их эксплуатационных свойств / М.Ю. Малькова, Ш.М. Рахимбаев, Т.И. Брагина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 5. – С. 44–47.

97. Мантуров, З.А. Безобжиговое композиционное вяжущее из местных кремнистых пород и безводного силиката натрия, модифицированное щелочесодержащей добавкой / З.А. Мантуров // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11. – С. 153–157.

98. Мантуров, З.А. Выбор рациональных технологических параметров жаростойкого бетона на основе силикат-натриевых композиционных вяжущих / З.А. Мантуров // Инженерно-строительный журнал. – 2012. – № 3. – С. 63–68.

99. Мантуров, З.А. Допустимые скорости первого нагрева конструкций футеровки из жаростойкого бетона с шамотным заполнителем на основе местных сланцевых глин / З.А. Мантуров // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Серия : технические науки. – 2013. – № 3 (30). – С. 61–67.

100. Мантуров, З.А. Карборунд-шамот-силикат-натриевое композиционное вяжущее как основа для получения безобжиговых жаростойких теплоизоляционных материалов / З.А. Мантуров // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Серия : технические науки. – 2011. – № 4 (23). – С. 117–126.

101. Мантуров, З.А. Силикат-натриевые композиционные вяжущие из промышленных отходов для производства жаростойких теплоизоляционных материалов / З.А. Мантуров // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Серия : технические науки. – 2007. – № 13. – С. 83–86.

102. Мантуров, З.А. Безобжиговые жаростойкие теплоизоляционные материалы на безводных силикатах натрия / З.А. Мантуров, А.Б. Тотурбиев // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : строительство и архитектура. – 2006. – № 6 (21). – С. 133–136.

103. Масленникова, Л.Л. Прогнозирование свойств композиционных материалов с учетом наноразмера частиц и акцепторных свойств катионов твердых фаз / Л.Л. Масленникова, Абу-Хасан Махмуд // Известия петербургского университета путей сообщения. – 2006. – № 2. – С. 47–53.

104. Мельник, М.Т. Огнеупорные цементы / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Н.Н. Шаповалова. – Киев : Вища школа, 1984. – 122 с.

105. Мельников, Ф.И. Жаростойкие бетоны на быстротвердеющих бетонах / Ф.И. Мельников, Н.П. Жданова // Бетон и железобетон. – 1972. – № 2. – С. 5–7.

106. Мизюряев, С.А. Расширение номенклатуры искусственных пористых заполнителей / С.А. Мизюряев, А.Ю. Жигулина, А.Н. Мамонов, Н.В. Иванова // Строительные материалы. – 2011. – № 7. – С. 12–13.

107. Мире, Б. Изучение затвердевания и механических свойств огнеупорных бетонов на основе микрокремнеземистой гелевой связки с различными цементами / Б. Мире // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 7–8. – С. 61–64.

108. Михеев, В.Н. Рентгенометрический определитель минералов / В.Н. Михеев. – Москва : Госгеологтехиздат, 1957. – 868 с.
109. Морозова, С.В. Огнеупорные шамотные изделия на основе алюмосиликатных техногенных отходов / С.В. Морозова, Е.Н. Пермяков, А.В. Корнилов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 10. – С. 78–80.
110. Нгуен, Т.Т. Научно-технические предпосылки разработки огнестойкого и водостойкого неавтоклавного газобетона для условий Вьетнама / Т.Т. Нгуен, Д.В. Орешкин // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 5 (46). – С. 117–125.
111. Некрасов, К.Д. Жароупорный бетон / К.Д. Некрасов. – Москва : Промстройиздат, 1957. – 284 с.
112. Некрасов, К.Д. Жаростойкий бетон на портландцементе / К.Д. Некрасов, А.П. Тарасова. – Москва : Стройиздат, 1969. – 192 с.
113. Некрасов, К.Д. Жароупорный химически стойкий бетон на жидком стекле / К.Д. Некрасов, А.П. Тарасова; под ред. В.Е. Володина. – Москва: Госхимиздат, 1959. – 152 с.
114. Некрасов, К.Д. Исследование отвальных доменных шлаков как заполнителей жароупорного бетона / К.Д. Некрасов, Э.Г. Оямаа. – Москва : ЦНИИПС, вып. 19, 1955. – 53 с.
115. Некрасов, К.Д. Легкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях / К.Д. Некрасов, М.Г. Масленникова. – Москва : Стройиздат, 1982. – 152 с.
116. Некрасов, К.Д. Специальные эффективные виды бетона (жаростойкие бетоны и самоупроченный железобетон) / К.Д. Некрасов, В.В. Михайлов // Повышение эффективности и качества бетона и железобетона: VIII Всесоюз. конф. по бетону и железобетону. Тез. докл. – Москва : Стройиздат, 1977. – С. 139–145.
117. Некрасов, К.Д. Тяжелый бетон в условиях повышенных температур / К.Д. Некрасов, В.В. Жуков, В.Ф. Гуляева; Под ред. д-ра техн. наук, проф. К.Д. Некрасова. – Москва : Стройиздат, 1972. – 128 с.

118. Нефедьев, А.П. Смешанное вяжущее на основе глиноземистого цемента и метаксаолина / А.П. Нефедьев, Т.В. Кузнецова // Сухие строительные смеси. – 2014. – № 2. – С. 28–30.

119. Николин, В.А. Жаростойкие композиции на алюмопортландцементном вяжущем для футеровок повышенной долговечности: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – 05.23.05 / Николин Владислав Аликович. – Самара, 1996. – 18 с.

120. Новопащин, А.А. Пути использования глиноземсодержащих шламов в производстве строительных материалов / А.А. Новопащин, Т.Б. Арбузова // Экологическая технология. Переработка промышленных отходов в строительные материалы: сб. науч. трудов. – Свердловск : УПИ, 1984. – С. 19–25.

121. Огнеупорные бетоны: Справочник / С.Р. Замятин [и др.]. – Москва : Металлургия, 1982. – 192 с.

122. Огнеупорные изделия, материалы и сырье : Справочник / А.К. Карклит, Н.М. Пориныш, Г.М. Каторгин и др. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Металлургия, 1990. – 416 с.

123. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.]; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау; пер. с нем. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2010. – 392 с.

124. Огнеупоры и их применение / Под ред. Я. Инамуры, пер. с япон. – Москва : Металлургия, 1985. – 448 с.

125. Огнеупорное производство : справочник в 2 т. / Под общ. ред. инж. Д.И. Гавриша. – Москва : Металлургия, 1965. – Т. 1. – 580 с.

126. Онасенко, Ю.А. Высокотемпературные процессы фазообразования в системе «Цемент «Gorkal-70» - микрокремнезем» / Ю.А. Онасенко, В.В. Песчанская // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – № 1–2 (9). – С. 25–28.

127. Пат. 2138456 Российская Федерация, МПК C04B 7/32. Огнеупорное вяжущее / Чумаченко Н.Г., Тюрников В.В.; заявитель и патентообладатель Самарская государственная архитектурно-строительная академия. – № 98100467/03; заявл. 06.01.1998; опубл. 27.09.1999.

128. Пат. 2284971 Российская Федерация, МПК C04B 7/32. Высокоглиноземистое вяжущее / Абызов А.Н., Абызов В.А., Абрамов А.К., Сотников В.В., Сотникова Д.Д.; заявитель и патентообладатель ООО НПП «КРОНА-СМ». – № 2005106143/03; заявл. 05.03.05; опубл. 10.10.06, Бюл. № 28. – 5 с.

129. Пат. 2383505 Российская Федерация, МПК C04B 7/32. Жаростойкое вяжущее / Абызов А.Н., Рытвин В.М., Перепелицын В.А., Гильварг С.И., Игнатенко В.Г.; заявитель и патентообладатель ООО «Ключевская обогатительная фабрика». – № 2008129914/03; заявл. 21.07.08; опубл. 10.03.10, Бюл. № 7. – 5 с.

130. Пат. 2437854 Российская Федерация, МПК C04B 28/08, C04B 40/02 . Способ изготовления жаростойкой бетонной смеси на шлакощелочном вяжущем и способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси / Ахтямов Р.Р., Трофимов Б.Я.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет». – № 2010122087/03; заявл. 31.05.10; опубл. 27.12.11, Бюл. № 36. – 6 с.

131. Пат. 2374201 Российская Федерация, МПК C04B 28/26, C04B 111/20. Сырьевая смесь для приготовления жаростойкого бетона / Русина В.В., Метляева А.В., Меркель Е.Н.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Братский государственный университет». – № 2008123439/03; заявл. 09.06.08; опубл. 27.11.09.

132. Паулик, Ф. Дериватограф. Теоретические основы / Ф. Паулик, Й. Паулик, Л. Эрдеи. – Будапешт : Венгерский Оптический Завод, 1974. – 146 с.

133. Перепелицын, В.А. Алюмосиликатное огнеупорное техногенное сырье / В.А. Перепелицын, В.А. Коротеев, В.М. Рытвин, В.Г. Григорьев, А.Н. Абызов, В.Г. Куталов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 4–5. – С. 76–86.

134. Перепелицын, В.А. Минеральный состав и применение высокоглинозёмистого техногенного сырья / В.А. Перепелицын, В.А. Коротеев,

В.М. Рывтин, В.Г. Григорьев // Труды института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого. – 2011. – № 158. – С. 173–178.

135. Перепелицын, В.А. Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров / В.А. Перепелицын, И.В. Юксеева, Л.В. Остряков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 6. – С. 50–53.

136. Пивинский, Ю.Е. Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю.Е. Пивинский, Е.М. Гришпун, А.М. Гороховский // Новые огнеупоры. – 2015. – №5. – С. 29–39.

137. Плотников, В.В. Модифицированные глиноземистые цементы / В.В. Плотников // Сухие строительные смеси. – 2010. – № 5. – С. 20–21.

138. Приходько, А.П. Опыт производства жаростойких вяжущих и бетонов на основе отходов производств / А.П. Приходько, Н.В. Шпирько, А.В. Дзюбан, Р.Б. Папирнык, А.А. Сыщенко, В.О. Коваленко, И.В. Лазоренко, Д.О. Маляр // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Серия : Стародубовские чтения 2013. – 2013. – № 67. – С. 71–76.

139. Прокофьева, Е.А. О смачиваемости огнеупоров расплавами сталей / Е.А. Прокофьева // Огнеупоры. – 1969. – № 11. – С. 51–53.

140. Пундене, И. Исследование возможности применения отходов катализатора в жаростойком бетоне / И. Пундене, С. Гоберис, В. Антонович, Р. Стонис // Новые огнеупоры. – 2006. – №8. – С. 58–62.

141. Радаев, С.С. Строительные материалы на основе опаловых пород / С.С. Радаев, О.И. Селезнёва, Н.З. Рясная, М.В. Зимакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2010. – Т. 10, № 15. – С. 11–12.

142. Рояк, С.М. Специальные цементы : Учеб. пособие для вузов / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1983. – 279 с.

143. Руководство по возведению тепловых агрегатов из жаростойкого бетона / НИИЖБ Госстроя СССР, трест Союзтеплострой Минмонтажспецстроя СССР. – Москва : Стройиздат, 1983. – 64 с.

144. Румшинский, Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента : Справочное пособие / Л.З. Румшинский. – Москва : Наука. ФИЗМАТЛИТ, 1971. – 192 с.

145. Русина, В.В. Жаростойкие бетоны с использованием техногенного сырья / В.В. Русина // Строительные материалы. – 2013. – № 1. – С. 12–14.

146. Салманов, Г.Д. Жаростойкие бетоны на портландцементе с тонкомолотым хромитом и различными заполнителями / Г.Д. Салманов, В.Ф. Гуляева // Сборник НИИЖБ «Жаростойкие бетон и железобетон в строительстве». – Москва : Стройиздат, 1964.

147. Сасса, В.С. Футеровка индукционных электропечей / В.С. Сасса. – Москва : Металлургия, 1989. – 232 с.

148. Сеунг-Дже Ким Термические свойства огнеупорных Al_2O_3 - MgO -бетонов на основе добавок порошкообразного алюминия / Сеунг-Дже Ким, Йонг-Мун Со, Чанг-Джунг Ум // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 11–12. – С. 57–60.

149. Служба огнеупоров : Справочник / Л.М. Аксельрод и др.; Под ред. ИД. Кашеева, Е.Е. Гришенкова. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2002. – 656 с.

150. Смирнов, Д.С. Влияние добавок молотых шлаков на жаростойкость цементного камня / Д.С. Смирнов, Р.З. Рахимов, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 6. – С. 48–50.

151. СН 423-71 Инструкция по определению экономической эффективности капитальных вложений в строительстве / Гос. ком. Совета Министров СССР по делам строительства «Госстрой СССР». – Москва : Стройиздат, 1972. – 113 с.

152. Соков, В.Н. Создание огнеупорных бетонов и теплоизоляционных материалов с повышенной термостойкостью : монография / В.Н. Соков. – Москва : МГСУ, 2015. – 288 с.

153. Соков, В.Н. Футеровочные материалы для высокотемпературной изоляции / В.Н. Соков, А.Э. Бегляров // Наука. Строительство. Образование. – 2011. – № 1. – Режим доступа: <http://www.nso-journal.ru>

154. Соломатов, В.И. Новый подход к проблеме утилизации отходов в стройиндустрии / В.И. Соломатов, С.Ф. Коренькова, Н.Г. Чумаченко // Строительные материалы. – 1999. – № 7–8. – С. 12–13.
155. Стрелов, К.К. Технология огнеупоров / К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – Москва : Металлургия, 1978. – 376 с.
156. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. – Москва : Металлургия, 1996. – 608 с.
157. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы / Л.Г. Судакас. – Санкт-Петербург : РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
158. Сычев, М.М. Защитные покрытия на основе вяжущих веществ / М.М. Сычев // Защитные высокотемпературные покрытия. Труды 5-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. – Л.: Изд-во «Наука», 1972. – С. 278–284.
159. Тарасов, Р.В. Анализ состояния производства жаростойких композиционных материалов / Р.В. Тарасов, Л.В. Макарова, В.А. Калинина // Современные научные исследования и инновации. – 2015. – № 2. Режим доступа: <http://web.snauka.ru/issues/2015/02/46518>
160. Тарасова, А.П. Жаростойкие бетоны на жидком стекле / А.П. Тарасова // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов: Сб. ст.; под ред. И.В. Тананаева. – Москва: Наука, 1986. – С. 92–101.
161. Тарасова, А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / А.П. Тарасова. – Москва : Стройиздат, 1982. – 133 с.
162. Тарасова, А.П. Растворимое стекло как вяжущее жаростойкого бетона / А.П. Тарасова // Бетон и железобетон. – 1972. – № 2. – С. 7–8.
163. Тейлор, Х. Химия цемента : справочное издание / Х. Тейлор. – Москва : Мир, 1996. – 560 с.
164. Технология изготовления жаростойких бетонов : Справочное пособие к СНиП / НИИЖБ Госстроя СССР. – Москва : Стройиздат, 1991. – 64 с.
165. Тимохин, А.Л. Жаростойкий бетон для монолитной футеровки нагревательной печи / А.Л. Тимохин // Нефть и газ. – 1997. – № 4. – С. 105–106.

166. Тотурбиев, А.Б. Влияние концентрации безводного силиката натрия и степени обводнения на клеящую способность жаростойких композиционных вяжущих / А.Б. Тотурбиев, Б.Г. Печёный, Б.Д. Тотурбиев // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2013. – № 11. – С. 48–49.

167. Тотурбиев, А.Б. Исследования термомеханических свойств жаростойкого цирконового бетона / А.Б. Тотурбиев, Н.Б. Мусаджиев, Б.Д. Тотурбиев // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 10 (17). – С. 89–92.

168. Тотурбиев, А.Б. Физико-химические превращения в полисиликат-натриевых композиционных вяжущих на основе магнезита и хромомгнезита при высоких температурах / А.Б. Тотурбиев, Н.Б. Мусаджиев, Б.Д. Тотурбиев // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2013. – № 1. – С. 160–166.

169. Тотурбиев, Б.Д. Жаростойкие бетоны на безводных силикатах натрия / Б.Д. Тотурбиев, А.Б. Тотурбиев, М.А. Алхасов // Бетон и железобетон. – 2007. – № 3 (546). – С. 9–11.

170. Тотурбиев, Б.Д. Жаростойкое композитное вяжущее / Б.Д. Тотурбиев, А.А. Порсуков // Бетон и железобетон. – 2006. – № 3 (540). – С. 12–16.

171. Тотурбиев, Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций / Б.Д. Тотурбиев. – Москва : Стройиздат, 1988. – 208 с.

172. Тюрников, В.В. Композиционные огнеупорные вяжущие на основе глиноземистых цементов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – 05.23.05 / Тюрников Владимир Викторович. – Самара, 2005. – 23 с.

173. Фомичев, Н.А. Жаростойкие бетоны на основе металлургических шлаков / Н.А. Фомичев. – Москва : Стройиздат, 1972. – 129 с.

174. Хаджишалапов, Г.Н. Модифицированный жаростойкий цирконовый бетон с повышенными эксплуатационными характеристиками / Г.Н. Хаджишалапов, А.М. Даитбеков, Ю.А. Алхасова, С.А. Даитбеков // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Серия : Технические науки. – 2013. – № 2 (29). – С. 76–81.

175. Хежев, Т.А. Жаростойкие фиброармированные композиты на основе вулканической пемзы / Т.А. Хежев, А.З. Жуков, А.В. Журтов, М.И. Гулиев, А.Л. Хежев, А.Х. Глашев // Инженерный вестник Дона. – 2016. – № 2 (41). – Режим доступа: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3582

176. Хежев, Т.А. Огнезащитные и жаростойкие вермикулитобетонные композиты с применением вулканического пепла и пемзы / Т.А. Хежев, А.З. Жуков, Х.А. Хежев // Инженерный вестник Дона. – 2015. – № 2. – Режим доступа: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2902

177. Хежев, Т.А. Огнезащитные и жаростойкие свойства цементных бетонов на основе вулканических горных пород / Т.А. Хежев, У.З. Кимов, К.Х. Думанов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : строительство и архитектура. – 2012. – № 28 (47). – С. 196–201.

178. Химическая технология керамики и огнеупоров : Учебник для хим.-технол. специальностей вузов / Под общ. ред. акад., чл.-кор. АН СССР П.П. Будникова и д-ра техн. наук, проф. Д.Н. Полубояринова. – Москва : Стройиздат, 1972. – 552 с.

179. Хлебникова, И.Ю. Нормативная база огнеупорных бетонов в России и за рубежом / И.Ю. Хлебникова, А.Н. Селиванова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 9. – С. 45–52.

180. Хлыстов, А.И. Высокоглиноземистое шламовое нанотехногенное сырье в производстве жаростойких бетонов / А.И. Хлыстов, В.А. Широков, Е.А. Чернова // Научное обозрение. – 2013. – № 12. – С. 196–199.

181. Хлыстов, А.И. Высокоглиноземистое шламоподобное нанотехногенное сырье – комплексный модификатор в составах огнеупорных футеровочных материалах / А.И. Хлыстов, А.В. Власов, Е.М. Власова // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – №11. – С. 33–38.

182. Хлыстов, А.И. Высокоглиноземистое шламоподобное сырье – современный комплексный модификатор жаростойких вяжущих и бетонов на их основе / А.И. Хлыстов, М.Н. Баранова, С.В. Соколова, А.В. Власов // Огнеупоры и

техническая керамика. – 2018. – №7-8. – С. 17–24.

183. Хлыстов, А.И. Жаростойкие бетоны на жидком стекле повышенной долговечности / А.И. Хлыстов, И.В. Горюшинский, А.В. Власов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №4-5. – С. 23–28.

184. Хлыстов, А.И. Опыт применения жаростойких бетонов в футеровках тепловых агрегатов в машиностроении / А.И. Хлыстов, А.С. Бахчев, А.А. Павлов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 1. – С. 45–48.

185. Хлыстов, А.И. О службе шамотных огнеупоров в футеровке керамзитообжигательных печей / А.И. Хлыстов, С.В. Соколова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 5. – С. 41–44.

186. Хлыстов, А.И. Повышение эффективности и улучшение качества огнеупорных футеровочных материалов : монография / А.И. Хлыстов. – Самара: Самарск. гос. арх.-строит. ун-т., 2004. – 134 с.

187. Хлыстов, А.И. Получение комплексного жаростойкого вяжущего на основе алюмосиликатных и высокоглиноземистых отходов промышленности / А.И. Хлыстов, Л.Н. Безгина, А.В. Власов, А.И. Линев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – №7-8. – С. 52–56.

188. Хлыстов, А.И. Применение высокоглиноземистых шламов в технологических процессах производства обжиговых и безобжиговых огнеупоров / А.И. Хлыстов, А.В. Власов, М.В. Коннов // Вестник ОГУ. – Оренбург : ОГУ. – 2013. – №5. – С. 212–215.

189. Хлыстов, А.И. Физико-химические основы определения составов жаростойких бетонов / А.И. Хлыстов // Строительные материалы. – 1998. – № 8. – С. 8–9.

190. Хлыстов, А.И. Экологические и практические аспекты использования пиритных огарков и высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / А.И. Хлыстов, В.З. Абдрахимов, И.В. Ковков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 4–5. – С. 35–42.

191. Хорошавин, Л.Б. Проблемы техногенного сырья / Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицын, Д.К. Кочкин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. –

№ 10. – С. 15–18.

192. Чумаченко, Н.Г. Обоснование причин, влияющих на снижение прочности цементного камня на основе глиноземистых цементов при термообработке / Н.Г. Чумаченко, В.В. Тюрников, Д.В. Кириллов // Известия вузов. Строительство. – 2004. – № 7. – С. 38–42.

193. Чумаченко, Н.Г. Применение высокоглиноземистых шламов в технологических процессах производства безобжиговых огнеупоров и клинкерных керамических материалов / Н.Г. Чумаченко, А.И. Хлыстов, С.В. Пастушков, А.В. Власов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 7–8. – С. 47–50.

194. Шевченко, В.А. Технология и применение специальных бетонов : учеб. пособие / В.А. Шевченко. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т., 2012. – 202 с.

195. Шипулин, В.И. Повышение эффективности жаростойких бетонов за счет применения отходов нефтехимического производства / В.И. Шипулин, В.В. Жуков // Керамзит и керамзитобетон: Сб. науч. тр., вып. 10. – Москва : ВНИИСтром, 1977. – С. 41–44.

196. Шмидтмайер, Д. Новые огнеупорные бетоны с использованием синтетических алюминатнокальциевых заполнителей / Д. Шмидтмайер, Р. Кокеги-Лоренц // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 4–5. – С. 69–74.

197. Щедрин, М.П. Перспективы потребления, развития производства и разработки новых видов огнеупорных материалов для стекольной промышленности / М.П. Щедрин, Н.Н. Щербакова // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2007. – Т. 1, № 1 (21). – С. 58–62.

198. Эпштейн, С.А. Жароупорный шлакопемзобетон / С.А. Эпштейн // Строительные материалы. – 1964. – № 3. – С. 22–23.

199. Abdrakhimov, V.Z. Use of technogenic formations in the production of unfired refractory composites / V.Z. Abdrakhimov, A.I. Khlystov, V.K. Semenychev // Refractories and Industrial Ceramics. 2010, № 3(51), pp. 212–218.

200. Antonovic, V. A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete / V. Antonovic, I. Pundiene, R. Stonys, J. Cesniene, J. Keriene // Journal of civil engineering and management. 2010, № 4, pp. 595–602.
201. Arundeb Gupta. Recycled aggregate concrete exposed to elevated temperature / Arundeb Gupta, Saroj Mandal, Somnath Ghosh // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2012, №1, pp. 100–107.
202. Ducman, V. The potential use of steel slag in refractory concrete / V. Ducman, A. Mladenovic // Materials Characterization. 2011, №7, pp. 716–723.
203. Ewais, E.M.M. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement / E.M.M. Ewais, N.M. Khalil, M.S. Amin, Y.M.Z. Ahmed, M.A. Barakat // Ceramics International. 2009, № 35, pp. 3381–3388. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.06.008
204. Goberis, S. A refractory binder based on liquid glass and alumina cement / S. Goberis, V. Antonovic, R. Maciulaitis // Refractories and Industrial Ceramics. 2002, № 5–6, pp. 212–218.
205. Hlystov, A.I. Efficiency improvement of heat-resistant concrete through the use of sludge technogenic raw material /A.I. Hlystov, V.A. Shirokov, A.V. Vlasov // XXIV R-S-P seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (24RSP). 2015. Procedia Engineering. – P. 290–296.
206. Jong-Pil Won Eco-friendly fireproof high-strength polymer cementitious composites / Jong-Pil Won, Hee-Byoung Kang, Su-Jin Lee, Joo-Won Kang // Construction and Building Materials, 2012, vol. 30, pp. 406–412. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.034
207. Kudžma, A. The investigation of properties of insulating refractory concrete with portland cement binder / A. Kudžma, V. Antonovič, R. Stonys, J. Škamat // 2nd International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies. Series: Materials Science and Engineering. 2015, № 96. DOI:10.1088/1757-899X/96/1/012015
208. Marenovic, S. Thermal shock damage characterization of refractory composites / S. Marenovic, M. Dimitrijevic , T. Volkov Husovic, B. Matovic //

Ceramics International. 2008, № 34, pp. 1925–1929. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.07.021

209. Patent US 7,449,061 B2. High temperature cements. Véronique Barlet-Gouedard, Bruno Goffe. Published 11.11.2008. – P. 12

210. Paulick, F. Termoanalizis / F. Paulick, I. Paulick. – Budapest, 1963. – P. 280.

211. Terzic, A. Synthesis and sintering of high-temperature composites based on mechanically activated fly ash / A. Terzic, Lj. Pavlovic, N. Obradovic, V. Pavlovic, J. Stojanovic, Lj. Milicic, Z. Radojevic, M.M. Ristic // Science of Sintering. 2012, vol. 44, pp. 135–146.

212. Terzic, A. Investigation of thermally induced processes in corundum refractory concretes with addition of fly ash / A. Terzic, N. Obradovic, J. Stojanovic, V. Pavlovic, Lj. Andric // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015, vol. 119, pp. 1339–1352.

213. Vytautas Jocius The mechanism of disintegration of cement concrete at high temperatures / Vytautas Jocius, Gintautas Skripkiūnas, Vilnius Gediminas // Construction Science. 2016, vol. 18, pp. 4–9. DOI: 10.1515/cons-2016-0001

214. Yuan, W. The effect of the glass phase on the modulus of rupture of high-alumina refractories / W. Yuan, Q. Zhu, C. Deng, H. Zhu // Journal of Ceramic Science and Technology. 2015, vol. 6, № 3, pp. 215–220. DOI: 10.4416/JCST2015-00009

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,
 гл. корпус, г. Самара, 443100
 Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00
 E-mail: rector@samgtu.ru
 ОКПО 02068396, ОГРН 1026301167683,
 ИНН 6315800040, КПП 631601001



«ВЕРЖДАЮ»

Директор учебной работе

СамГТУ

О.В. Юсупова

« 30 » 01 2018 г.

№ _____

На № _____ от _____

АКТ

о внедрении в учебный процесс результатов научного исследования
Власова Алексея Васильевича
«Жаростойкие вяжущие и бетоны с применением высокоглиноземистого
шламового отхода»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе:

- начальника управления научных исследований, к.т.н., доцента А.Н. Давыдова;
- декана строительно-технологического факультета, к.т.н., доцента Т.Е. Гордеевой;
- заведующего кафедрой «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», д.т.н., профессора Н.Г. Чумаченко составили настоящий акт о том, что разработанные в научном исследовании А.В. Власова смешанные жаростойкие вяжущие на основе гидравлических цементов и связующих на основе жидкого стекла и силикат-глыбы путем использования в их составах нанотехногенного сырья в виде глиноземсодержащего шлама, а также разработанная технология получения жаростойких бетонов на их основе внедрены в учебный процесс кафедры «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Строительство» при изучении дисциплин «Нанотехнологии в производстве строительных материалов», «Композиционные строительные материалы», «Основы строительного материаловедения», «Физико-химические основы материалов специального назначения» на лекционных и практических занятиях, при научно-исследовательской работе студентов и магистрантов.

Начальник УНИ, к.т.н., доцент

А.Н. Давыдов

Декан СТФ, к.т.н., доцент

Т.Е. Гордеева

Зав. кафедрой ПСМИК, д.т.н., профессор

Н.Г. Чумаченко

Приложение Б

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

ООО «ТД «Бузулукский кирпичный

завод»

Х.Г. Стафилов



«23»

11

2015 г.

АКТ

о проведении опытно-промышленного внедрения

Мы, нижеподписавшиеся, директор ООО «ТД «Бузулукский кирпичный завод» Стафилов Х.Г., профессор кафедры «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», Самарского государственного архитектурно-строительного университета, д.т.н. Хлыстов А.И. и соискатель Власов А.В., составили настоящий акт о том, что результаты проведенных научных исследований в Самарском государственном архитектурно-строительном университете апробированы на производственных площадях кирпичного завода ООО «ТД «Бузулукский кирпичный завод» (Оренбургская область). В процессе опытно-промышленной проверки апробированы составы модифицированных жаростойких бетонов и растворов на основе нанотехногенного сырья – шлама щелочного травления алюминия, образующегося на Самарском металлургическом заводе в виде промышленного отхода. Разработанные модифицированные составы жаростойких композитов применялись для изготовления футеровок вагонеток туннельных печей. Результаты производственных испытаний показали, что разработанные составы модифицированных жаростойких бетонов на глиноземистом цементе, значительно увеличили срок службы (долговечность) футеровок до капитального ремонта более чем в 4 раза, по сравнению с конструкциями футеровок, изготовленных из традиционных штучных огнеупоров.

Таким образом, приведенные теоретические предпосылки и лабораторные исследования в диссертационной работе Власова А.В. полностью подтвердились – введение 10% шлама щелочного травления алюминия в составы тяжелого и легкого бетонов позволяет значительно повысить их физико-термические и эксплуатационные показатели.

Исходя из расчета технико-экономических показателей экономический эффект от внедрения результатов производственных испытаний составил 285358 руб.

Директор

ООО «ТД «Бузулукский кирпичный завод»

/Х.Г. Стафилов/

Профессор кафедры «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» СГАСУ, д.т.н.

/А.И. Хлыстов/

Соискатель

/А.В. Власов/

Приложение В

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

ООО «ТД «Бузулукский кирпичный

завод»



Х.Г. Стафилов

2015 г.

ВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ФУТЕРОВКИ ВАГОНЕТОК ТУННЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖАРОСТОЙКОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ГЛИНОЗЁМИСТОГО ЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ НАНОТЕХНОГЕННОГО ОТХОДА

Настоящая инструкция устанавливает основные требования по изготовлению футеровок вагонеток туннельных печей с применением модифицированного жаростойкого бетона на основе глинозёмистого цемента и содержит указания по безопасному выполнению этих работ.

За основу при составлении инструкции взят передовой опыт проведения работ по футеровке вагонеток туннельных печей для обжига керамического кирпича.

Опыт работы предприятий в области строительной керамики свидетельствует о том, что футеровки вагонеток туннельных печей, выполненные на шамотно-глиняном растворе, недолговечны, так как раствор постепенно выкрашивается, нарушая плотность швов.

В Самарском государственном архитектурно-строительном университете разработан модифицированный жаростойкий бетон на основе глинозёмистого цемента с добавкой нанотехногенного отхода. Применение этой композиции на

заводе ООО «ТД «Бузулукский кирпичный завод» в футеровках вагонеток туннельных печей позволило значительно увеличить срок их эксплуатации.

1 Назначение

1.1 Настоящая технологическая инструкция определяет технологию изготовления футеровок вагонеток туннельных печей с применением жаростойкого бетона на основе глинозёмистого цемента с наполнителем в виде нанотехногенного отхода.

1.2 Жаростойкий бетон на основе смешанного глинозёмистого вяжущего готовится на специализированном бетонном участке Бузулукского кирпичного завода.

1.3 Максимальная температура рабочей зоны туннельных печей, в которых осуществляется обжиг керамического кирпича, составляет 1050 °С.

1.4 Нагрев печей – факельное сжигание топлива.

1.5 Режим работы печей – постоянный.

1.6 Газовая атмосфера – слабо-окислительная.

1.7 Режим работы вагонеток – периодическая их загрузка и выгрузка изделиями.

Движение вагонеток – равномерное через все зоны туннельной печи. Время нахождения в печи составляет 36-38 часов.

2 Исходные материалы и требования к ним

2.1 В качестве вяжущего для футеровки вагонеток туннельных печей применяют смешанное жаростойкое вяжущее на основе глинозёмистого цемента с добавкой нанотехногенного отхода – шлама щелочного травления алюминия.

2.2 Глинозёмистый цемент ГЦ-40 должен соответствовать требованиям ГОСТ 969-91 «Цементы глинозёмистые и высокоглинозёмистые. Технические условия». Марка цемента не ниже 400.

2.3 Для улучшения физико-термических показателей глинозёмистого вяжущего в бетонную смесь вводится в количестве 10 % от массы вяжущего

наполнитель в виде шлама щелочного травления алюминия (нанотехногенный отход с Самарского металлургического завода). Химический состав шлама щелочного травления алюминия приведён в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты химического анализа шлама щелочного травления алюминия

Содержание оксидов, масс %							П.П.П.
Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	R ₂ O	SO ₃	
Шлам щелочного травления алюминия (в сухом состоянии)							
43-59	0,3-6	1,5-2,5	0-6,3	0-4	2,5-10	0-4	29-35
Шлам щелочного травления алюминия (в прокаленном состоянии)							
84-94	1,5-2,5	1,4-4	1,5-2,5	0,9-1,5	0,7-1,3	-	-

2.4 При приготовлении жаростойких бетонов используются тяжелые и легкие заполнители. Фракционный и химический состав заполнителей приведён в таблицах 2 и 3.

2.5 В качестве тяжелых заполнителей необходимо использовать шамот, который согласно ГОСТ 28874-2004 «Огнеупоры. Классификация» относится к алюмосиликатному типу огнеупоров. По размеру зерен шамотный заполнитель подразделяется на крупный (шамотный щебень) и мелкий (шамотный песок). Кроме того шамотный заполнитель можно получать путем дробления боя (отходов) кирпича типов ША или ШБ по ГОСТ 390-96 «Изделия огнеупорные шамотные и полукислые общего назначения и массового производства. Технические условия». Зерновой состав дробленого заполнителя должен соответствовать ГОСТ Р 56304-2014 «Заполнители огнеупорные. Технические условия».

2.6 Из легких пористых заполнителей используют: керамзитовый гравий, вспученный вермикулит.

2.7 Керамзитовый гравий, отвечающий требованиям ГОСТ 32496-2013 «Заполнители пористые для легких бетонов. Технические условия» не должен содержать свободных окиси кальция CaO и окиси магния MgO, а также карбонатных включений.

Таблица 2 – Фракционный состав заполнителей жаростойких бетонов

Наименование материала	Полные остатки на ситах, %, при размере отверстия сита, мм							
	20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16
Шамотный щебень	5	47	100	-	-	-	-	-
Шамотный песок	-	-	-	5	12	56	84	100
Керамзитовый гравий	5	58	100	-	-	-	-	-
Вспученный вермикулит	-	-	-	27	39	53	83	100

Таблица 3 – Химический состав заполнителей жаростойких бетонов

Наименование материала	Химический состав, %									Огнеупорность, °C	Влажность, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	п.п.п.		
Шамот молотый	55,28	40,32	1,36	0,32	0,67	0,83	0,47	0,34	0,64	1600	6-8
Керамзитовый гравий	60,16	20,36	5,46	3,58	2,78	3,38	3,34	0,55	0,58	1200	6-8
Вспученный вермикулит	40,42	10,48	9,64	1,28	1,29	22,28	4,01	0,02	1,2	1350	1-3

2.8 Вспученный вермикулит должен соответствовать требованиям ГОСТ 12865-67 «Вермикулит вспученный», с насыпной плотностью 125 кг/м³ (при наибольшей крупности зерен 2 мм).

2.9 В качестве дополнительной теплоизоляции металлических платформ вагонеток применяется муллитокремнеземистый войлок МКРВХ-250 (с хромом), который должен соответствовать требованиям ГОСТ 23619-79 «Материалы и изделия огнеупорные теплоизоляционные муллитокремнеземистые стекловолоконные. Технические условия».

2.10 Температурные швы футеровки заполняются муллитокремнеземистой каолиновой ватой МКРП-130 с температурой применения 1150 °C, что соответствует требованиям ГОСТ 23619-79.

2.11 Для затворения жаростойких бетонов на основе смешанного глиноземистого вяжущего используется вода соответствующая требованиям ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия».

3 Подготовка материалов

3.1 Шамотный заполнитель готовят из огнеупорного боя (лома) путем дробления с использованием щековой дробилки. Рассев по фракциям осуществляется на заводском оборудовании с помощью вибросита.

3.2 Керамзитовый гравий и вспученный вермикулит являются заполнителями, изготовленными на заводе, поэтому они используются без дополнительной подготовки, т.к. соответствуют требованиям ГОСТ, указанных в пунктах 2.7-2.8.

3.3 Шлам щелочного травления алюминия (наполнитель) изначально находится в пастообразном состоянии, поэтому сначала высушивается до постоянной массы, а затем подвергается просеиванию через сито №008.

4 Составы жаростойких бетонов и растворов

4.1 Составы тяжелых и легких жаростойких бетонов разрабатываются на основе составов жаростойких бетонов №13 и №34, которые были взяты из «Руководства по возведению тепловых агрегатов из жаростойкого бетона» М. Стройиздат. 1983. С целью экономии дорогостоящего глиноземистого цемента 10 % вяжущего заменяется шламом щелочного травления алюминия.

4.2 Периферийная и верхняя (рабочая) часть футеровок изготавливается из сборных бетонных плит, которые выполняются из жаростойкой бетонной массы следующего состава:

- глиноземистый цемент ГЦ-40 – 360 кг/м^3 ;
- шлам щелочного травления алюминия (в сух. сост.) – 40 кг/м^3 ;
- шамотный щебень (фракция $5 \div 20 \text{ мм}$) – 750 кг/м^3 ;
- шамотный песок – 650 кг/м^3 ;
- вода – 300 л/м^3 .

4.3 Теплоизоляционная часть футеровки вагонеток изготавливалась с применением жаростойкой массы на пористых легких заполнителях (далее:

керамзитовермикулитобетон). Для получения керамзитовермикулитобетона был использован следующий состав массы:

- глиноземистый цемент ГЦ-40 – 360 кг/м³;
- шлам щелочного травления алюминия (в сух. сост.) – 40 кг/м³;
- керамзитовый гравий М 350, фр. 5÷10 мм – 131 кг/м³;
- керамзитовый гравий М 350, фр. 10÷20 мм – 121 кг/м³;
- вермикулит М 125 – 100 кг/м³;
- вода – 300 л/м³.

4.4 Предел прочности при сжатии жаростойких бетонов на основе смешанного глиноземистого вяжущего определяется на контрольных образцах-кубах 100×100×100 мм, которые изготавливаются с помощью стандартных форм после приготовления бетонной смеси. Испытания проводятся на гидравлическом прессе П-50 по ГОСТ 20910-90. Для вычисления предела прочности при сжатии используется формула:

$$R_{\text{сж.}} = \alpha \frac{P_p}{F}, \quad (1)$$

где P_p – разрушающее усилие, Н;

F – площадь поперечного сечения образца, мм²;

α – масштабный коэффициент.

4.5 Огнеупорность смешанных жаростойких вяжущих для бетонов и растворов определяется по ГОСТ 4069-69 «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения огнеупорности». Испытание полученных жаростойких бетонов на термическую стойкость производится по ГОСТ 20910-90 «Бетоны жаростойкие. Технические условия».

4.6 Жаростойкие бетоны и раствор приготавливаются за 10÷12 минут до начала применения с использованием гравитационного бетоносмесителя СБ-100. Загрузка необходимых компонентов должна осуществляться в следующей последовательности: сначала заливается 20÷25 % воды от всего объема требуемого замеса, затем постепенно загружаются цемент и заполнитель, не

прерывая при этом подачу воды до необходимой нормы. Перемешивание смеси производится до получения однородной массы. Схватывание жаростойкой смеси наступает через 1,3÷1,5 часа, в дальнейшем для нормального твердения смеси необходимо соблюдать следующие условия: положительная температура (20 ± 2) °С и относительная влажность не менее 90 %.

4.7 Состав смешанного жаростойкого раствора аналогичен составу тяжелого жаростойкого бетона, из которого выполняются периферийные блоки и верхняя часть футеровки, со следующими особенностями: расход вяжущего необходимо увеличить на 20 % по массе, а крупный заполнитель заменить мелким.

5 Изготовление и ремонт футеровки вагонеток туннельных печей

5.1 Футеровочные работы вагонеток туннельных печей должны производиться согласно строительных норм и технических условий проекта.

5.2 Все работы, связанные с футеровкой вагонетки, разрешается производить только при условии исправного состояния, когда все рабочие детали исправны и соответствуют техническим требованиям.

5.3 Перед выполнением основных футеровочных работ на новых туннельных вагонетках на основание металлического каркаса вагонетки укладывается теплоизоляционный материал (муллитокремнеземистый войлок).

5.4 Футеровочные работы на новых туннельных вагонетках выполняются в следующей технологической последовательности:

- устройство периферийной зоны печной вагонетки из сборных жаростойких бетонных блоков;
- выполнение внутренней монолитной части (теплоизолятора) футеровки из легкого бетона (керамзитоввермикулитобетон);
- монтаж сборных жаростойких блоков верхней рабочей части футеровки вагонетки;
- заполнение вертикальных температурных швов муллитокремнеземистой каолиновой ватой.

5.5 Укладка сборных жаростойких блоков осуществляется в строгом соответствии с рабочим проектом. При кладке блоков на жаростойкий раствор должны соблюдаться требования к толщине швов: горизонтальные – (3 ± 1) мм, а вертикальные – $5\div 6$ мм.

5.6 В местах соприкосновения периферийной части футеровки с её срединной частью устраиваются вертикальные температурные швы толщиной $10\div 15$ мм. Данные швы заполняются муллитокремнеземистой каолиновой ватой.

6 Техника безопасности при футеровке печных вагонеток

6.1 При производстве футеровочных работ необходимо руководствоваться СП 12-135-2003 «Безопасность труда в строительстве. Отраслевые типовые инструкции по охране труда» и настоящей временной технологической инструкцией.

6.2 При выполнении демонтажных и ремонтных работ максимальная температура отдельных заменяемых элементов и футеровки в целом не должна превышать 40°C , а место проведения футеровочных работ должно иметь достаточное освещение.

6.3 Лицам, выполняющим футеровочные работы должна выдаваться спецодежда, а во избежание попадания мелких частиц в глаза и дыхательные пути каждый рабочий обязан одевать защитные очки и респиратор.

6.4 Инструмент, с помощью которого выполняются футеровочные работы, должен находиться в исправном состоянии.

6.5 Без предварительного инструктажа (под роспись) по правилам техники безопасности рабочие не должны допускаться к производству футеровочных работ.

Составители:

Профессор кафедры «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» СГАСУ, д.т.н.  /А.И. Хлыстов/

Соискатель

 /А.В. Власов/