

DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-30-37

*Гавшина О.В., аспирант,
Яшкина С.Ю., инженер,
Яшкин А.Н., магистрант,
Дороганов В.А.*, кандидат технических наук, доцент,
Морева И.Ю., кандидат технических наук,
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия*
*Ответственный автор E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ И МИКРОСТРУКТУРУ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Аннотация: статья посвящена комплексному исследованию влияния модифицирующих дисперсных добавок корундового состава (реактивный, табулярный, диспергирующий глинозем) и искусственного керамического вяжущего на сроки схватывания и микроструктуру высокоглиноземистого цемента. Искусственные керамические вяжущие глиноземистого состава характеризуются сходным химическим, фазовым и зерновым составом с модифицирующими добавками и отличаются наличием частиц менее 100 нм (до 0,5%). Исследуемые материалы представляют собой тонкодисперсные полифракционные системы от 0,1 до 13 мкм с максимальным содержанием частиц диаметром 2-10 мкм. При этом более грубодисперсными являются диспергирующий и реактивный глинозем. Методом микроскопии установлено, что вводимые добавки значительно уплотняют структуру образцов высокоглиноземистого цемента, в наибольшей степени это характерно для составов с добавлением искусственного керамического вяжущего.

Проведены исследования влияния дисперсных добавок на сроки схватывания цементных масс. Установлено, что введение искусственного керамического вяжущего или диспергирующего глинозема в количестве 0,5% почти в два раза ускоряет начало твердения состава, однако дальнейшее увеличение содержания добавки никак не влияют на этот показатель. Максимальное сокращение времени начала и в целом всего интервала схватывания вызывает введение 5% табулярного глинозема.

Ключевые слова: высокоглиноземистый цемент, дисперсные добавки, искусственные керамические вяжущие, глинозем, огнеупорные бетоны

Введение

Огнеупорные бетоны - это неметаллические композиционные материалы, предназначенные для использования в условиях высоких температур в различных тепловых агрегатах, с огнеупорностью до 1580°C. Огнеупорные бетоны, являющиеся капиллярно-пористыми материалами, характеризуются закономерной связью структуры с прочностью, деформативностью, термостойкостью, устойчивостью к расплавам [1, 2]. Высокие эксплуатационные характеристики огнеупорных бетонов нового поколения обеспечиваются на стадии проектирования и изготовления посредством правильного выбора всех исходных материалов и состава бетона с учетом условий службы.

Традиционно огнеупорные бетоны состоят из заполнителя, вяжущего материала, различных добавок, и обладают ограниченной усадкой при температуре применения [3]. Функция вяжущего сводится к обеспечению обязательной транспортной и монтажной прочности бетонов после твердения и сушки [4-6]. В структуре бетона вяжущее совместно с тонкомолотыми добавками является матричной (непрерывной) фазой, в которой при нагреве до температур, предшествующих спеканию, протекают необратимые дестабилизирующие процессы и отмечается существенное снижение термомеханических характеристик материала [7, 8]. В связи с этим, актуальным представляется снижение содержания цемента в огнеупорных бетонах при сохранении необходимых физико-механических свойств, а также получение новых огнеупорных материалов с применением новых вяжущих [9].

Для интенсификации химических процессов, происходящих в бетонах, вводятся различные добавки, влияющие на технологические свойства материала. Так, уменьшение величины или полное устранение падения прочности глиноземистого цемента при его твердении можно осуществить путем обогащения продуктов твердения гелеобразной формой. Последнее может быть достигнуто увеличением содержания в глиноземистом цементе двухкальциевого силиката или путем введения в цемент добавки глинозема [10-12].

При работе с бетонами большое значение имеют сроки схватывания, так как при затворении водой начинается процесс дегидратации и твердения [13, 14]. Однако для влияния на этот процесс необходимо

понимать, как происходит твердение, какие добавки ускоряют сроки схватывания и улучшают физико-механические свойства [15, 16].

Материалы и методы

В работе были изучены исходные свойства импортных добавок табулярного (ТГ), реактивного (РГ) и диспергирующего (ДГ) глиноземов, а также искусственной керамической вяжущей (ИКВ) дисперсной системы глиноземистого состава. При помощи рентгенофлуоресцентного метода был проведен сопоставительный анализ химического состава дисперсных добавок, который представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав дисперсных добавок

Table 1

Chemical composition of particulate additives

Название добавки	Содержание оксидов, %				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
ТГ	99,41	0,03	0,02	0,46	0,02
РГ	99,38	0,03	0,01	0,54	0,02
ДГ	98,34	0,12	0,05	1,38	0,03
ИКВ	97,91	0,90	0,04	0,32	0,09

Химический состав высокоглиноземистого цемента представлен в табл.2.

Таблица 2

Химический состав высокоглиноземистого цемента

Table 2

Chemical composition of high-clay cement

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
Цемент	72,7	0,24	0,43	0,63	0,34	26,17

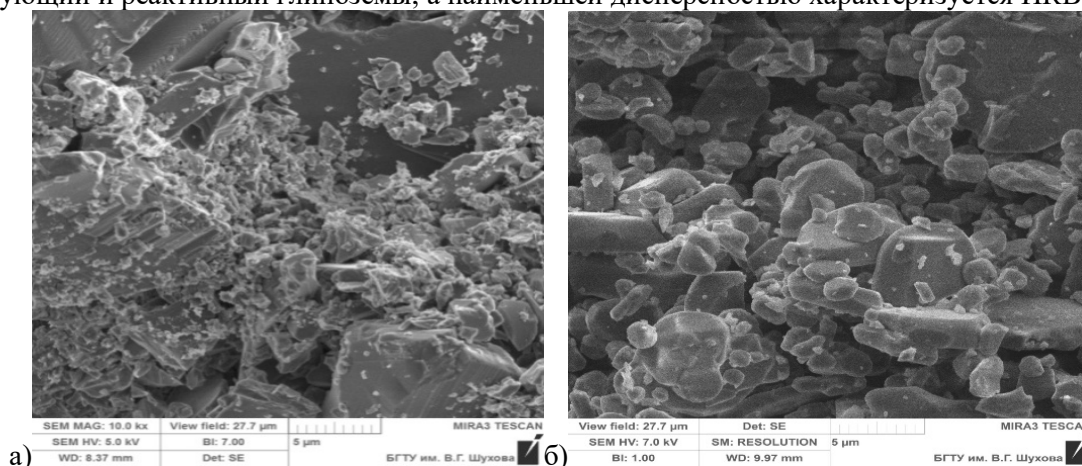
Микроструктура указанных добавок была исследована с помощью метода микроскопии на бинокулярном стереомикроскопе. Анализ зерновых составов проводился на лазерном анализаторе размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTecplus, рис. 2.

Для исследований сроков схватывания готовили составы, состоящие из исходного высокоглиноземистого цемента с добавлением модифицирующих добавок в количестве 0,5, 5 и 10%, а также контрольный образец из цемента без добавок.

Сроки схватывания определяли при помощи прибора Вика.

Результаты и обсуждения

Все исследуемые материалы относятся к тонкодисперсным системам с разным зерновым распределением. Согласно полученным данным, наиболее крупнодисперсными из них являются диспергирующей и реактивный глиноземы, а наименьшей дисперсностью характеризуется ИКВ (рис. 2, 3).



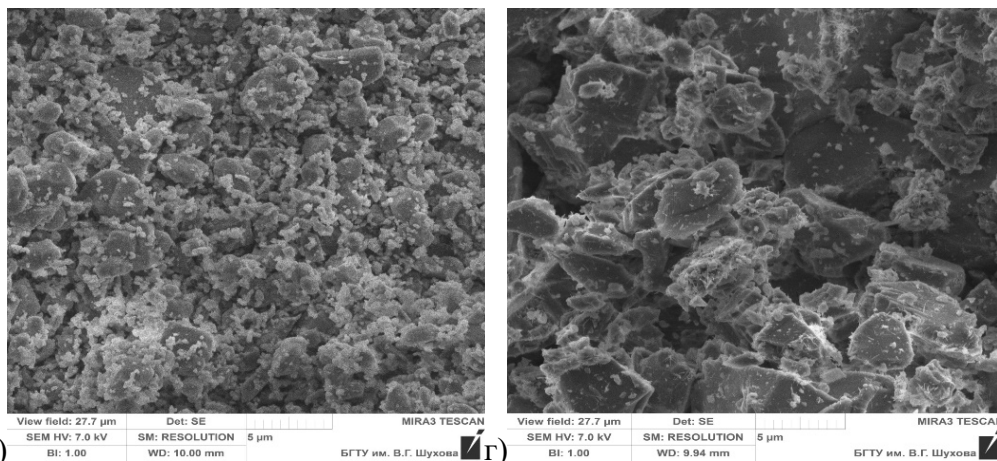


Рис. 1. Микрофотографии дисперсных систем: а) ИКВ, б) реактивный глинозем, в) табулярный глинозем, г) диспергирующий глинозем
Fig. 1. Microphotos of dispersed systems: a) artificial ceramic binder, b) reactive alumina, c) tabular alumina, d) dispersing alumina

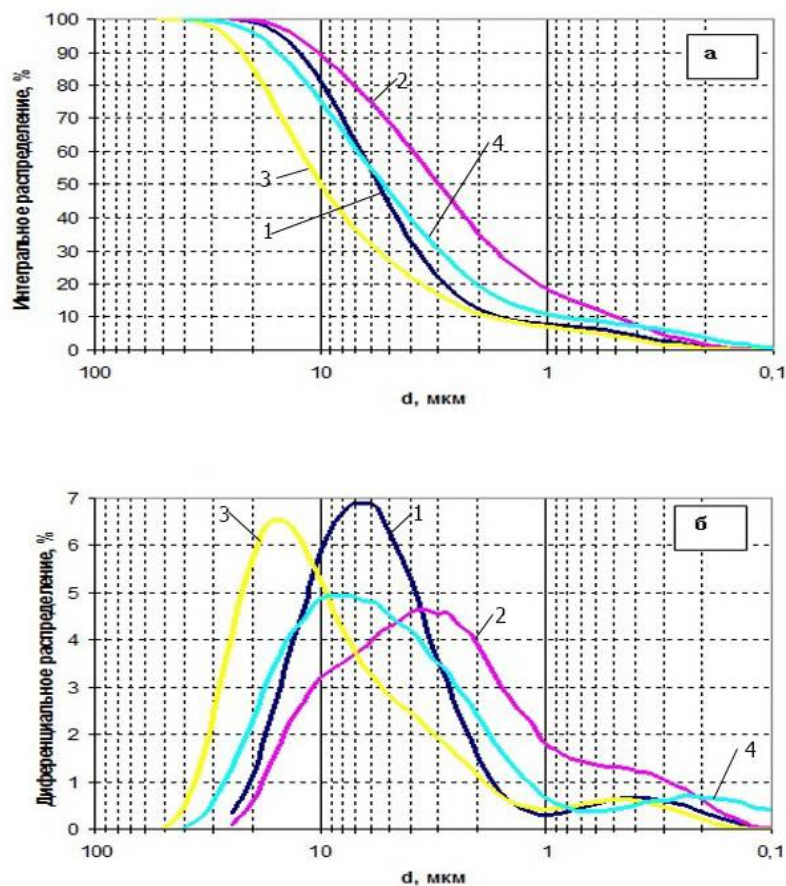


Рис. 2. Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределение частиц дисперсных систем:
1 – реактивный глинозем (РГ), 2 – табулярный глинозем (ТГ),
3 – диспергирующий глинозем (ДГ), 4 – искусственное керамическое вяжущее (ИКВ)
Fig. 2. Integral (a) and differential (b) distribution of particles of dispersed systems:
1 – reactive alumina (TG), 2 – tabular alumina (TG),
3 – dispelrsing alumina (DG), 4 – artificeal ceramic binder (ICV)

По графикам интегрального и дифференциального распределения частиц в исследуемых материалах видно, что максимальным средним медианным диаметром 10 мкм характеризуется реактивный глинозем (максимальное содержание частиц диаметром 14-18 мкм, коэффициент полидисперсности $K_{п}=4,8$). Табулярный глинозем представлен частицами со средним медианным диаметром 3 мкм, преобладающая фракция 2,8 – 4 мкм. Для диспергирующего глинозема определяются минимальное значение коэффициента полидисперсности 3,5 и максимальное содержание частиц 6-7 мкм, при среднем медианном диаметре 5,5 мкм.

Искусственное керамическое вяжущее отличается высокой степенью полидисперсности: $K_n = 5,7$, что сопоставимо с данными для табулярного глинозема. Средний медианный диаметр ИКВ также аналогичен табулярному и составляет 5,5 мкм, при этом в системе максимальной концентрацией характеризуются частицы с диаметром 7-10 мкм. Следует подчеркнуть, что отличительной особенностью зернового распределения ИКВ является наличие 0,5% частиц диаметром менее 0,1 мкм (100 нм), что существенно повышает удельную поверхность системы.

Микроструктура высушенных образцов исходного цемента и составов с добавками указанных видов глинозема и ИКВ (10% масс.) представлены на рис. 3 и рис. 4.

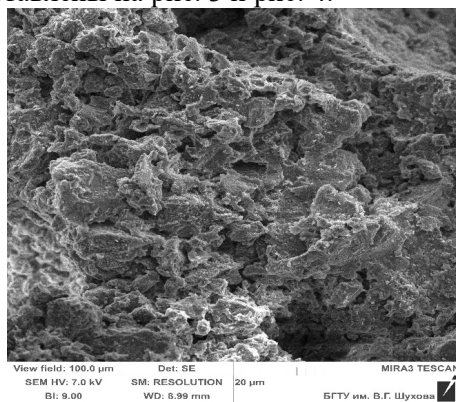


Рис. 3. Микрофотография дисперсной системы исходного цемента
Fig. 3. Micrograph of dispersed system of initial cement

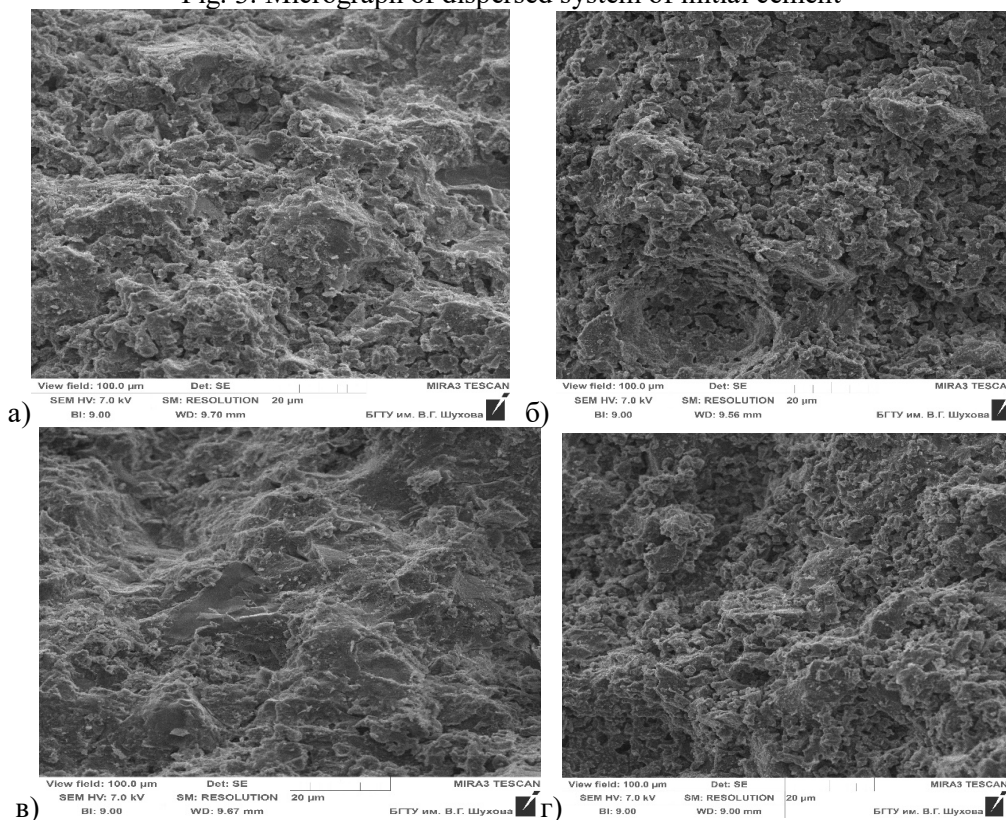


Рис. 4. Микрофотографии дисперсных систем полученных составов с содержанием введенных добавок 10%: а) с диспергирующим глиноземом, б) с реактивным глиноземом, в) с искусственным керамическим вяжущим (ИКВ), г) с табулярным глиноземом
Fig. 4. Microphotographs of dispersed systems of the obtained compositions with the content of added additives of 10%: a) with dispersing alumina, b) with reactive alumina, c) with artificial ceramic binder (IKV), d) with tabular alumina

Структура контрольных образцов высокоглиноземистого цемента без исследуемых добавок достаточно рыхлая и пористая (рис. 3). Введение реактивного глинозема способствует созданию более плотной упаковки, особенно по сравнению с добавкой диспергирующего глинозема. (рис. 4). Образцы обладают пористостью $P_{отк} = 24\%$.

Наиболее плотную структуру имеют образцы состава с добавкой 10% ИКВ, что, скорее всего, связано с наличием коллоидной (менее 100 нм) фракции.

Изучены сроки схватывания указанных составов. Показано, что с увеличением содержания реактивного глинозема в составе время начала схватывания уменьшается (рис. 5). Введение в состав 0,5% диспергирующего глинозема или 0,5% искусственного керамического вяжущего снижает время начала схватывания в 2 раза, однако дальнейшее увеличение их содержания никак не отражается на времени начала схватывания. Установлено, что максимальное сокращение срока начала схватывания вызывает введение 5% табулярного глинозема.

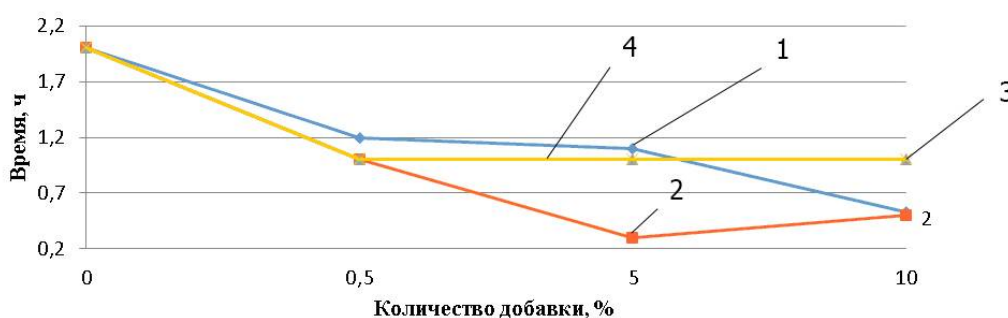


Рис. 5. Зависимость времени начала схватывания высокоглиноземистого цемента от количества добавки: 1 – реактивный глинозем, 2 – табулярный глинозем, 3 – диспергирующий глинозем, 4 – искусственное керамическое вяжущее

Fig. 5. Dependence of the start time of setting high-alumina cement on the amount of additive: 1 – reactive alumina, 2 – tabular alumina, 3 – dispersing alumina, 4 – artificial ceramic binder

Изменение сроков конца схватывания исследуемых составов показано на рис. 6. Введение ИКВ и диспергирующего глинозема практически не изменяет срок схватывания бетона.

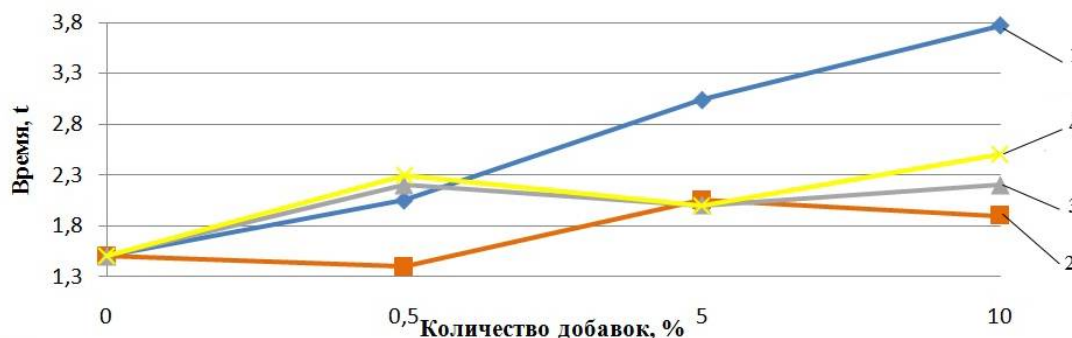


Рис. 6. Зависимость времени конца затвердевания высокоглиноземистого цемента от количества добавки: 1 – реактивный глинозем (РГ), 2 – табулярный глинозем (ТГ), 3 – диспергирующий глинозем (ДГ), искусственное керамическое вяжущее (ИКВ)

Fig. 6. The dependence of the end time of the curing of high alumina cement from the amount of additive: 1 – reactive alumina (TG), 2 – tabular alumina (TG), 3 – dispersing alumina (DG), artificial ceramic binder (IKV)

Данные, приведенные на графике, наглядно показывают, что состав с добавкой реактивного глинозема значительно увеличивает сроки конца схватывания, а введение табулярного глинозема, наоборот, время конца схватывания уменьшается чуть больше, чем на 1ч.

Для увеличения срока возможной транспортировки, чтобы бетон не схватился, можно рекомендовать добавку реактивного глинозема. Это позволит расширить возможность эксплуатации бетонных смесей.

На рис. 7 показаны зависимости изменения временного интервала между началом и концом схватывания исследуемых составов с различным содержанием добавок.

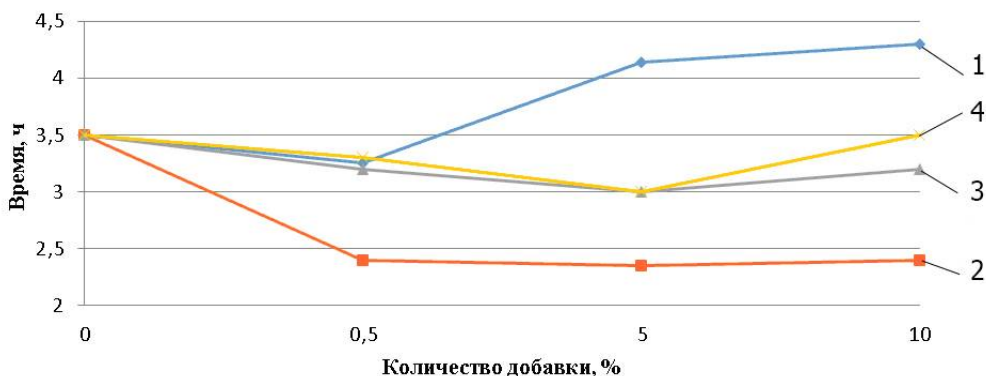


Рис. 7. Период между началом схватывания и концом схватывания образцов:
1 – реактивный глинозем, 2 – табулярный глинозем, 3 – диспергирующий глинозем,
4 – искусственное керамическое вяжущее (ИКВ)

Fig. 7. Period between the start of setting and the end of setting of samples:
1 – reactive alumina, 2 – tabular alumina, 3 – dispersing alumina,
4 – artificial ceramic binder (IKV)

Согласно полученным зависимостям, наибольшие сроки схватывания имеет состав добавлением реактивного глинозема: почти на час больше по сравнению с контрольным составом. Минимальный интервал схватывания имеет состав с добавлением ИКВ в количестве 0,5%, и увеличение содержания добавки никак это показатель не меняет.

Выводы

При анализе дисперсных систем установлено, что широко распространенные модифицирующие керамические дисперсии импортного производства для огнеупорных систем на основе гидратационных вяжущих в основном состоят из 98-99% α - Al_2O_3 и 0,3-1,4% Na_2O . По фазовому составу они характеризуются наличием в основном тонкодисперсной фазы корунда с незначительной примесью алюминатов натрия, а также гидроксида алюминия. Установлено, что импортные модифицирующие добавки представляют собой тонкодисперсные полифракционные системы от 0,1 до 13 мкм с максимальным содержанием частиц диаметром 2-10 мкм. Обнаружено, что искусственные керамические вяжущие глиноземистого состава характеризуются сходным химическим, фазовым и зерновым составами с импортными модифицирующими добавками и отличаются наличием частиц менее 100 нм (до 0,5%).

Вводимые добавки оказывают влияние на пористость, уменьшая ее, при этом наиболее плотную структуру имеют образцы состава с добавлением ИКВ, а более пористую – образцы контрольного состава на основе чистого высокоглиноземистого цемента.

Влияние добавок на сроки схватывания неоднозначно. Так, введение ИКВ или диспергирующего глинозема в количестве 0,5% почти в два раза ускоряет начало твердения состава, однако дальнейшее увеличение содержания добавки никак не влияют на этот показатель. Максимальное сокращение времени начала и в целом всего интервала схватывания вызывает введение 5% табулярного глинозема.

Литература

1. Гавшина О.В., Дороганов В.А., Евтушенко Е.И. Разработка состава масс для производства керамобетонов корундового состава // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. №2 (33). Часть 1. С. 31 – 33.
2. Banerjee S. Monolithic Refractories. Singapore – New Jersey – London – Hong-Kong, World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., 1998.
3. Jshikawa M., Taoka K. Energy and Resource Saving and Dusty Environment in Monolithic Refractories // Taikabutsu-Refractories. 2000. V. 52. №4. P. 234 – 239.
4. Doroganov V.A., Doroganov E.A., Peretokina N.A. and etc. Corundum and Zirconia Composites Based on Artificial Ceramic Binders // Refractories and Industrial Ceramics. 2016. V. 57. N1. P. 92 – 97.
5. Дороганов В.А., Дороганов Е.А., Трепалина Ю.Н., Перетокина Н.А., Евтушенко Е.И., Гавшина О.В. Огнеупорные композиционные материалы на основе модифицированных искусственных керамических вяжущих // Новые огнеупоры. 2015. № 3. С. 40.

6. Онищук В.И., Дороганов В.А., Гливуk А.С., Коробанова Е.В. Стекольные суспензии как основа для получения пористых материалов // Сб. докладов Научно-технические технологии и инновации: Междунар. науч.-практ. конф. Белгород, 2016. Ч. 1. С. 309 – 315.
7. Пивинский Ю.Е., Онищук В.И., Дороганов В.А. и др. Зависимость технологических параметров высококонцентрированных керамических и стекольных вяжущих суспензий сложных составов от химической природы твердой фазы // Вестник БГТУ им.В.Г. Шухова. 2016. №9. С. 175 – 182.
8. Burgos-Montes O., Álvarez M., H. de Aza A., Pena P., Baudín C. The main role of silica – Based cement free binders on the microstructural evolution and mechanical behaviour of high alumina castables // Journal of the European Ceramic Society. V. 38. Issue 11, September 2018. P. 4137 – 4148.
9. Корундовые и циркониевые композиты на основе искусственных керамических вяжущих / В.А. Дороганов, Е.А. Дороганов, Н.А. Перетоккина и др. // Новые огнеупоры. 2016. №2. С. 50 – 56.
10. Пивинский Ю.Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Низкоцементные бетоны, наливные вибрационные тиксотропные огнеупорные массы // Огнеупоры. 1992. №7. С. 12 – 21.
11. Chen J., Liang C., Li B., Wang E., Hou X. The effect of nano- γ -Al₂O₃ additive on early hydration of calcium aluminate cement // Construction and Building Materials, V. 158. 15 January 2018. P. 755 – 760.
12. Mandacka-Kamień L., Rapacz-Kmita A., Wójcik Ł. The effect of the addition of polypropylene fibres on the properties of corundum refractory concretes with a low cement content and an addition of aluminium phosphate // Ceramics International, Volume 40, Issue 10, Part A, December 2014. P. 15663 – 15668.
13. Зайцев С.В., Дороганов В.А., Дороганов Е.А., Вареникова Т.А. Исследование тонкодисперсных модифицирующих добавок для огнеупорных бетонов // Новые огнеупоры. 2017. №3. С. 41 – 42.
14. Пивинский Ю.Е. Новые огнеупорные бетоны. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1996. 148 с.
15. Doroganov V.A., Doroganova E.V., Gokova E.N., Onishchuk V.I. The study of structural and mechanical properties of the disperse systems for additive technologies // International Journal of Pharmacy & Technology/IJPT| Dec-2016. V. 8. Issue N4. P. 22496 – 22505
16. Вареникова Т.А., Дороганов В.А., Смирнова М.А. Корундовые легковесные огнеупоры на основе гидравлических вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. №5. С. 64 – 69.

References

1. Gavshina O.V., Doroganov V.A., Evtushenko E.I. Razrabotka sostava mass dlya proizvodstva keramobetonov korundovogo sostava. Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal. 2015. 2 (33-1). P. 31 – 33. (rus.)
2. Banerjee S. Monolithic Refractories. Singapore – New Jersey – London – Hong-Kong, World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., 1998.
3. Jshikawa M., Taoka K. Energy and Resource Saving and Dusty Environment in Monolithic Refractories. Taikabutsu-Refractories. 2000. 52 (4). P. 234 – 239.
4. Doroganov V.A., Doroganov E.A., Peretokina N.A. and ets. Corundum and Zirconia Composites Based on Artificial Ceramic Binder. Refractories and Industrial Ceramics. 2016. 57 (1). P. 92 – 97.
5. Doroganov V.A., Doroganov E.A., Trepalina YU.N., Peretokina N.A., Evtushenko E.I., Gavshina O.V. Ogneupornye kompozicionnye materialy na osnove modifitsirovannykh iskusstvennykh keramicheskikh vyazhushchih. Novye ogneupory. 2015. 3. P. 40. (rus.)
6. Onishchuk V.I., Doroganov V.A., Glivuk A.S., Korobanova E.V. Stekol'nye suspenzii kak osnova dlya polucheniya poristykh materialov. Sb. dokladov Nauchno-issledovatel'skij zhurnal. 2016. 1. P. 309 – 315. (rus.)
7. Pivinskij YU.E., Onishchuk V.I., Doroganov V.A. i dr. Zavisimost' tekhnologicheskikh parametrov vysokokoncentrirovannykh keramicheskikh i stekol'nykh vyazhushchih suspenzij slozhnykh sostavov ot himicheskoy prirody tverdoj fazy. Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova. 2016. 9. P. 175 – 182. (rus.)
8. Burgos-Montes O., Álvarez M., H. de Aza A., Pena P., Baudín C. The main role of silica – Based cement free binders on the microstructural evolution and mechanical behaviour of high alumina castables. Journal of the European Ceramic Society. 38 (11). 2018. P. 4137 – 4148.
9. Doroganov V.A., Doroganov E.A., Peretokina N.A. i dr. Korundovye i cirkonievye kompozity na osnove iskusstvennykh keramicheskikh vyazhushchih. Novye ogneupory. 2016. 2. P. 50 – 56. (rus.)
10. Pivinskij YU.E. Ogneupornye betony novogo pokoleniya. Nizkocementnye betony, nalivnye vibracionnye tixotropnye ogneupornye massy. Ogneupory. 1992. 7. P. 12 – 21. (rus.)
11. Chen J., Liang C., Li B., Wang E., Hou X. The effect of nano- γ -Al₂O₃ additive on early hydration of calcium aluminate cement. Construction and Building Materials. 2018. 158. P. 755 – 760.

12. Mandecka-Kamień L., Rapacz-Kmita A., Wójcik Ł. The effect of the addition of polypropylene fibres on the properties of corundum refractory concretes with a low cement content and an addition of aluminium phosphate. *Ceramics International*. 40 (10), Part A, December 2014. P. 15663 – 15668.
13. Zajcev S.V., Doroganov V.A., Doroganov E.A., Varenikova T.A. Issledovanie tonkodispersnyh modifitsiruyushchih dobavok dlya ogneupornyh betonov. *Novye ogneupory*. 2017. 3. P. 41 – 42. (rus.)
14. Pivinskij YU.E. *Novye ogneupornye betony*. Belgorod: Izd-vo BelGTASM, 1996. 148 p. (rus.)
15. Doroganov V.A., Doroganova E.V., Gokova E.N., Onishchuk V.I. The study of structural and mechanical properties of the disperse systems for additive technologies. *International Journal of Pharmacy & Technology/IJPT* Dec-2016. 8 (4). P. 22496 – 22505.
16. Varenikova T.A., Doroganov V.A., Smirnova M.A. Korundovye legkovesnye ogneupory na osnove gidravlicheskih vyazhushchih. *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova*. 2017. 5. P. 64 – 69. (rus.)

*Gavshina O.V., Postgraduate,
Yashkina S.Yu., Engineer,
Yashkin A.N., Master Student,
Doroganov V.A. *, Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Moreva I.Yu., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia*
*Corresponding author E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

STUDY OF THE EFFECT OF PARTICULATE ADDITIVES ON THE SETTING TIME AND MICROSTRUCTURE OF HIGH-ALUMINA CEMENT

Abstract: the paper is devoted to a full-scale study of corundum modifying dispersed additives (reactive, tabular, dispersing alumina) and artificial ceramic binder, their impact on high-alumina cement microstructure and setting time. Artificial ceramic binders are characterized by similar chemical, phase and grain composition with modifying corundum additives and characterized by the presence of particles less than 100 nm (up to 0.5%). The studied materials are finely dispersed polyfractional systems from 0.1 to 13 μm with a prevailing grading fraction of 2-10 μm. In this case, dispersing and reactive alumina are more coarse. Using the microscopy method it was established that the corundum additives increase packing density of high-alumina cement samples, especially with artificial ceramic binder addition. Studies of dispersed additives effect on the setting time of cement was conducted. It is established that the adding of artificial ceramic binder or dispersing alumina at 0.5% is speeding up the initial setting, but a further increasing of the additive content does not affect this indicator. The maximum reduction of setting time is caused by the introduction of 5% tabular alumina.

Keywords: high-alumina cement, dispersed additives, artificial ceramic binders, alumina, refractory concretes

Для цитирования: Гавшина О.В., Яшкина С.Ю., Яшкин А.Н., Дороганов В.А., Морева И.Ю. Исследование влияния дисперсных добавок на сроки схватывания и микроструктуру высокоглиноземистого цемента // *Строительные материалы и изделия*. 2018. Том 1. №4. С. 30 – 37. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-30-37

For citation: Gavshina O.V., Yashkina S.Yu., Yashkin A.N., Doroganov V.A., Moreva I.Yu. Study of the effect of particulate additives on the setting time and microstructure of high-alumina cement. *Construction Materials and Products*. 2018. 1 (4). P. 30 – 37. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-30-37

*Поступила в редакцию 2 июня 2018 г.
Принята в доработанном виде 11 сентября 2018 г.
Одобрена для публикации 19 ноября 2018 г.*

*Received: June 2, 2018.
Revised: September 11, 2018.
Accepted: November 19, 2018.*