

И. Демидова-Буйзинене, д. т. н. И. Пундиене (✉)

Научный институт термоизоляции Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УДК 666.974.2:666.762.1].001.5

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ДЕФЛОКУЛЯНТА НА ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖАРОСТОЙКОГО БЕТОНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Представлены результаты рентгенографических исследований цементной матрицы с добавкой композиции из двух дефлокулянтов — триполифосфата натрия и поликарбоксилатного эфира после твердения и термообработки при температурах 60–110 °С. Оценено влияние композиционного дефлокулянта на изменения физико-механических свойств и термостойкость бетонов после обжига при 1000 и 1200 °С.

Ключевые слова: композиционный дефлокулянт, гидратация, прочность, среднецементный жаростойкий бетон.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что можно влиять на процесс гидратации, реологические и физико-химические свойства бетона, комбинируя различные дефлокулянты, так как их действие проявляется в разное время гидратации. Например, при совместном применении карбоната лития и трицитрата натрия (ускорителя и замедлителя процесса) оба дефлокулянта не ингибируют действия друг друга и проявляют свои свойства в разные сроки гидратации. Трицитрат натрия продлевает живучесть теста, а карбонат лития, хотя и способствует расслоению теста, сокращает время схватывания [1]. Совместное действие дефлокулянтов трицитрата натрия и Melment F10 позволяет регулировать реологические свойства цементного теста в течение определенного времени, причем трицитрат натрия обеспечивает растекаемость теста в ранние сроки, а Melment F10 обеспечивает высокую растекаемость в более поздние сроки. То же происходит и при комбинации трицитрата натрия и триполифосфата натрия, или Darvan 7S и Melment F10, хотя для достижения нужного эффекта количество дефлокулянта должно быть значительное (0,5 %). Трицитрат натрия действует достаточно быстро, но имеет очень узкий диапазон дозирования (не более 0,08 %). Поэтому для улучшения растекаемости или коррекции времени схватывания теста рекомендуется использовать композиции трицитрата натрия с одним из следующих де-

флокулянтов: триполифосфатом натрия, Melment F10, Darvan 7S или Migly 100 [1, 2].

Совместное применение триполифосфата натрия и лимонной кислоты обеспечивает текучесть бетонной смеси с добавкой микрокремнезема при низкой водопотребности. В растворе триполифосфат натрия образует тончайшую пленку с отрицательным зарядом на поверхности зерен цемента, которая вызывает взаимное отталкивание частиц. Одновременно снижается адсорбция ультрадисперсных частиц микрокремнезема, также обладающих отрицательным зарядом. Лимонная кислота снижает щелочность раствора триполифосфата натрия, усиливая его диспергирующие свойства, причем количество ее менее 0,012 мас. % не оказывает положительного влияния на реологические свойства, а избыток (более 0,015 мас. %) ухудшает процесс твердения бетона [2].

На том же принципе основывается взаимодействие гексаметафосфата натрия и борной кислоты или карбоната натрия, Darvan 7S и борной кислоты [3]. Хорошо известно, что нитрат кальция является ускорителем, а лимонная кислота — замедлителем процесса гидратации, но их композиция позволяет замедлить процесс гидратации, продлить и уменьшить тепловыделение. Подобное взаимодействие замечено при совместном применении нитрата кальция с винной кислотой [4]. Применение добавки карбамида тормозит процесс гидратации и уменьшает количество выделившегося тепла. Однако при совместном применении карбамида с нитратом кальция ускоряются процессы начала схватывания, но не меняются сроки конца схватывания. Ранее проведенными нами исследованиями



И. Пундиене
E-mail: ina.pundiene@gmail.com

было установлено [5–7], что при помощи добавки из двух дефлокулянтов (триполифосфата натрия и поликарбоксилатного эфира Castament FS-20) можно регулировать реологию теста и формирование структуры среднецементного жаростойкого бетона с муллитовым заполнителем и добавкой микрокремнезема.

Использование добавки Castament FS-20 в композитном дефлокулянте делит процесс гидратации на 3 этапа (при использовании триполифосфата натрия замечено только два этапа). Установлено, что применение добавки из двух дефлокулянтов в конечном итоге приводит к значительному увеличению предела прочности при сжатии материала после сушки (140–160 МПа) и обжига. Этот показатель почти в 2 раза превышает предел прочности при сжатии бетонов с одним из дефлокулянтов (60–90 МПа). Исследованиями установлено, что именно во время сушки проявляется взаимодействие обоих дефлокулянтов и происходит набор прочности образцов бетона. Однако более точный механизм набора прочности остается невыясненным. Очевидно, что композитный дефлокулянт меняет ход гидратации в системе цемент – микрокремнезем и способствует образованию новых структур.

Исследованиями гидратации алюминатного цемента и микрокремнезема и образования минерала стратлингита посвящено немало публикаций, например [8, 9]. Исследователи считают, что его образование сдерживает падение прочности в образцах в процессе выдержки и сушки, когда происходит конверсия гексагональных кристаллогидратов в их кубическую форму, что при дальнейшем обжиге минимизирует кристаллизацию СА и увеличивает образование минералов C_2AS и CAS_2 при более низких температурах [10–14]. Некоторые исследователи считают, что минерал стратлингит в процессе обжига переходит только в геленит CAS_2 [11, 13, 15]. При комнатной температуре 20 °C [16] в процессе гидратации алюминатного цемента с микрокремнеземом в течение 3 сут образуются только кристаллогидраты типа $(C-A-H_n)$. Возникновение структур $CASH_n$ фиксируется только на вторые-третьи сутки твердения при 40 °C [8, 10]. Как видно, образование стратлингита происходит при определенных условиях — длительная выдержка во влажных условиях [8, 13, 17–19] или повышенная примерно до 65 °C температура [10, 20].

Данные о влиянии pH на процесс образования стратлингита противоречивые. Некоторые исследователи считают [19, 21], что при высоких значениях pH среды микрокремнезем реагирует с минералами цемента с образованием силикатов. Эта реакция ускоряется в присутствии повышенного количества ионов щелочных металлов, которые могут выступать в качестве катализатора, активирующего поверхность микрокремнезема. Силикатные анионы затем

реагируют с гидратированными алюминатами кальция с образованием стратлингита. Но данные [22] показывают обратное, и исследователи пришли к заключению, что стратлингит образуется в системах глиноземистого цемента с микрокремнеземом при низких значениях pH. Проведенный обзор дает представление о том, что образование стратлингита в системе цемент – микрокремнезем сложный процесс. В связи с этим возможность получения стратлингита без дополнительных специальных условий, только применяя добавку из двух дефлокулянтов, — актуальна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении исследований были использованы следующие материалы: микрокремнезем (SiO_2 96,1 %) марки RW-Fuller (МК), средний размер частиц которого около 150 нм; глиноземистый цемент Gorkal-70 (Г70) с содержанием Al_2O_3 не менее 70 %, шамотный заполнитель фракции 0–10 мм, который изготавливали из шамотного кирпича марки ША ($Al_2O_3 \geq 30$ %) путем дробления и отсева на ситах; дефлокулянты Castament FS 20 (FS) и безводный триполифосфат натрия $Na_5P_3O_{10}$ технический (NT).

Для калориметрических и рентгенографических исследований были приготовлены образцы цементной матрицы 7 составов из Г70 и МК при соотношении 2,33 : 1, в образцах менялись только количество и соотношение дефлокулянта. Соотношение дистиллированной воды и твердого компонента было постоянным и составляло 0,27. Размер образцов для рентгенографических исследований был выбран такой же, как и для образцов бетона (70×70×70 мм). В образцах с одиночными NT или FS-20 их количество составляло 0,3 % от количества твердого компонента. В образцах с добавкой из двух дефлокулянтов (далее композиционный дефлокулянт или КД) их общее количество не превышало 0,3 % для удобства сравнения с результатами, полученными при введении отдельных дефлокулянтов (кроме составов для калориметрических исследований). Составы были обозначены NT0,1 + FS0,1 (соотношение дефлокулянтов 1 : 1), NT0,1 + FS0,2 (1 : 2), NT0,2 + FS0,1 (2 : 1), NT0,1 + FS0,3 (1 : 3) и NT0,3 + FS0,1 (3 : 1).

Калориметрический анализ проводили калориметром TONICAL. Масса образца цементной матрицы 100 г. Дефлокулянты заранее были растворены в дистиллированной воде.

Рентгенофазовый анализ проводили рентгенодифрактометром ДРОН-7, антикатод — медный, фильтр — никелевый, анодное напряжение — 30 кВ, анодный ток 12 мА. Для расшифровки пиков пользовались базой данных ICDD. Количественные изменения минералов в образцах цементной матрицы после твердения в течение

1 сут и затем сушки в течение 1 сут при 60, 80 и 110 °С оценивали по высоте пика основного дифракционного максимума исследуемого минерала на рентгенограмме.

Для сравнения характеристик среднецементных бетонов было приготовлено 5 образцов бетона, различающихся между собой только количеством и соотношением дефлокулянтов. Состав исследованных бетонов, мас. %: Г70 10, МК 5, дисперсный шамот 20, шамотный заполнитель фракции 0–10 мм 65. Количество одиночных добавок NT и FS составляло 0,3 %, а воды 7,6 % (сверх 100 % сухих компонентов). В составах с добавкой КД их общее количество не превышало 0,3 %, менялись лишь соотношения: NT0,1 + FS0,1 (соотношение дефлокулянтов 1 : 1), NT0,1 + FS0,2 (1 : 2), NT0,2 + FS0,1 (2 : 1), причем количество воды было менее 7 % (сверх 100 % сухих компонентов).

Для исследований структуры образцов материала использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM -7600F JEOL.

Приготовление и обработка образцов бетона, определение показателей основных физико-механических свойств проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 20910 и LST EN 1402. Скорость прохождения ультразвукового импульса в образцах определяли прибором «Pundit 7».

Предел прочности при сжатии жаростойкого бетона после 3 сут определяли с помощью гидравлического пресса ALPHA3-3000 S. Испытания проводили в соответствии с требованиями LST EN 12390-3:2009. Термические циклы с нагревом до 800 °С и охлаждением между двумя водоохлаждаемыми металлическими плитами проводили с образцами размерами 40×40×160 мм. После 1, 3 и 7 термоциклов определяли скорость ультразвука (УЗИ).

Калориметрические исследования цементных матриц показали, что одиночные дефлокулянты NT и FS по-разному влияют на процесс гидратации: NT увеличивает скорость протекания гидратационных процессов, что выражается в ускорении наступления основного эффекта и увеличении скорости тепловыделения; FS обладает противоположным эффектом — замедляет процесс гидратации, уменьшает выделение тепла, гидратация проходит в два этапа (рис. 1). Композиционный дефлокулянт позволяет регулировать процесс гидратации. По сравнению с составом, в котором соотношение FS и NT 1 : 1, в составе матрицы с увеличенным до 2 : 1 и 3 : 1 количеством FS наступление основного эффекта замедляется на 2,5 и 4,5 ч. Количество выделенного тепла в матрице при соотношении в КД 1 : 1 около 14 Вт/кг, при 2 : 1 — 12 Вт/кг, при 3 : 1 — 8 Вт/кг, в матрице с одиночным FS — 8 Вт/кг. Однако в сравнении с матрицей с одиночным FS при увеличении его количества в КД увеличивается тепловыделение и ускоряется наступление основного эффекта тепловыделения.

Увеличение количества NT в матрице с КД до 2 : 1 и 3 : 1 в сравнении с составом, где соотношение 1 : 1, позволяет ускорить наступление основного эффекта тепловыделения на 2–2,5 ч с незначительным уменьшением выделенного тепла.

По сравнению с количеством выделенного тепла в матрице с одиночным NT (18 Вт/кг) его увеличение в КД до 2 : 1 ведет к уменьшению выделенного тепла примерно до 14 Вт/кг, а увеличение соотношения до 3 : 1 не меняет количество выделенного тепла (14 Вт/кг). Необходимо отметить, что увеличение количества NT практически не влияет на сроки проявления основного эффекта тепловыделения, но выделяется меньше тепла.

Данные тенденции можно объяснить тем, что в водном растворе NT образует на поверхности частицы цемента пленку, вследствие чего поверхность частиц цемента меняет заряд [23]. За счет образования двойного электрического слоя на поверхности частиц цемента уменьшается адсорбция воды. В дальнейшем нестабильные соединения NT и цементных минералов начинают распадаться, при этом высвобождается поверхность цементных частиц для реакции с FS.

Castament FS 20 принадлежит к группе поликарбоксилатов (PCE) пластификаторов, действующих по принципу электростерической стабилизации — комбинации электростатической и стерической стабилизации. Стерическая стабилизация возникает за счет специфики структу-

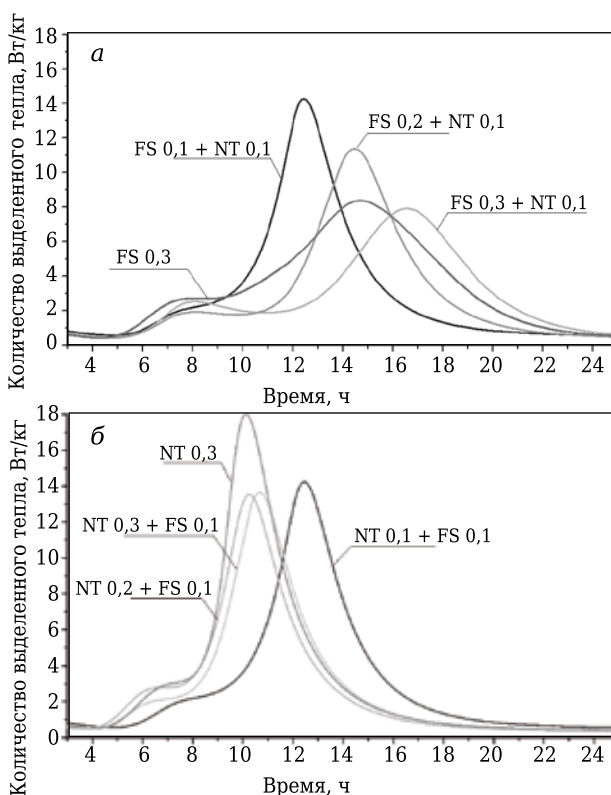


Рис. 1. Скорость выделения тепла в зависимости от изменения количества дефлокулянта FS (а) и NT (б) в матрице

ры полимера — боковых цепей различной длины (структура «расчески»). Такая структура создает вокруг цементных частиц неравномерный адсорбционный слой, и поэтому уменьшается взаимное трение частиц. В структуре Castament FS 20 имеются анионные и неионогенные боковые цепи, адсорбирующиеся частицами цемента. За счет этого возникает электростатический эффект, ведущий к взаимному отталкиванию частиц [24]. Описанное электростерическое отталкивание приводит к тому, что замедляется процесс гидратации.

Результаты рентгенографических исследований образцов цементной матрицы с одиночными дефлокулянтами после твердения 1 сут при 20 °С показали (рис. 2 и 3), что в образцах присутствуют минералы СА, СА₂, САН₁₀ и С₂АН₈, причем в образце с NT преобладает САН₁₀, а в образце с FS — С₂АН₈.

В образцах с КД присутствуют минералы САН₁₀ и незначительное количество С₂АН₈. Увеличение содержания NT в образцах ведет к уменьшению количества С₂АН₈ и увеличению количества непрореагировавшего минерала СА. При увеличении содержания FS в образцах с КД количество непрореагировавшего СА незначительно уменьшается, а С₂АН₈ по сравнению с САН₁₀ возрастает. В образцах с КД увеличение содержания NT ведет к уменьшению, а увеличение содержания FS к увеличению количества С₂АН₈.

Возможно, это связано как со свойствами дефлокулянтов в водной среде (для NT щелочная,

для FS кислотная), так и с тем, что с увеличением содержания каждого из дефлокулянтов влияние каждого из них на темп гидратации возрастает, и процесс образования продуктов гидратации изменяется. При преобладании NT молекулы воды имеют более свободный доступ к частицам цемента, блокирующий двойной электрический слой быстро разрушается и образуется САН₁₀. При преобладании FS частицы цемента блокируются более долгий срок, молекулы воды медленно проникают к частицам цемента и при недостатке воды преобладает образование С₂АН₈.

После термообработки при 60 °С (рис. 4, 5) в образцах всех составов заметно уменьшается количество СА, в образцах с КД наряду с С₂АН₈,

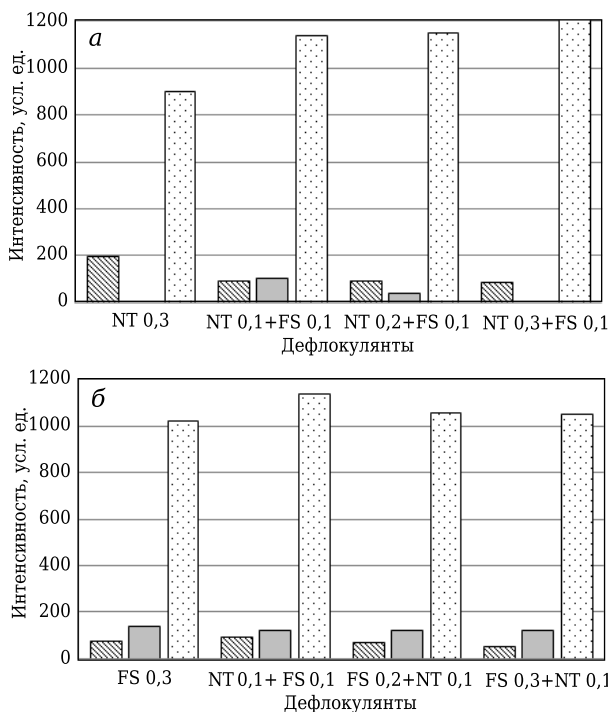


Рис. 2. Зависимость высоты пика основного дифракционного максимума исследуемого минерала в цементной матрице с КД и одиночными NT (а) и FS (б) после выдержки при 20 °С от вводимых дефлокулянтов: ■ — САН₁₀; ▨ — С₂АН₈; □ — СА

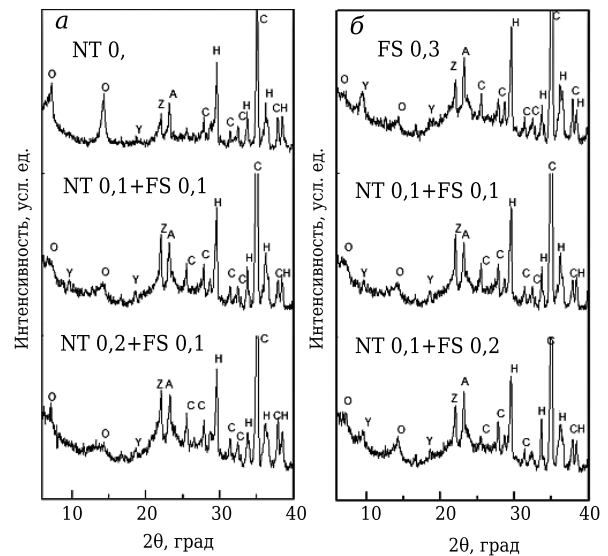


Рис. 3. Рентгенограммы образцов матрицы с КД и одиночными NT (а) и FS (б) после выдержки при 20 °С: С — СА; Н — СА₂; Y — С₂АН₈; О — САН₁₀

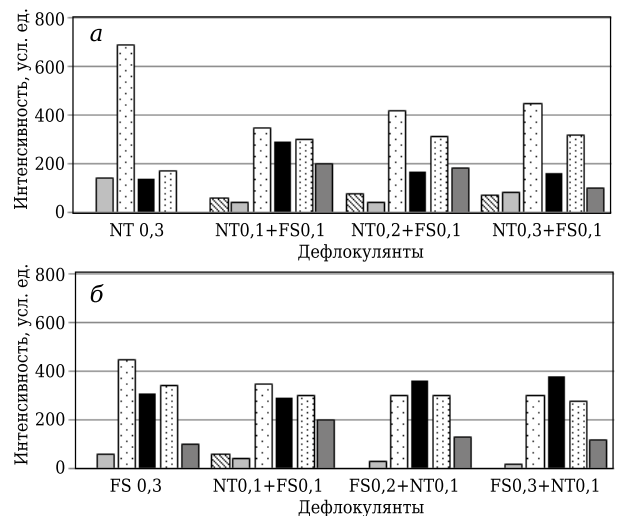


Рис. 4. Зависимость высоты пика основного дифракционного максимума исследуемого минерала в цементной матрице с КД и одиночными NT (а) и FS (б) после выдержки при 60 °С от вводимых дефлокулянтов: ▨ — САН₁₀; ▨ — С₂АН₈; □ — СА; ■ — С₃АН₆; ▨ — АН₃; ■ — стратлингит

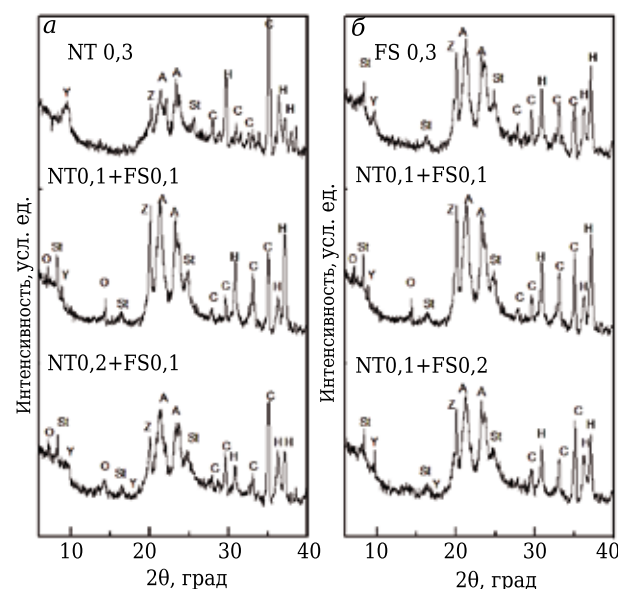


Рис. 5. Рентгенограммы образцов матрицы с КД и одиночными NT (а) и FS (б) после выдержки при 60 °С: С — CA; Н — CA₂; Y — C₂АН₈; О — CAH₁₀; А — АН₃; Z — C₃АН₆; St — стратлингит C₂ASH₈

C₃АН₆, АН₃ и стратлингитом C₂ASH₈ все еще наблюдается образование CAH₁₀. В образце с одиночным FS минерала CA значительно меньше, чем в образце с NT, а продуктов гидратации C₃АН₆ и АН₃ образуется значительно больше. При увеличении количества FS в образцах с КД C₂АН₈ и CAH₁₀ образуется мало, наблюдается тенденция преобладания C₃АН₆, количество АН₃ и стратлингита уменьшается.

В образцах с КД с преобладанием NT присутствуют C₂АН₈, CAH₁₀, C₃АН₆, АН₃ и стратлингит. При увеличении в образцах содержания NT растет количество АН₃, а количество C₃АН₆ и стратлингита уменьшается.

Следует отметить, что минералы C₃АН₆ и стратлингит в образцах с FS образуются интенсивнее, чем в образцах с преобладанием NT. При увеличении содержания NT в составе соотношение минералов C₃АН₆ и АН₃ значительно меняется — от 1 : 1 до 1 : 2, что означает создание более плотной структуры. При увеличении содержания FS в составе изменения соотношения минералов C₃АН₆ и АН₃ незначительные — от 1 : 1 до 1 : 0,7.

После термообработки при 80 °С (рис. 6, 7) только в образцах с КД (соотношение не менее 2 : 1) наблюдается C₂АН₈, причем в образцах с преобладанием NT его заметно больше. Это свидетельствует в пользу того, что в образцах с КД темп гидратации иной, несколько более медленный и образующиеся продукты гидратации вносят свой вклад в создание структурного каркаса матрицы. Также заметно уменьшение образования стратлингита во всех составах и увеличение интенсивности пика CA в составах с преобладанием NT.

После сушки при 110 °С количество продуктов гидратации уменьшается, а количество CA

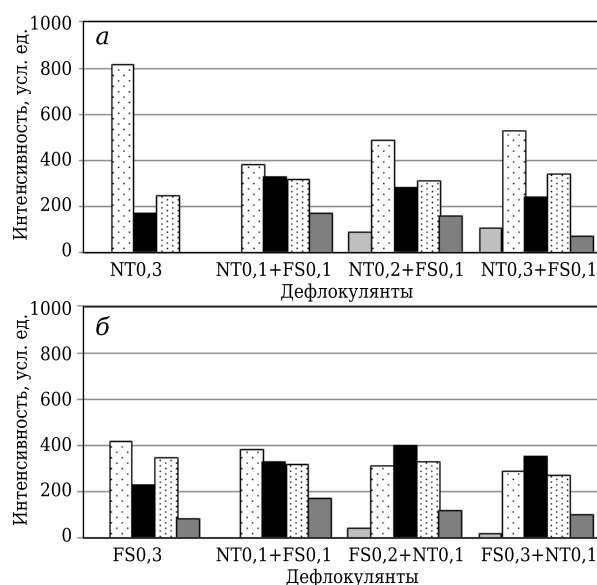


Рис. 6. Зависимость высоты пика основного дифракционного максимума исследуемого минерала в цементной матрице с КД и одиночными NT (а) и FS (б) после выдержки при 80 °С от вводимых дефлокулянтов: ■ — C₂АН₈; □ — CA; ■ — C₃АН₆; ▨ — АН₃; ■ — стратлингит

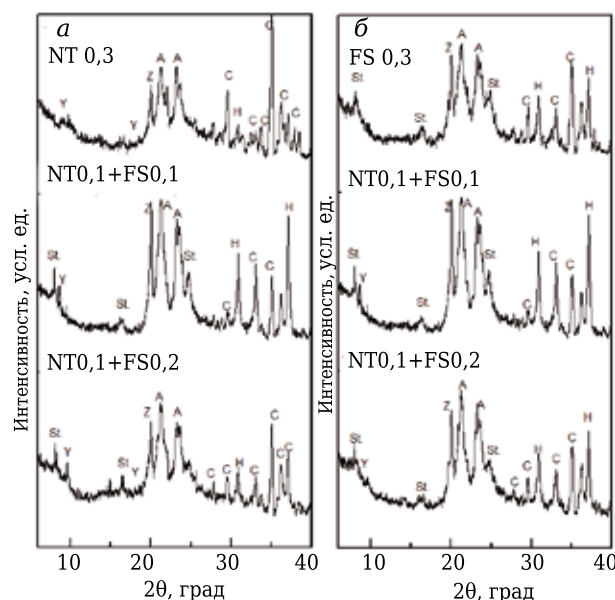


Рис. 7. Рентгенограммы образцов матрицы с КД и одиночными NT (а) и FS (б) после выдержки при 80 °С: С — CA; Н — CA₂; Y — C₂АН₈; О — CAH₁₀; А — АН₃; Z — C₃АН₆; St — стратлингит C₂ASH₈

растет, особенно в образцах с преобладанием FS. Наибольшее количество продуктов гидратации наблюдается в образцах NT0,1 + FS0,1 и NT0,2 + FS0,1, в которых еще фиксируется стратлингит. В составах, где соотношения FS и NT увеличены до 3 : 1, количество продуктов гидратации резко снижается вследствие кристаллизации CA.

Подводя итоги, можно сказать, что при введении FS в КД снижается щелочность среды, соз-

даются предпосылки для образования C_2AH_8 как основного продукта гидратации и дальнейшей кристаллизации стратлингита. При введении NT в КД появляется возможность кристаллизации CAH_{10} , который создает предпосылки медленного дополнительного образования стратлингита (переходит в C_2AH_8 и далее в стратлингит). В процессе температурной обработки в образцах с КД оба дефлокулянта дополняют друг друга, но при соотношениях не более 2 : 1, и создают условия для более активной поэтапной гидратации, вследствие чего образующиеся кристаллогидраты (в том числе и стратлингит) дополняют и упрочняют структурный каркас матрицы.

Исследования прочности при сжатии образцов среднецементного жаростойкого бетона (рис. 8) после 3 сут твердения, сушки (60–110 °C) и обжига при 1000 и 1200 °C показали, что для образцов с КД обработка при 60–110 °C позволила увеличить их предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ примерно в 2 раза — от 50–70 до 100–125 МПа. В образцах с одиночным NT прочность после обработки при тех же температурах возросла на 37 % — от 45 до 62 МПа, а в образцах с одиночным FS примерно в 2,2 раза — от 28 до 63 МПа. Сравнивая результаты, полученные при исследовании образцов с одиночными дефлокулянтами, с результатами для образцов с КД, можно утверждать, что использование КД позволяет достичь более высокой прочности материала при сжатии. В образцах с КД образуется меньше C_3AH_6 и больше стратлингита. Вероятно, это вызывает уменьшение пористости и увеличение прочности. В зависимости от соотношения NT и FS в КД после сушки при 110 °C $\sigma_{сж}$ образцов с одиночными NT и FS составляет 50–62 % предела прочности при сжатии образцов с КД. В образцах с КД при соотношении FS : NT = 2 : 1 явно прослеживается тенденция уменьшения $\sigma_{сж}$ в сравнении с этим показателем образцов, в которых соотношение FS : NT было равно 1 : 2 и 1 : 1, что также можно объяснить более высоким содержанием C_3AH_6 в матрице и меньшим количеством стратлингита. После обжига при 1000 °C $\sigma_{сж}$ образцов с одиночными FS и NT возрастает, в образцах с КД практически не отличается от предела прочности при сжатии после сушки при 110 °C. После обжига при 1200 °C прочность образцов всех составов, кроме образцов с одиночным NT и с КД при соотношении FS : NT = 2 : 1, несколько уменьшается. В образцах с одиночным NT и с КД при соотношении FS : NT = 2 : 1 этот показатель снижается значительно.

Оценка термостойкости образцов бетонов (рис. 9) по скорости ультразвука (УЗИ) в образцах после 1-го, 3-го и 7-го термоциклов показала, что образцы с КД имеют преимущество перед образцами с одиночными дефлокулянтами. Наибольшее падение УЗИ в образцах происходит после 1-го и 3-го циклов. Очевидно, что образцы

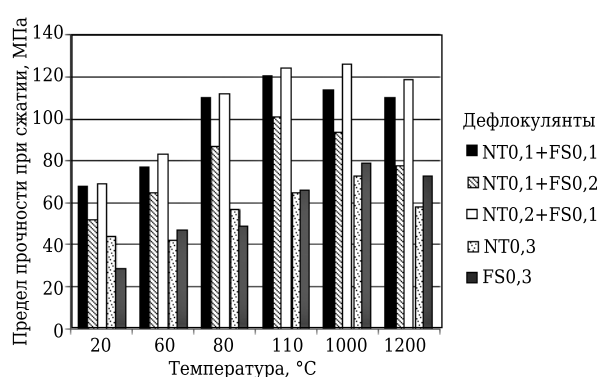


Рис. 8. Предел прочности при сжатии образцов после твердения при 20 °C, термообработки при 60–110 °C и обжига при 1000–1200 °C

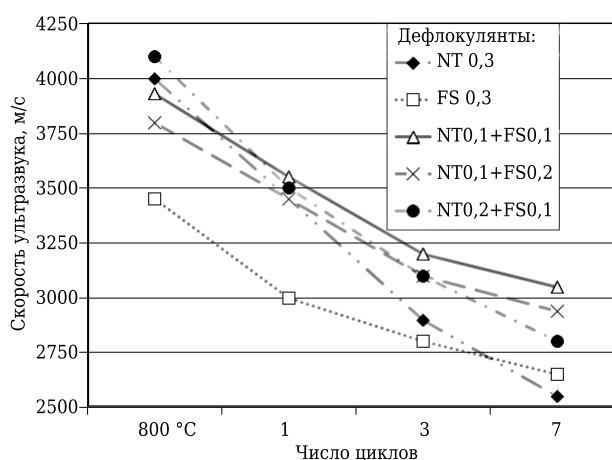


Рис. 9. Измерение УЗИ в образцах бетона с КД и одиночными NT и FS после обжига при 800 °C и проведения термических циклов

с NT подвержены большей деструкции, чем образцы с FS, скорость УЗИ в них уменьшается на 37 % в сравнении с результатами, полученными после обжига образцов при 800 °C, а в образцах с FS на 27 %. В образцах с КД падение скорости УЗИ меньше: в образцах NT0,1 + FS0,1 и NT0,1 + FS0,2 скорость УЗИ снизилась на 23 %, а в образцах NT0,2 + FS0,1 на 32 %. Это свидетельствует о том, что образцы с КД меньше подвержены процессам деструкции, чем образцы с одиночными дефлокулянтами. Увеличение количества NT в композиционном дефлокулянте отрицательно влияет на термическую стойкость образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Калориметрические исследования цементных матриц, состоящих из глиноземистого цемента и микрокремнезема при соотношении 2,33 : 1,00 и добавок дефлокулянтов, показали, что одиночные дефлокулянты NT и FS обладают противоположным влиянием на процесс гидратации: FS замедляет процесс гидратации, уменьшает выделение тепла; NT увеличивает скорость гидратации и тепловыделения. Композиция дефлокулян-

тов позволяет регулировать процесс гидратации. По сравнению с результатами, полученными при введении одиночного FS, увеличение количества FS в КД позволяет ускорить и увеличить тепловыделение и наступление основного эффекта. Увеличение количества NT в КД по сравнению с результатами, полученными при введении одиночного NT, практически не влияет на сроки проявления основного эффекта тепловыделения, однако уменьшает количество выделенного тепла в матрице. Такой ход гидратации создает предпосылки для получения определенного состава продуктов гидратации. В матрице с одиночным NT после твердения при 20 °С преобладает минерал C_3AH_6 , а в матрице с одиночным FS минерал C_2AH_8 . В процессе температурной обработки оба дефлокулянта в образцах с КД дополняют друг друга (но при соотношениях не более 2 : 1) и создают условия для более полной гидратации, вследствие чего образующиеся кристаллогидраты, и в том числе стратлингит, дополняют и упрочняют структурный каркас матрицы. Увеличение содержания NT в составе значительно меняет соотношение минералов C_3AH_6 и AH_3 — от 1 : 1 до 1 : 2. При увеличении содержания FS изменения соотношения минералов C_3AH_6 и AH_3 незначительные — от 1 : 1 до 1 : 0,7.

Библиографический список

1. **Bier, T.** Admixtures and their interactions with high range calcium aluminate cement / *T. Bier, A. Mathieu, B. Espinosa, C. Marcelon* // presented at the UNITECR, Japan, 1995.
2. **Пат. 2331617 РФ.** Огнеупорная бетонная смесь / Дунаева М. Н., Гришпун Е. М., Гороховский А. М. — № 2006128675/03 ; заявл. 07.08.06 ; опубл. 20.08.08.
3. **Valdielievre, B.** Application of calcium aluminate cement (CAC) to dense low water demand refractory castables / *B. Valdielievre, C. Wohrmeyer, C. Parr* // Presented at 9th India int. refractories congress, 2012.
4. **Justnes, H.** Hardening retarders for massive concrete / *H. Justnes, F. Wuyts, D. Van Gemert* // 5th Int. Conf. on high performance concrete location. — Manaus, Brazil, 18–20 June 2008.
5. **Пундиене, И.** Влияние композиционного дефлокулянта на свойства среднецементного жаростойкого бетона / *И. Пундиене, В. Антонович, Р. Стонис* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 11. — С. 45–48.
6. **Pundienė, I.** Effect of composite defloculant on the properties of medium-cement heat-resistance concrete / *I. Pundienė, V. Antonovich, R. Stonis* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 441–444.
7. **Pundienė, I.** The influence of hybrid defloculant on hardening process of refractory MCC-type castables / *I. Pundienė, V. Antonovich, R. Stonis* // *Ceemic Materials*. — 2010. — Vol. 62, № 3. — P. 382–385.
8. **Pundienė, I.** Development of refractory concrete for extreme conditions / *I. Pundienė, A. Antonovich, R. Stonis* [et al.] // 15th Baltic conference on silicate materials (BaltSilica), 23–25 May 2011, Riga, Latvia. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Bristol : IOP Publishing Ltd. (IOP Conference Series: Materials science and engineering, 25, 1757–8981). ISSN 1757-8981. — 2011. — Vol. 25. — P. 1–9.
9. **Fu, Y.** Mechanisms of stratlingite formation in high alumina cement-siliceous material systems / *Y. Fu, J. Ding, J. J. Beaudoin* // Accepted for proc. 2nd CANMET/ACI Intl. Sym., Las Vegas, USA, June 11–14, 1995.
10. **Ding, J.** Stratlingite formation in high alumina cement – zeolite systems / *J. Ding, Y. Fu, J. J. Beaudoin* // Submitted to Adv. in Cem. Res. for publication, 1995.
11. **Peng, H.** Influence of microsilica on properties of bauxite-based castables / *H. Peng, B. Myhre, J.-O. Roszinski* // Presented at the Fifth Int. Simp. on Refractories (ISR 2007). — Beijing, China, April 11–12, 2007.
12. **Hundere, A.** Substitution of reactive alumina with microsilica in low-cement and ultra low cement castables / *A. Hundere, B. Mihre* // presented at UNITECR 97 in New Orleans, USA, Nov. 4–8, 1997. — P. 7.
13. **Monsen, B.** Effect of microsilica on physical properties and mineralogical composition of refractory concretes published in advances in ceramics / *B. Monsen, A. Seltveit* // *New Developments in Monolithic Refractories*. — 1984. — Vol. 13.
14. **Myhre, B.** The use microsilica in refractory castables / *B. Myhre, B. Sandberg* // Elkem Materials A/S. <https://www.elkem.com/Global/ESM/support/technical-papers/refractories/37-The%20Use%20of%20Microsilica%20in%20Refractory%20Castables.pdf>.
15. **Midgley, H. G.** Formation of stratlingite, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in relation to the hydration of high alumina cement / *H. G. Midgley, R. P. Bhaskara* //

Cement and Concrete Research. — 1978. — Vol. 8, Issue 2. — P. 169–172.

15. **Palou, M.** Formation and stability of crystallohydrates in the non-equilibrium system during hydration of sab cements / *M. Palou, J. Majling, M. Dovál* [et al.] // *Ceramics – Silikáty*. — 2005. — Vol. 49, № 4. — P. 230–236.

16. **Bentsen, S.** Effect of elkem microsilica on conversion of HAC / *S. Bentsen, A. Seltveit, B. Sandberg* // Presented at the Midgley Symposium on Calcium Aluminate Cement, London, 9–11 July, 1990.

17. **Ding, J.** Stratlingite formation in high alumina cement – silica fume systems: significance of sodium ions / *J. Ding, Y. Fu, J. J. Beaudoin* // *Cement and Concrete Research*. — 1995. — Vol. 25, № 6. — P. 1311–1319.

18. **Ding, J.** Study of hydration mechanisms in the high alumina cement - sodium silicate system / *J. Ding, Y. Fu, J. J. Beaudoin* // *Cement and Concrete Research*. — 1996. — Vol. 26, № 5. — P. 799–804.

19. **Monosi, S.** Materials and structures/matériaux et constructions / *S. Monosi, R. Troli, L. Coppola* [et al.] // *Materials and Structures*. — 1996. — Vol. 29. — P. 639–644.

20. **Ding, J.** Effect of different inorganic salts / alkali on conversion-prevention in high alumina cement products / *J. Ding, Y. Fu, J. J. Beaudoin* // *Advanced Cement Based Materials*. — 1996. — № 4. — P. 43–47.

21. **Edmonds, R. N.** The hidratation of mixtures of monoclium aluminat and blastfurnace slag / *R. N. Edmonds, A. J. Majumdar* // *Cement and Concrete Research*. — 1989. — Vol. 19, Issue 5. — P. 779–782.

22. **García Calvo, J. L.** Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression / *J. L. García Calvo, M. C. Alonso, A. Hidalgo* [et al.] // *Cement and Concrete Research*. — 2013. — Vol. 51. — P. 67–77.

23. **Гоберис, С.** Исследование влияния триполифосфата натрия на свойства среднецементного жаростойкого бетона на цементе Gorkal-40 / *С. Гоберис, И. Пундиене, В. Антонович* // *Новые огнеупоры*. — 2005. — № 11. — P. 32–37.

Goberis, S. The effect of sodium tripolyphosphate on the properties of medium-cement refractory castables based on Gorkal-40 cement / *S. Goberis, I. Pundiene, V. Antonovich* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2005. — Vol. 46, № 6. — P. 403–408.

24. **Wutz, K.** Degussa Construction Polymers GmbH, http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=5781&cat_id=&page_id=2. ■

Получено 28.04.14

© И. Демидова-Буйзинене,
И. Пундиене, 2014 г.

К. т. н. **М. А. Волосова**, д. т. н. **С. Н. Григорьев**, д. т. н. **В. В. Кузин** (✉)

ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет
«Станкин», Москва, Россия

УДК 621.778.1.073:666.3]:669.018.25

ВЛИЯНИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ НИТРИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРНУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ НАПРЯЖЕНИЙ В ОКСИДНО-КАРБИДНОЙ КЕРАМИКЕ. Часть 2. Действует сосредоточенная сила*

Изучено влияние покрытия из нитрида титана на структурную неоднородность напряжений в оксидно-карбидной керамике под действием сосредоточенной силовой нагрузки. Выявлено значительное влияние покрытия на характеристики, определяющие структурную неоднородность напряжений в керамике. Отмечена необходимость учета структурной неоднородности напряжений при проектировании изделий из оксидно-карбидной керамики с покрытием.

Ключевые слова: керамика, покрытие, структурная неоднородность напряжений, сосредоточенная сила, структурный элемент.

ВВЕДЕНИЕ

Цель исследования — анализ влияния покрытия из нитрида титана на напряженно-деформированное состояние структурных

элементов оксидно-карбидной керамики под действием сосредоточенной силы. Решение этой научной задачи дополнит закономерности влияния силовых нагрузок на напряженно-деформированное состояние керамических материалов, изучение которых проводили в работах [1–4].

Методика выявления и анализа структурной неоднородности напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивности напряжений σ_i в поверхности (поверхностном слое) структурных элементов керамики под действием внешней нагрузки приведена в

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 8 за 2014 г., с. 28–31.



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru