

05.23.05

Ш173

На правах рукописи

Шаимов Марсель Харисович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ
АКТИВНОЙ МОДИФИКАЦИИ ГЛИНОЗЕМА**

Специальность 05.23.05 – "Строительные материалы и изделия"

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

20

Челябинск-2002

Работа выполнена на кафедре "Строительные материалы" Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор,

советник РААСН

Борис Яковлевич Трофимов.

Официальные оппоненты: доктор технических наук

Алексей Николаевич Чернов.

кандидат технических наук

Генрих Иванович Залдат.

Ведущая организация – ООО «Уралбоксит» г. Челябинск.

Защита состоится ⁹ ноября 2002 г., в _____, на заседании диссертационного совета ДМ 212.298.08 в Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, главный корпус, ауд. _____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

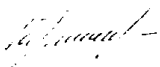
Просим Вас принять участие в защите и направить Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью, по адресу: 454080, г. Челябинск, пр.им. В.И. Ленина, 76, Ученый совет.

Автореферат разослан "___" октября 2002 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор технических наук



Трофимов Б.Я.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Получению глиноземистых огнеупорных бетонов посвящены исследования ученых: М.Т. Мельника, Н.Н. Шаповалова, Г.В. Куколева, А.П. Тарасова, К.Д. Некрасова, Ю.П. Горлова, В.Д. Глуховского, Г.И. Залдата, Ю.Е. Пивинского и др.. Актуальность исследований в данной области связана с высокими огнеупорными свойствами и коррозионной стойкостью данных бетонов, технологичностью формования изделий. Вместе с тем рядовые огнеупорные бетоны на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цементов требуют дальнейшего повышения долговечности.

Последние десятилетия область применения огнеупоров характеризуется непрерывным ростом доли неформованных огнеупоров прежде всего низко- и сверхнизкоцементных, называемых также вибрационными тиксотропными огнеупорными бетонами (НВТОМ), а также бесцементных (БЦОБ).

Исключительная значимость огнеупоров рассматриваемых классов определяется как их высокой экономической эффективностью для производителя, так и существенными технико-экономическими преимуществами для потребителя. Это и обуславливает высокие темпы роста их производства и потребления. В 1996 г. объем производства новых огнеупорных бетонов в Японии превысил даже суммарный объем производства шамотных (13 %) и высокоглиноземистых (9 %) формованных огнеупоров. В настоящее время доля неформованных огнеупоров в Японии превышает 60 %, а в США достигла 55 %, причем с опережением увеличиваются объёмы потребления бетонов нового поколения. Анализ как отечественных, так и зарубежных исследований в области совершенствования рассматриваемых бетонов показывает, что к концу 90-х годов преобладающим стал аспект разработки и получения бесцементных огнеупорных бетонов, т.е. бетонов, не содержащих инородных (по отношению к огнеупорному заполнителю) вяжущих.

Получению бесцементных бетонов посвящен ряд отечественных работ таких ученых, как Пивинский Ю.Е., и др. Указанные работы позволили заложить теоретические и практические основы получения бесцементных огнеупорных бетонов, в особенности силикатных.

Однако, весомых результатов в области получения глиноземистых бесцементных бетонов получено не было. Вместе с тем в зарубежной практике имеют широкое распространение бесцементные бетоны и связки с содержанием Al_2O_3 до 97% и более. Это указывает на то, что в данных массах применяются активные модификации глинозема, способствующие формированию камнеподобной структуры и первоначальной прочности.

Вопросам получения активного глинозема и композиционных вяжущих на его основе и была посвящена данная диссертационная работа.

Цель работы. Получение композиционных вяжущих на основе активной модификации глинозема для изготовления ультранизкоцементных жаростойких бетонов.

На защиту выносятся:

- принципы управления свойствами активного глинозема, получаемого путем термической обработки гидроокиси алюминия;
- полученные закономерности изменения свойств и составы жаростойких вяжущих композиций на основе высокоглиноземистого цемента и активной модификации глинозема;
- способы регулирования свойств и составы жаростойких алюмощелочесиликатных композиций на основе активной модификации глинозема;
- принципы получения ультранизкоцементных жаростойких бетонов на основе разработанных вяжущих композиций.

Научная новизна

1. Определены принципы получения и регулирования свойств активной модификации глинозема.
2. Исследована новая вяжущая композиция на основе высокоглиноземистого цемента и активной модификации глинозема.
3. Получена новая вяжущая композиция на основе активной модификации глинозема и жидкого стекла

Апробация. Результаты диссертационной работы были апробированы на конференции "Композиционные материалы. Теория и практика" (Пенза, 2002 г.), на 5 научно-технической конференции "Применение огнеупоров в тепловых агрегатах" ОАО

"Комбинат Магнезит" (Москва, 2002 г.), научно практическая конференция "Сырьевая база для керамической, стекольной и огнеупорной промышленности Урала. Проблемы. Решения" (Челябинск, 2002 г.).

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях:

Объем работы. Расчетно-пояснительная записка содержит 115 страниц машинописного текста, 28 рисунков, 21 таблицу, список литературы, включающий 125 наименований.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Мировая практика развития огнеупорной промышленности и потребления огнеупоров в черной металлургии в последние два десятилетия характеризуется непрерывным ростом доли в общем объеме выпуска огнеупоров сухих бетонных смесей, мертелей и растворов, называемых в огнеупорной практике неформованными огнеупорами. Это особенно показательно для Японии, где в период с 1980 по 1994 г. доля неформованных огнеупоров в общем балансе выросла с 35 до 55%. С учетом существующего темпа роста неформованных огнеупоров в последнее десятилетие уже в 1998 году Япония (мировой лидер по неформованным огнеупорам) превзошла 60%-ный рубеж доли неформованных огнеупоров. По этому показателю Япония существенно опережает США (55%), ФРГ (35%) и Россию (33%).

Наибольшее распространение среди неформованных огнеупоров получили бетоны на корундовой основе с пониженным содержанием цемента или без такового. Эти материалы обладают однородной структурой с низкой пористостью и высокими прочностными показателями, приобретаемыми бетонами в процессе эксплуатации футеровки.

Небольшая трудоемкость, высокая технологичность изготовления бетонной футеровки и возможность выполнения многократных её ремонтов без удаления оставшейся части футеровки предопределили широкое распространение наливных бетонов при изготовлении сталеразливочных и промежуточных ковшей. В Японии новые огнеупорные бетоны применяются не только для монолитных футеровок сталеразливочных и промежуточных ковшей, но и для вакууматоров стали, доменных печей, чугуновозных ковшей, кислородных конверторов, дуговых печей и т.д..

В Европе и Америке производство бетонов нового поколения также широко организовано рядом фирм. Однако между предприятиями черной металлургии Америки и Европы и заводами Японии существует определенное различие в использовании неформованных материалов. Это обусловлено влиянием традиционно принятой на различных континентах металлургической технологии, доступности и стоимости рабочей силы (особенно квалифицированных каменщиков). Большое значение имеет вид и стоимость огнеупоров, применяемых в различных странах. Если в Японии переход на глинозёмошпинельные футеровки сталеразливочных ковшей, обладающие большей стойкостью, взамен цирконий содержащих футеровок не вызвал серьёзных экономических затруднений, так как разница в цене этих огнеупорных материалов была не слишком велика, то в Европе и Америке, где футеровки ковшей в основном выполнялись на бокситовом сырье, переход на глинозёмошпинельные бетоны сопровождается большими затратами. Соответственно, чтобы оправдать эти затраты, необходимо достичь более высоких показателей стойкости. Если бы стоимость глинозёмошпинельных композиций существенно снизилась, они бы получили более широкое и быстрое применение в Европе.

В целях успешного производства и использования низкоцементных тиксотропных бетонов на основе материалов, производимых в России, следует рассмотреть основные принципы и подходы к подбору составов, технологии приготовления, укладки, твердения, сушки и первого обжига этих футеровок.

Рассмотрение диаграммы фазового состояния $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ показывает, что содержание CaO свыше 2,5% в глиноземистых огнеупорных бетонах приводит к снижению их огнеупорности и коррозионной стойкости при контакте с кислыми расплавами. Поэтому снижение содержания глиноземистого цемента в данных огнеупорах является эффективным способом повышения их долговечности.

Конечным результатом эксплуатации ультранизкоцементного бетона при высоких температурах является формирование прочной монолитной структуры алюминатного или алюмосиликатного фазового состава.

Эффективными способами получения ультранизкоцементных огнеупорных бетонов являются: полная или частичная замена высокоглиноземистого цемента ультрадисперсными

порошками, сочетание с бесцементными связками и создание структуры бетонов высокой степени заполнения.

Одним из наименее изученных с точки зрения модификации огнеупорных бетонов ультрадисперсных порошков является продукт дегидратации гидроксида алюминия, обладающий гидравлической активностью и повышенной активностью при повышенных температурах, а также в щелочной среде.

На формирование активного глинозема влияют технологические параметры обжига гидрата окиси алюминия и его удельная поверхность.

Исходя из свойств активного глинозема и предпочтительного фазового состава огнеупорной системы, перспективным является его сочетание с высокоглиноземистым цементом и натрий-силикатными соединениями.

Важным фактором в получении высокоэффективных бесцементных и ультранизкоцементных огнеупорных бетонов являются характеристики заполнителя, адгезионная прочность зоны контакта связки с заполнителем, а также толщина пленки связующего в бетоне.

Материалы и методы исследования в работе использовались высокоглиноземистый цемент марки ВЦ-75, гидроокись алюминия марки Ч.Д.А. по ГОСТ 11841-76, добавка пластификатор С-3 по ТУ – 6-14625-80, смесь корундовые по ТУ 3988-027-0221841-95, смесь шпательная по ТУ 1527-017-00190495-2001.

При проведении физико-химических исследований применялись дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы. Плотность, предел прочности при сжатии, остаточная прочность, удельная поверхность, огнеупорность определялись стандартными методами.

Количество образцов в одной серии устанавливалось таким образом, чтобы внутри-серийный коэффициент вариации не превышал 5%. Эксперименты проводились с использованием методов математического планирования эксперимента, адекватность полученных моделей оценивалась по критерию Фишера.

Основные результаты исследований. Для определения влияния режима обжига гидроксида алюминия был проведен 2-факторный эксперимент, в котором изменялись температура и длительность термической обработки.

С целью получения оптимального продукта спекания глинозема, диапазон исследуемых температур составил 600...800°C. Длительность обжига была принята в диапазоне 1...3 часа.

После обжига дегидратированный порошок подвергался измельчению до удельной поверхности 8000 см²/г. Для полученного глинозема определялись нормальная густота, прочность при сжатии в 3 сут. (при 20°C в воздушных условиях), плотность вещества.

С повышением температуры и длительности обжига происходит уплотнение продукта дегидратации гидроксида алюминия от 3,0 до 3,4 г/см³, снижение его нормальной густоты от 64 до 51%.

Наивысшей прочностью при сжатии в 8 МПа обладает продукт обжига при оптимальном режиме с плотностью 3,3 г/см³. При меньшей степени обжига прочность камня из активного глинозема падает до 3 МПа и менее вследствие высокой водопотребности порошка. При большей степени обжига порошок имеет плотность 3,35...3,4 г/см³, что практически соответствует техническому глинозему, т.е. форме с пониженной химической активностью и также низкой прочностью.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что активный глинозем оптимального состава включает ряд метастабильных промежуточных форм и частично $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, а также аморфную фазу.

Дериватографический анализ показ, что продуктом реакции активного глинозема с водой является гидраргиллит, о чем свидетельствуют наличие характерных термических эффектов (230...270°C – частичная дегидратация и образование бемита; 530°C – полная дегидратация бемита с образованием $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; 920...940°C переход $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$). Растянутый эндотермический эффект при 140...180°C характеризует наличие гелевидной составляющей.

Таким образом, наиболее активным является продукт обжига гидроксида алюминия при температуре 700°C в течение 3 часов и последующего тонкого помола до удельной поверхности 8000 см²/г.

Полученный продукт обладает прочностью при сжатии в воздушных условиях твердения 7...8 МПа, нормальная густота составляет 57%.

Для решения второй задачи исследования, был проведен эксперимент, в котором определялись свойства смешанных вяжущих на основе высокоглиноземистого цемента (ВЦ) и активного глинозема (АГ), содержание активного глинозема в вяжущем изменялось от 0 до 100%.

Результаты исследования показали, что применение добавки активного глинозема позволяет повысить плотность композиционного камня на 20...25%. Это объясняется высокой дисперсностью добавки активного глинозема, которая вплоть до 45% введения способствует увеличению плотности композиционного камня.

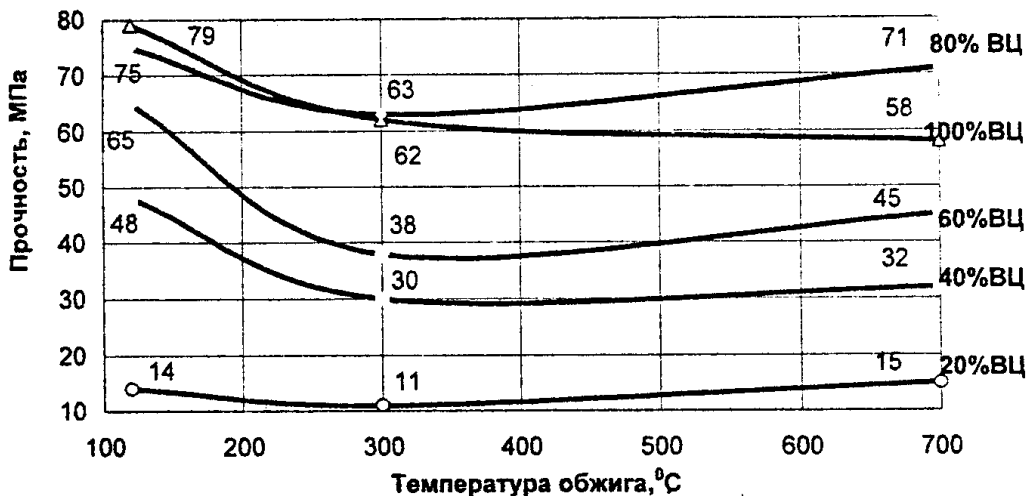
Гидравлическая активность полученной добавки подтверждена результатами дериватографических исследований. Добавка активного глинозема способна связывать до 6% воды. По мере увеличения плотности композиционного камня растет и количество химически связанной воды. При содержании добавки АГ 50% количество связанной воды составляет не более 12%.

В связи с сохранением достаточной гидравлической активности при получении активного глинозема прочность композиционного камня остается на высоком уровне вплоть до замены 60...70% ВЦ. При этом важной особенностью полученных композиций является значительный процент (до 80...100%) повышения прочности после сушки при 60°C, больший по сравнению с ВЦ.

Это, скорее всего, свидетельствует о том, что продукт гидратации активного глинозема близок к гелевидной, аморфной фазе, что подтверждается широким температурным диапазоном 120...180°C дегидратации и характером кривой потери массы.

Введение добавки активного глинозема позволяет нивелировать сбросы прочности при повышенных температурах.

Для изучения термических свойств композиционного камня было проведено исследование изменения его прочностных показателей после обжига при температурах 120°C, 300°C, 700°C (см. рисунок).



Прочности композиционного камня при повышенных температурах

Результаты эксперимента показывают, что камень на ВЦ неуклонно теряет прочность, вместе с тем модифицированный камень после сброса при 300°C характеризуется упрочнением при дальнейшем нагреве до 700°C.

Фазовый состав продуктов обжига при температуре 1600°C композиционного камня с содержанием 50% АГ представлен следующими фазами: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, и следы $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$.

Таким образом выявлено, что композиции, с содержанием активного глинозема от 40 до 60 %, характеризуются высоким уровнем прочности, низким содержанием химически связанной воды и, как следствие, пониженными сбросами прочности при нагревании.

К недостаткам разработанных композиций можно отнести повышенную водопотребность и снижение исходной прочности по сравнению с ВЦ, что может быть нивелировано путем пластификации.

Для подтверждения данного предположения был проведен эксперимент, факторами в котором служили: отношение ВЦ / АГ и содержание суперпластификатора С-3. Для полу-

ченных композиций определялись показатели: нормальной густоты вяжущего, плотности композиционного камня, а также прочности при сжатии в 1, 3 и 14 сут воздушного твердения, прочности при сжатии в 14 сут твердения после сушки при 60°C.

Результаты эксперимента показали, что введение суперпластификатора позволяет значительно снизить водопотребность композиционного вяжущего от 35...38% до 29...32%. Причем особенно эффективно с точки зрения пластификации введение С-3 в дозировке 1...1,5%. При увеличении содержания АГ более 50% водопотребность пластифицированного вяжущего практически не изменяется.

Результаты испытаний прочности показывают, что введение АГ в состав композиционного вяжущего оказывает ускоряющее действие на процессы структурообразования.

Введение суперпластификатора в оптимальных дозировках 0,5..1% позволяет повысить прочность при сжатии во все сроки твердения вследствие снижения водопотребности. С повышением дозировки пластификатора снижает прирост прочности камня, что может быть связано с меньшим содержанием гелевой фазы при структурообразовании в более стесненных условиях.

С целью выявления механизма модифицирующего влияния АГ на гидратационные процессы при твердении ВЦ был проведен рентгенофазовый анализ образцов композиционного камня в возрасте 28 суток.

Результаты анализов показали, что в исходном камне на ВГЦ преобладают высокоосновные и метастабильные гидроалюминаты кальция: C_2AH_8 , CAH_{10} , а также гиббсит и не прореагировавшие компоненты: CA_2 .

При введении АГ при содержании высокоосновной фазы гексогонального гидроалюмината кальция и непрореагировавших минералов теряют интенсивность. Наблюдается переход метастабильной фазы C_2AH_8 в низкоосновный алюминат CAH_{10} . (на кривых ДТГ и ДТА, теряется эндотермический пик на 140°C, характерный для дегидратации C_2AH_8). Таким образом, в целом введение АГ приводит к повышению степени гидратации ВЦ и снижению основности гидроалюминатов кальция, что приводит к образованию менее закристаллизованной, но более стабильной структуры, не склонной к значительным сбросам прочности и перекристаллизации.

Также было установлено что введение добавки АГ позволяет повысить огнеупорность композиционного вяжущего. Огнеупорность состава с содержанием АГ 50% составила 1850⁰С в то время как огнеупорность высокоглиноземистого цемента составила 1760⁰С.

Для оценки свойств бетонов на основе полученного композиционного вяжущего ВЦ/АГ = 1:1, был проведен эксперимент, в котором применялись стандартные корундовый и шпинельный заполнители. Для сравнения был изготовлен бетон из серийно выпускаемой массы низкоцементного корундового бетона СКБ-97. Следует отметить, что бетоны на основе корундового заполнителя обладают большей прочностью по сравнению со шпинельными, что связано с худшими адгезионными прочностями высокоглиноземистого камня со шпинелью. В целом, масса СКБ (см. табл. 1) характеризуется лучшими первоначальными характеристиками, но в дальнейшем при нагреве теряет прочность, практически выравняваясь с разработанным корундовым составом (1к, табл.1), который является практически бесбросовым.

С целью определения возможности получения алюмощелочесиликатной связки на основе жидкого стекла и активного глинозема был проведен эксперимент, в котором варьировались значения плотности жидкого стекла, а также активатора твердения – тонкодисперсного MgO.

Таблица 1

Сравнительные результаты испытаний бетонов

Состав	С-3, %	Расход Воды, %	Температура, ⁰ С								
			120			300			700		
			R _{сж.} МПа	R _{изг.} МПа	ρ, т/м ³	R _{сж.} МПа	R _{изг.} МПа	ρ, т/м ³	R _{сж.} МПа	R _{изг.} МПа	ρ, т/м ³
1ш	0,4	6,36	20,4	3,6	2,75	13,7	2,2	2,78	12,3	1,5	2,76
2ш	0,4	4,77	20,7	4,7	2,91	24,1	2,2	2,84	12,6	1,5	2,82
3ш	0,3	5,23	19,4	3,2	2,86	15,7	2,3	2,81	14,7	1,6	2,75
4ш	0,2	5,68	18,2	3,8	2,89	21,3	2,7	2,80	18,7	2,0	2,79
5ш	0,1	6,13	11,0	2,4	2,80	9,0	1,44	2,77	9,0	1,2	2,77
1к	0,2	6,15	32,0	3,5	3,12	31,0	2,2	3,05	35,2	2,0	2,95
СКБ	-	6,00	47,8	8,3	3,20	36,5	4,4	3,12	35,6	3,3	3,05

Диапазон варьирования плотности и значение силикатного модуля жидкого стекла выбран исходя из практической доступности данного компонента с такими показателями.

Установлено, что с увеличением плотности жидкого стекла нормальная густота теста вяжущего растет с 53,5% до 56,5%. Однако, следует отметить, что нормальная густота чистого активного глинозема составляет 57%. Таким образом, введение жидкого стекла оказывает пластифицирующий эффект.

Прочностная картина значительно зависит от содержания влаги в камне. Прочность вяжущего, твердевшего в воздушно-влажных условиях, не высока и составляет 6,5...10 МПа, притом, что активный глинозем обладает самостоятельной прочностью 8 МПа. Однако, после сушки при 60°C, прочность композиционного камня значительно возрастает до 9...18 МПа. При этом на образцах с повышенными плотностями затворителя наблюдались трещины, вследствие образования на поверхности образцов непроницаемого слоя.

Наилучшие результаты дают вяжущие с пониженными плотностями жидкого стекла до 1,1 г/см³ и повышенными до 1,3 г/см³, при содержании MgO – до 2%.

Анализ полученных результатов показал невысокие свойства затвердевшей связки. Вместе с тем, основываясь на положения теории композиционных материалов и теории адгезии, можно предположить, что при работе в тонких пленках данное вяжущее может показать более высокие результаты. Данное предположение подтвердилось экспериментально.

Таблица 2

№	Р _{зат-ля} , г/см ³	Расход зат-ля, %	Температура, °С								
			120			300			700		
			R _{сж}	R _{изг}	ρ	R _{сж}	R _{изг}	ρ	R _{сж}	R _{изг}	ρ
1	1,1	8,48	9,5	2,1	2,7	22	4,3	2,69	24	4,6	2,69
2	1,2	10,00	8,6	4,0	2,71	8,4	3,6	2,67	15,2	4,4	2,67
3	1,3	10,34	47,0	11,3	2,74	52	11,0	2,72	70,0	12,5	2,71
4	1,3	10,50	40,0	8,4	2,73	44	8,0	2,70	61,0	9,5	2,69

В табл. 2 приведены результаты испытаний прочности при сжатии (МПа), изгибе (МПа) и плотности (т/м³) бетонов на основе разработанных алюмосиликатных связ-

зок. Содержание активного глинозема в бетоне определялось исходя из пустотности заполнителя. В качестве заполнителя применялась плавная шпинель.

Очевидно, что прочность бетона превышает прочность камня вяжущего при одинаковом соотношении вяжущих компонентов. Особенно это проявляется при повышенной плотности жидкого стекла $1,3 \text{ г/см}^3$. Следует отметить, что роль MgO в формировании прочности бетона незначительна и принципиально бетон с прочностью при сжатии более 40 МПа может быть получен на основе активного глинозема и жидкого стекла, при соотношении оксидов, %: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 71\%$; $\text{MgO} - 25\%$; $\text{SiO}_2 - 0,7 \dots 2,5$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,3 \dots 0,8$.

Это позволяет отнести полученный бетон к бесцементным и закладывает основы его высокой коррозионной стойкости и огнеупорности.

С целью определения фазового состава продуктов твердения полученной алюмосиликатной связки был проведен рентгенофазовый анализ образцов композиционного камня, который показал, что образующаяся при нормальных температурах структура близка к аморфной. С повышением температуры до 300°C протекает дегидратация гидроалюминатной составляющей с одновременным уплотнением силикатно-гелевой массы. При 450°C происходит кристаллизация аморфной силикатной структуры с образованием α -кристобалита. При меньшем содержании щелочесиликатной составляющей т.е. при меньших плотностях жидкого стекла при 950°C происходит перерождение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что не происходит в составах с плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$. Это объясняется тем, что Na_2O способен с Al_2O_3 образовывать твердые растворы, из которых он потом постепенно испаряется вплоть до 1600°C . Такой эффект позволяет сгладить резкие объёмные изменения, связанные с переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При температурах от 900°C до 1600°C протекает кристаллизация избытка алюминатного дегидрата в корунд и образование муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Данные взаимоналагающиеся процессы обеспечивают связке постоянный набор прочности при нагреве без сбросов и деструкции. Фазовый состав продуктов обжига при температуре 1600°C композиционного камня с плотностью жидкого стекла $1,3$ представлен следующими фазами: Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, β -кристобалит. Огнеупорности разработанных составов композиционных вяжущих находятся в области более 1810°C .

Основные выводы

1. Определено, что активный глинозем – это продукт обжига гидроксида алюминия при температуре 700°C в течение 3 часов и последующего тонкого помола до удельной поверхности свыше $8000 \text{ см}^2/\text{г}$. Доказано, что активный глинозем оптимального состава включает ряд метастабильных промежуточных форм – $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, частично $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и аморфную фазу.
2. Выявлено, что применение активной модификации глинозема совместно с высокоглиноземистым цементом в композиционных вяжущих позволяет достичь ряд эффектов:
 - 1) повысить плотность композиционного камня на 20...25%;
 - 2) заменить до 50% дорогостоящего высокоглиноземистого цемента;
 - 3) нивелировать сбросы прочности при повышенных температурах за счет снижения содержания связанной воды в композиции и процессов спекания алюминатной фазы.
3. Определено, что применение композиционных пластифицированных вяжущих на основе активного глинозема позволяет:
 - 1) получать быстротвердеющие бетоны, набирающие 50...80% марочной прочности в 1 сут твердения;
 - 2) заменить до 50% ВЦ в бетонных смесях при сохранении водопотребности вяжущего в пределах 30...33%, что позволяет снизить себестоимости 1 тн огнеупорной смеси;
 - 3) получать бетоны с содержанием CaO в пределах 0,5–0,7%, что относит их к разряду ультранизкоцементных, т.е. получать бетоны с более высокой температурой эксплуатации, огнеупорность которых составляет 1850°C .
4. Активный глинозем является модификатором камня на основе ВЦ, стабилизирующим его фазовый состав и способствующим формированию структуры из низкоосновных гидроалюминатов кальция.
5. Выявлено, что алюмощелочесиликатные связки на основе активной модификации глинозема и жидкого стекла позволяют получать высокопрочные бесцементные ор-

неупорные бетоны с прочностью при сжатии более 50 МПа.

6. Доказано, что оптимальное соотношение щелочесиликатной и алюминатной составляющих обеспечивают образование при высоких температурах муллитовой и корундовой фаз, обеспечивающих огнеупорность свыше 1810°C.
7. Суммарный экономический эффект от применения разработанных композиционных вяжущих на основе высокоглиноземистого цемента и активного глинозема составил более 1 113 000 рублей (по сравнению с применением чистого высокоглиноземистого цемента).

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Королев А.С., Шаимов М.Х., Белоусов А.М. Перспективы получения и применения бесцементных жаростойких композиционных бетонов// Совершенствование работы ж.д. транспорта: Сб. науч. тр. Ч.2.— Челябинск. – 2001. – С.40–41.
2. Шаимов М.Х., Королев А.С. Низкоцементные огнеупорные бетоны//Композиционные строительные материалы. Теория и практика. Сб. науч. тр. – Пенза: ПГАСА, 2002. – С. 362–364.
3. Шаимов М.Х., Королев А.С. Композиционные вяжущие на основе активной модификации глинозема// Новые огнеупоры.– 2002. – № 5. – С. 27–28.
4. Шаимов М.Х., Королев А.С. Композиционные вяжущие для ультранизкоцементных бетонов// Новые огнеупоры. – 2002. – № 6. – С. 36–37.