

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

СУВОРОВ ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ НА
СТРУКТУРНЫЕ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 2.6.17 – Материаловедение

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, Д. В. Кузнецов

Москва 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

На сегодняшний день металлургическая отрасль является главным потребителем огнеупорных материалов, при этом достаточно востребованными являются огнеупоры, в состав которых входит алюминатно-кальциевое связующее, характеризующееся высокой скоростью твердения, высокой ранней прочностью и износостойкостью, огнеупорностью и стойкостью к воздействию различных агрессивных сред. Однако, в отличие от портландцемента, в процессе гидратации алюминатно-кальциевого цемента (АКЦ) происходит ряд фазовых превращений, приводящих к увеличению пористости изделия и, как следствие, снижению его эксплуатационных характеристик, таких как прочность, термическая стойкость и шлакоустойчивость. Из-за высокой чувствительности микроструктуры и химического состава данного гидравлического вяжущего к продолжительности гидратации и температуре окружающей среды увеличиваются удельный расход огнеупоров, используемых в металлургических тепловых агрегатах, и, следовательно, материальные затраты на тонну производимой продукции. В связи с этим, разработка подходов, позволяющих повысить качество выпускаемой продукции за счёт снижения пористости и повышения важнейших для огнеупоров эксплуатационных характеристик, является актуальной научно-технической задачей, решение которой будет способствовать увеличению срока службы огнеупорных изделий и повышению рентабельности производства.

Модифицирование алюминатно-кальциевого цемента посредством введения наноразмерных добавок, включая диоксид кремния, оксид графена, оксид алюминия и т.д., в малых количествах (1 масс. % и менее) является одним из наиболее перспективных направлений с точки зрения применения в промышленности. Данный подход уже зарекомендовал себя в различных отраслях: от текстильного до машиностроительного производства. Например, в случае портландцемента добавление диоксида кремния и оксида графена способствовало улучшению структурных и эксплуатационных характеристик конечных изделий. Однако механизмы влияния данных модифицирующих добавок на структуру и свойства цементного камня и огнеупорных бетонов на основе АКЦ по-прежнему остаются малоизученными.

Для достижения высоких физико-механических свойств необходимо обеспечить достаточно равномерное распределение наноразмерных модифицирующих добавок в объёме цементной пасты, что является непростой задачей из-за склонности наночастиц образовывать агломераты ввиду высокой удельной поверхности. В настоящее время для введения наноразмерных частиц в состав связующего зачастую применяют совместный помол в шаровых мельницах или суспензии совместно с ультразвуковым воздействием, однако данные подходы не позволяют достичь должного результата ввиду различных причин, к которым можно отнести

длительность обработки, агломерирование, сегментацию с последующим расслоением и др. В качестве альтернативы может быть рассмотрен метод вихревой электромагнитной гомогенизации, который за короткий промежуток времени обеспечивает высокоэффективное смешивание и способствует механическому активированию поверхности обрабатываемого материала благодаря быстрому и интенсивному вращению ферромагнитных стержней в бегущем магнитном поле.

Актуальность работы подтверждается её выполнением в рамках следующих проектов:

– договор № 9000086479 «Проведение опытно-промышленной апробации технологии наномодифицирования в производственных условиях сервисного огнеупорного производства ПАО «Северсталь»;

– договор № 309НВ/9000104403 «Разработка, создание и апробация опытной системы автоматического дозирования компонентов и выгрузки продукции экспериментальной технологической линии наномодифицирования неформованных огнеупорных масс».

Целью работы является получение модифицированных наноразмерными добавками (SiO_2 и GO) цементного камня и неформованных огнеупорных бетонов на основе алюминатно-кальциевого цемента с использованием метода вихревой электромагнитной гомогенизации, а также комплексное исследование их структурных, физико-механических и эксплуатационных характеристик.

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

- изучить влияние продолжительности обработки в ВЭГ на структурные характеристики алюминатно-кальциевого цемента и смеси алюминатно-кальциевого цемента с наноразмерным диоксидом кремния;
- исследовать влияние способа введения наноразмерных добавок на структурные и физико-механические характеристики алюминатно-кальциевого цемента;
- изучить зависимость микроструктуры, фазового состава, а также физико-механических характеристик цементных камней от массового содержания модифицирующей добавки;
- исследовать кинетику набора прочности, эволюцию микроструктуры и фазового состава алюминатно-кальциевого цемента, модифицированного SiO_2 и GO, в процессе гидратации;
- изучить механизм гидратации алюминатно-кальциевого цемента в присутствии диоксида кремния и оксида графена;
- исследовать влияние наноразмерного SiO_2 на физико-механические свойства, а также термическую стойкость и шлакоустойчивость огнеупорных бетонов для опорных блоков нагревательных телег ЛПЦ и фурм продувки аргоном УПК;
- оценить возможность применения модифицирующей добавки диоксида кремния в промышленном производстве огнеупорных изделий.

Научная новизна:

1. Показано, что с увеличением массовой доли SiO_2 за счёт уплотнения структуры, обусловленного образованием в процессе гидратации плотного гелеобразного слоя гидратов, физико-механические и эксплуатационные характеристики цементного камня и огнеупорных бетонов возрастают, достигая максимальных значений при 1 масс. %. Последующее увеличение массовой доли SiO_2 до 1,2 и 2 масс. %, напротив, приводит к их снижению.

2. Предложен механизм гидратации алюминатно-кальцевого цемента в присутствии оптимального количества (1 масс. %) наноразмерного диоксида кремния, заключающийся в том, что наночастицы диоксида кремния, высвобождая захваченную воду, действуют как центры зародышеобразования и роста гидратов, это приводит к ускорению гидратации и повышению её степени. Наночастицы ограничивают рост кристаллогидратов и замедляют превращение метастабильных фаз в стабильные, в результате в процессе гидратации формируется плотный гелеобразный слой, приводящий к существенному уменьшению размера пор и их количества.

3. Предложен механизм гидратации алюминатно-кальцевого цемента, содержащего нанолиты оксида графена, который заключается в адсорбции положительно заряженных ионов Ca^{2+} на поверхности отрицательно заряженных нанолитов оксида графена и непрерывной реакции с ионами $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и водой, приводящей к нуклеации и росту гидратов непосредственно на поверхности ГО. Ввиду большой удельной поверхности ГО количество центров кристаллизации в цементном композите значительно возрастает, что приводит к существенному ускорению гидратации. За счёт взаимодействия Ca^{2+} с $-\text{COOH}$ образуются прочные межфазные связи, способствующие «сшиванию» нанолитов между собой, частицами цемента и другими продуктами гидратации. Сформировавшиеся пластинчатые структуры, покрытые плотным слоем гидратов, заполняют пустоты и перекрывают поры. В результате структура цементного камня уплотняется.

Практическая значимость полученных результатов:

1. Определен оптимальный режим обработки алюминатно-кальцевого цемента с добавкой наноразмерного SiO_2 , который способствует уменьшению среднего размера частиц в 2 раза и увеличению удельной поверхности в 3 раза в сравнении с исходным АКЦ, а также позволяет достичь равномерного распределения SiO_2 в объёме АКЦ.

2. Найдены оптимальные концентрации SiO_2 (1 масс. %) и ГО (0,05 масс. %), способствующие уплотнению, а также повышению прочности цементного камня с 55 МПа до 74 и 70 МПа соответственно.

3. Разработан способ уплотнения огнеупорных бетонов, позволяющий повысить прочность на 25 – 30 %, увеличить термическую стойкость на 24 %, а также уменьшить глубину проникновения расплава. В депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрирован секрет производства

(ноу-хау) № 18-217-2024 ОИС от 28.10.2024 г «Способ уплотнения огнеупорных изделий путем введения в состав наноразмерного диоксида кремния».

4. Разработан способ, позволяющий получить композиционный материал на основе алюминатно-кальциевого цемента, упрочненный наночастицами оксида графена, с пределом прочности при сжатии не менее 65 МПа, плотностью 2,75 – 2,83 г/см³ и пористостью 25 – 26 %. В депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрирован ноу-хау № 17-217-2024 ОИС от 28.10.2024 г «Способ получения композиционного материала на основе алюминатно-кальциевого цемента, упрочненного оксидом графена»

5. В условиях огнеупорного производства ПАО «Северсталь» при участии лаборатории центра «Промсервис» проведена опытно-промышленная апробация огнеупорных изделий (блоки телег нагревательной печи ЛПЦ-3: 125 шт, фурмы верхней продувки аргоном установки печей ковша (фурмы УПК): 100 шт, полученных с использованием 3 тонн алюминатно-кальциевого цемента и 1 масс. % добавки наноразмерного диоксида кремния. Испытания показали повышение эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий на 22 % для блоков ЛПЦ и на 30 % для фурм УПК.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного аналитического и исследовательского оборудования и аттестованных методик, существенным количеством экспериментальных данных и их публикацией в научных журналах, а также протоколами испытаний от сертифицированных испытательных и аналитических лабораторий.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на следующих всероссийских и международных научных мероприятиях и конференциях:

Всероссийская конференция «Нанотехнологии в современных материалах технологического и биомедицинского назначения» (19 – 21 сентября 2021 г, г. Севастополь), XVI Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (16 – 17 мая 2019 г, г. Москва), IV Международная научно-техническая конференция «Научно-технический прогресс в черной металлургии 2019» (18 – 20 сентября 2019 г, г. Череповец), Международная научно-практическая онлайн-конференция «Современные тенденции в области применения наноматериалов и нанотехнологий при производстве огнеупорных материалов» (17 июня 2020 г), XVIII Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (20 – 21 мая 2021 г, г. Москва), 4th International Postgraduates Seminar on Refractories (12 – 13 мая 2021 г, г. Ухань, Япония), XIX Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (19 – 20 мая 2022 г, г. Москва).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния способа введения и массового содержания наноразмерных добавок на структуру, физико-механические и эксплуатационные характеристики изделий на основе алюминатно-кальциевого цемента.

2. Результаты исследования кинетики набора прочности и процесса гидратации алюминатно-кальциевого цемента, включая эволюцию микроструктуры и фазового состава, в присутствии модифицирующих наноразмерных добавок.

3. Установленные механизмы гидратации алюминатно-кальциевого цемента с оптимальным количеством модифицирующих добавок SiO₂ и GO.

4. Результаты исследования физико-механических свойств, термической стойкости и шлакоустойчивости модифицированных наноразмерным диоксидом кремния огнеупорных бетонов для опорных блоков нагревательных телег ЛПЦ и фурм продувки аргоном УПК.

Публикации

По материалам диссертации имеется 18 публикаций, в том числе 9 статей в журналах из перечня ВАК, входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 6 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, 2 Ноу-хау и 1 программа ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников и 5 приложений. Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 29 таблиц, 80 рисунков, 14 формул. Список использованной литературы содержит 215 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимого исследования, сформулированы цель работы и основные задачи, а также приведено обоснование научной новизны и практической значимости.

В первой главе представлен аналитический обзор научно-технических литературных источников, в рамках которого рассмотрены алюминатно-кальциевые цементы, применяемые для изготовления огнеупорных материалов, в частности неформованных огнеупорных бетонов. Подробно рассмотрен процесс и описаны механизмы физико-химических и фазовых превращений, протекающих в ходе гидратации (твердения) глиноземистых цементов. Рассмотрены составы глиноземистых цементов и приведены фазы, влияющие на процесс гидратации. Кроме того, показаны продукты, которые образуются при гидратации глиноземистых вяжущих, рассмотрены условия формирования метастабильных и стабильных фаз, которые оказывают влияние на физические и механические свойства огнеупорных бетонов. Показано влияние соотношения воды и цемента, а также размерных характеристик связующего и пористости на прочность, шлакоустойчивость и термическую стойкость огнеупорных бетонов.

Также проанализировано влияния наноразмерных добавок на свойства вяжущих материалов, в том числе применяемых в огнеупорном производстве. Продемонстрирован большой потенциал применения наноразмерного диоксида кремния и оксида графена, которые способны оказывать положительное влияние на скорость гидратации, текучесть огнеупорной смеси, структурные и теплофизические свойства, а также механические характеристики огнеупорных материалов. Рассмотрены способы введения наноразмерных добавок в состав вяжущих материалов. Показано, что вихревая электромагнитная гомогенизация является энергоэффективным методом, позволяющим относительно равномерно распределить наноразмерные добавки и оказывающим влияние на структуру вяжущего, за счёт чего может быть ускорен процесс гидратации и улучшены эксплуатационные характеристики.

Исходя из анализа литературных данных, показана актуальность и перспектива введения наноразмерного диоксида кремния, которые могут способствовать повышению стойкости огнеупорных изделий.

Во второй главе приведено описание методик, в том числе изготовления кубических образцов цементного камня и огнеупорных бетонов в соответствии с ТУ 23.30.13.130-001-00186217-2021, а также технологического и аналитического оборудования.

Введение наноразмерной добавки в алюминатно-кальциевый цемент осуществляли методом вихревой электромагнитной гомогенизации (ВЭГ) с применением инновационной установки ВЭГ-160 (ООО «НПП ИНТОР», г. Новочеркасск, Россия), посредством верхнеприводного смесителя Heidolph RZR 2051 (Heidolph, Германия) и через раствор с использованием ультразвукового гомогенизатора UIP1000hd мощностью 1 кВт (Hielscher, Германия).

Фазовый состав исходных материалов и объёмных образцов исследовали методом рентгеновской дифракции (РФА) с применением рентгеновского дифрактометра Tongda TDM-20 (Dandong Tongda Science & Technology, Китай) мощностью 1,2 кВт с излучением Cu-K α (длина волны 1,5405 Å). Количественный анализ фазового состава проводили методом Ритвельда.

Удельную поверхность измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота по теории БЭТ на установке NOVA 1200 (Quantachrome Instruments, США). Исследование распределения частиц по размерам проводили методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette 22 NanoTec (FRITSCH, Германия) и Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания).

Исследование структуры и элементного состава образцов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan Vega 3 EasyProbe (TESCAN, Чехия), оснащённом приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) Oxford Instruments INCA x-act (Oxford Instruments Analytical, Великобритания). Также для анализа структуры применяли просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100F (JEOL, Япония).

Для анализа образцов оксида графена использовали методы рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии с применением спектрометров Thermo DXR (Thermo Fisher Scientific, США), PHI VersaProbe II 5000 («ULVAC-PHI Inc.», США) и микроскопа AIST-NT SmartSPM-1000 (ООО «АИСТ-НТ», Россия).

Для оценки количества гидратированных фаз в составе образцов были проведены исследования методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с применением термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments, США).

Измерение физико-механических характеристик цементного камня, огнеупорных бетонов проводили в соответствии с ГОСТ 34470-2018 «Бетоны огнеупорные. Общие технические условия». Были применены специализированные методики, испытательное оборудование, а также осуществлены отбор и подготовка образцов огнеупорных бетонов в соответствии с ГОСТ Р 52541-2006 «Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний». Кажущуюся плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-2014, истинную плотность – методом гелиевой пикнометрии на приборе Quantachrome 1000 (Anton Paar QuantaTec Inc, США). Предел прочности материалов при сжатии определяли при помощи испытательной машины LF-600 («Water+ba1 ag», Швейцария) в соответствии с ГОСТ 4071.1-94. Испытания проводили на кубических образцах размером ребра 20 мм, 50 и 70 мм.

Для неразрушающего анализа структурных и механических характеристик огнеупорных бетонов и изделий использовали ультразвуковой импульсный метод с применением дефектоскопа Пульсар 2.1 (ООО «НПП Интерприбор», Россия) в соответствии с ГОСТ 17624-2012. Скорость распространения звука сквозь образец характеризует плотность/пористость, дефектность структуры и прочность исследуемого материала.

Термическую стойкость образцов огнеупорного бетона определяли в соответствии с ГОСТ 7875.2-2018 «Изделия огнеупорные. Метод определения термической стойкости на образцах». Для определения шлакоустойчивости образцов использовали статический метод исследования шлакоустойчивости в тигле.

В третьей главе приведено описание исходных материалов и результаты комплексного исследования влияния наноразмерного диоксида кремния на фазовый состав, структуру и свойства цементного камня на основе алюминатно-кальциевого вяжущего.

В качестве исходного материала использовали алюминатно-кальциевый цемент, в качестве добавки – наноразмерный порошок диоксида кремния (SiO_2). Проведен комплексный анализ состава и структуры АКЦ и наноразмерного SiO_2 . Качественный и количественный фазовый анализ показал, что АКЦ в основном состоит из моноалюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

(СА) – 63 масс. % и диалюмината кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (СА2) – 31 масс. %, также были обнаружены фазы Al_2O_3 – 3,9 масс. %, CaO – 1,5 масс. % и $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ – 0,6 масс. %. АКЦ имеет оскольчатую форму частиц, их размер варьируется от 0,1 до 80 мкм, значения среднего диаметра $D[4,3]$ и удельной поверхности по методу БЭТ составляют $19,5 \pm 1,0$ мкм и $(1,95 \pm 0,10)$ м²/г соответственно.

В качестве модифицирующей наноразмерной добавки был использован гидрофильный диоксид кремния Аэросил 300 (Evonik, Германия), который состоит из агломератов частиц размером от 0,5 до 60 мкм. Сами частицы имеют форму близкую к сферической, их размер варьируется от 5 до 30 нм, средний размер частиц составляет около 15 нм. Значение удельной поверхности, измеренное методом БЭТ, составило ~ 288 м²/г.

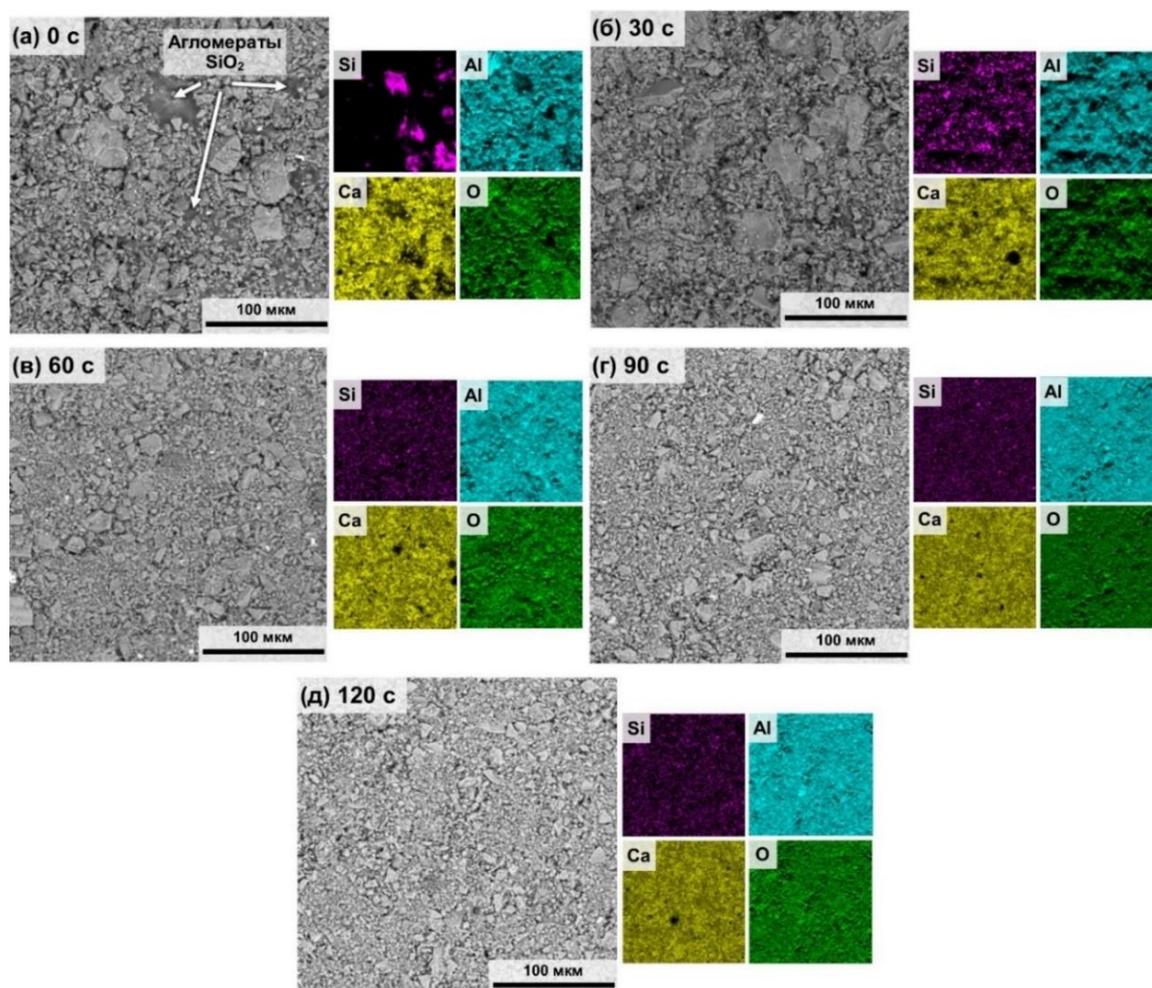
Проведено исследование влияния режима обработки в вихревом электромагнитном гомогенизаторе (ВЭГ). Исходный АКЦ подвергали механическому активированию в ВЭГ, для определения оптимального времени обработки изучали морфологию частиц и их распределение по размерам в зависимости от времени обработки: 0, 30, 60, 90 и 120 с. Эксперименты осуществляли на смеси АКЦ с 1 масс. % SiO_2 , которая обозначена в тексте как 1S (таблица 1). В результате установлено, что обработка в ВЭГ в течение 60 с смеси 1S способствует уменьшению среднего размера частиц с $19,5 \pm 1,0$ до $8 \pm 0,5$ мкм и увеличению удельной поверхности с $1,95 \pm 0,15$ до $5,21 \pm 0,26$ м²/г.

Таблица 1 – Распределение частиц по размерам образцов 1S и АКЦ (0 и 60 с) в зависимости от времени обработки в ВЭГ

Образец	Время обработки в ВЭГ, с	$D[4,3]$, мкм	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм	Удельная поверхность, м ² /г
АКЦ	0	$19,5 \pm 1,0$	$1,2 \pm 0,06$	$15,7 \pm 0,8$	$38,5 \pm 1,7$	$1,95 \pm 0,15$
	60	$10,5 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,05$	$6,8 \pm 0,3$	$26,3 \pm 1,3$	$2,70 \pm 0,14$
1S	30	$11,0 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,06$	$8,2 \pm 0,4$	$26,0 \pm 1,3$	$2,98 \pm 0,15$
	60	$8,0 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,04$	$5,4 \pm 0,3$	$19,5 \pm 1,0$	$5,21 \pm 0,26$
	90	$8,4 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,04$	$5,6 \pm 0,3$	$20,5 \pm 1,1$	$5,18 \pm 0,25$
	120	$7,9 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,05$	$5,2 \pm 0,3$	$19,6 \pm 1,1$	$5,20 \pm 0,26$

Анализ распределения наноразмерного SiO_2 в объеме АКЦ в зависимости от времени обработки (рисунок 1), показал, что до обработки между частицами АКЦ наблюдаются агломераты SiO_2 , увеличение продолжительности обработки до 30 с приводит к снижению количества агломератов SiO_2 в смеси и уменьшению их размера. После 60 с крупные агломераты SiO_2 фактически отсутствуют, что указывает на достаточно равномерное распределение SiO_2 в объеме АКЦ. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что 60 с является

оптимальным временем обработки смеси, так как позволяет достичь относительно равномерного распределения SiO_2 в АКЦ и высокого значения удельной поверхности ($5,21 \pm 0,26 \text{ м}^2/\text{г}$).



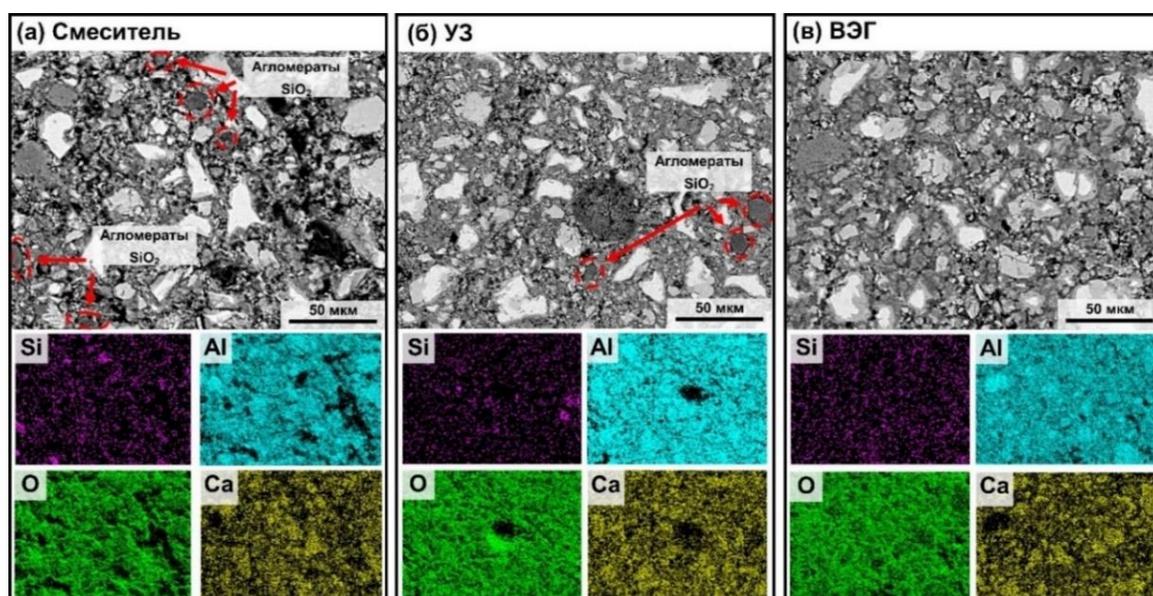
а – 0 с; б – 30 с; в – 60 с; г – 90 с; д – 120 с

Рисунок 1 – Микрофотографии и карты распределения элементов смеси 1S после различного времени обработки в ВЭГ

Также определен оптимальный способ введения наноразмерного SiO_2 . Показано, что в сравнении с другими способами введения (ультразвуковая гомогенизация, верхнеприводный смеситель) ВЭГ позволяет более равномерно распределить SiO_2 в объёме АКЦ, о чём свидетельствует отсутствие в структуре цементного камня агломератов SiO_2 (рисунок 2), и, как следствие, снизить количество дефектных участков в объёмном материале, что в свою очередь приводит к более высокой прочности.

Исследована зависимость микроструктуры и физико-механических характеристик цементного камня от массовой доли SiO_2 (рисунок 3). Прочность образцов возрастает с увеличением концентрации SiO_2 до 1 масс. %, дальнейшее увеличение содержания SiO_2 до 1,2 и 2 масс. % приводит к её снижению. Прочность образца 1S на 28 день была на 34 и 21 % выше, чем у образцов АКЦ и АКЦ ВЭГ соответственно. В целом, для всех образцов наблюдается корреляция между прочностью и пористостью, так 1S продемонстрировал самые низкие

значения пористости. Цементный камень 1S, характеризуется более плотной структурой в сравнении с АКЦ ВЭГ, в котором обнаруживается множество пор, в том числе крупных размером порядка 0,1 – 0,3 мм.



а – верхнеприводный смеситель; б – ультразвуковая гомогенизация; в – ВЭГ
Рисунок 2 – Микроструктуры цементного камня и карты распределения элементов в зависимости от метода введения наноразмерного SiO₂

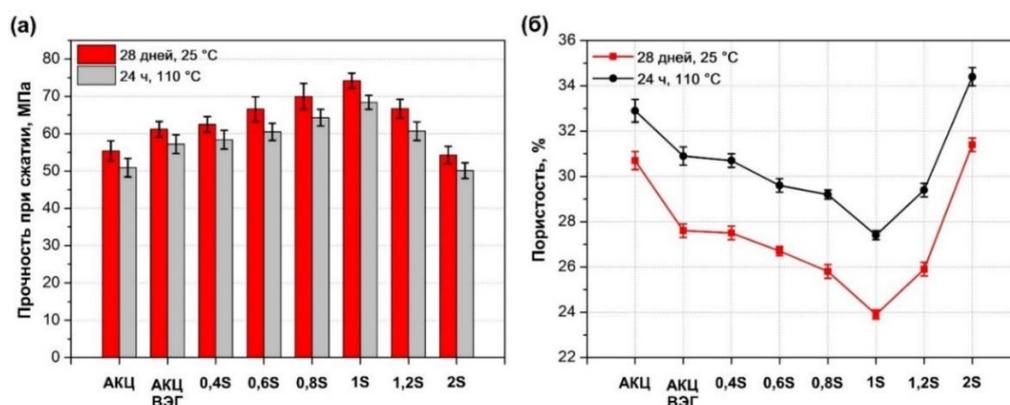


Рисунок 3 – (а) Прочность при сжатии и (б) пористость образцов с различной массовой долей наноразмерного SiO₂

Таким образом, результаты показали, что среди выбранных концентраций наноразмерного диоксида кремния значительного повышения прочностных характеристик и минимальных значений пористости удаётся достичь при введении 1 масс. % SiO₂, поэтому данный состав был выбран в качестве оптимального.

Проведено исследование влияния наноразмерного SiO₂ на процесс гидратации АКЦ, в том числе изучены кинетика набора прочности, эволюция фазового состава и микроструктуры в процессе гидратации. На рисунке 4 показаны кинетика набора прочности при сжатии, а также пористость образцов АКЦ ВЭГ и 1S после 1, 7 и 28 дней гидратации. Для данных образцов по мере увеличения времени гидратации прочность увеличивалась вместе со снижением

пористости, при этом наибольший набор прочности порядка 45 и 51 % для АКЦ ВЭГ и 1S соответственно происходит в течение 1 суток, затем скорость набора прочности снижается. После 1, 7 и 28 дней прочность при сжатии образца 1S была на 23, 35 и 45 % соответственно выше, чем у АКЦ ВЭГ, также 1S характеризовался более низкой пористостью.

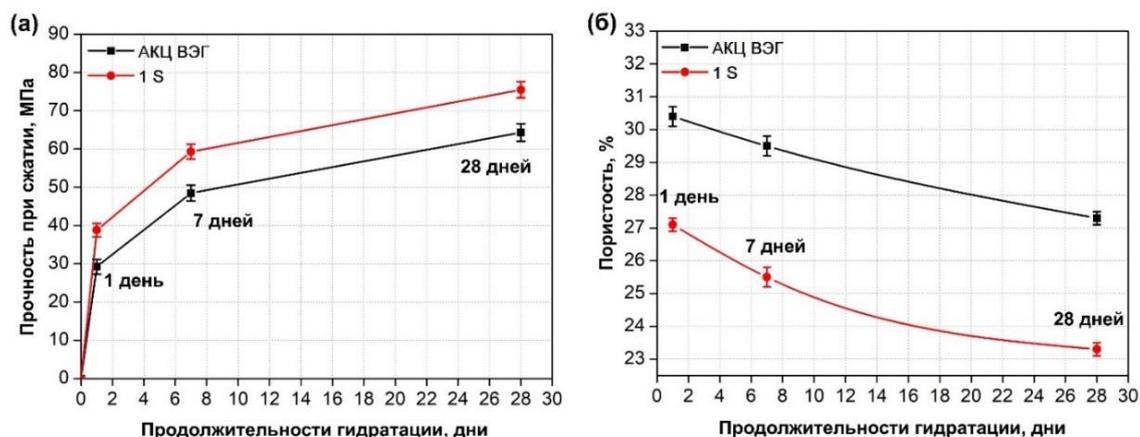


Рисунок 4 – (а) Кинетика набора прочности при сжатии и (б) пористость в зависимости от времени гидратации (1, 7 и 28 дней, 25 °С) для образцов АКЦ ВЭГ и 1S

Эволюция фазового состава и микроструктуры в процессе гидратации приведена на рисунках 5 и 6 соответственно. Несмотря на малое количество модифицирующей добавки наноразмерного диоксида кремния, в микроструктурах изломов образцов АКЦ ВЭГ наблюдаются существенные отличия. Цементный камень 1S по сравнению с АКЦ ВЭГ обладал более плотной структурой. В достаточно большом количестве обнаруживались округлые частицы, образующие единый гелеобразный слой, состоящий преимущественно из аморфного АНЗ, также наблюдаются призматические кристаллы САН10 и пластины С2АН8.

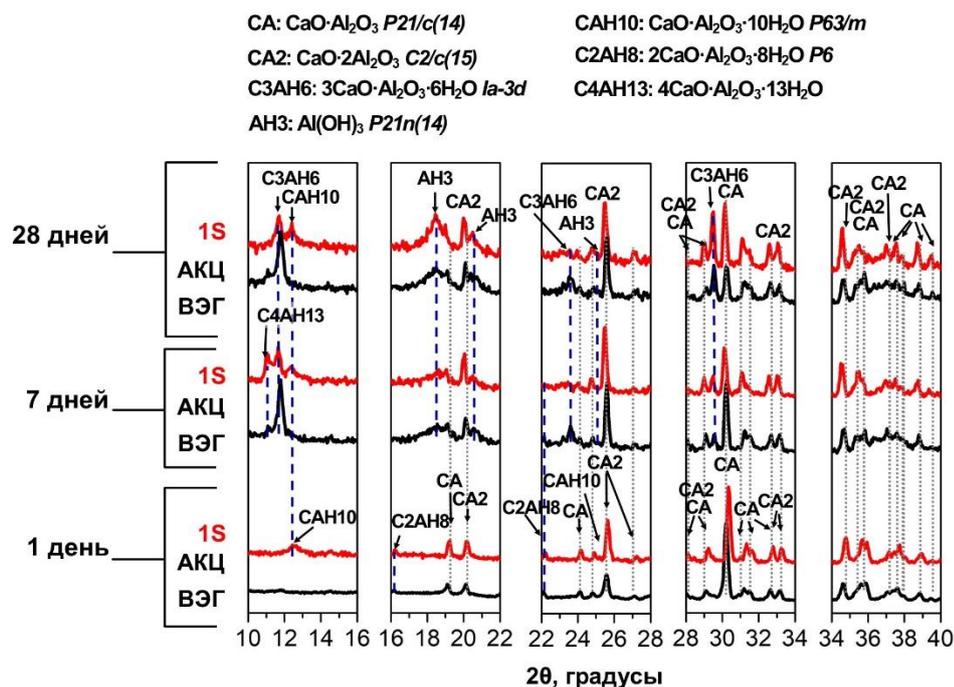
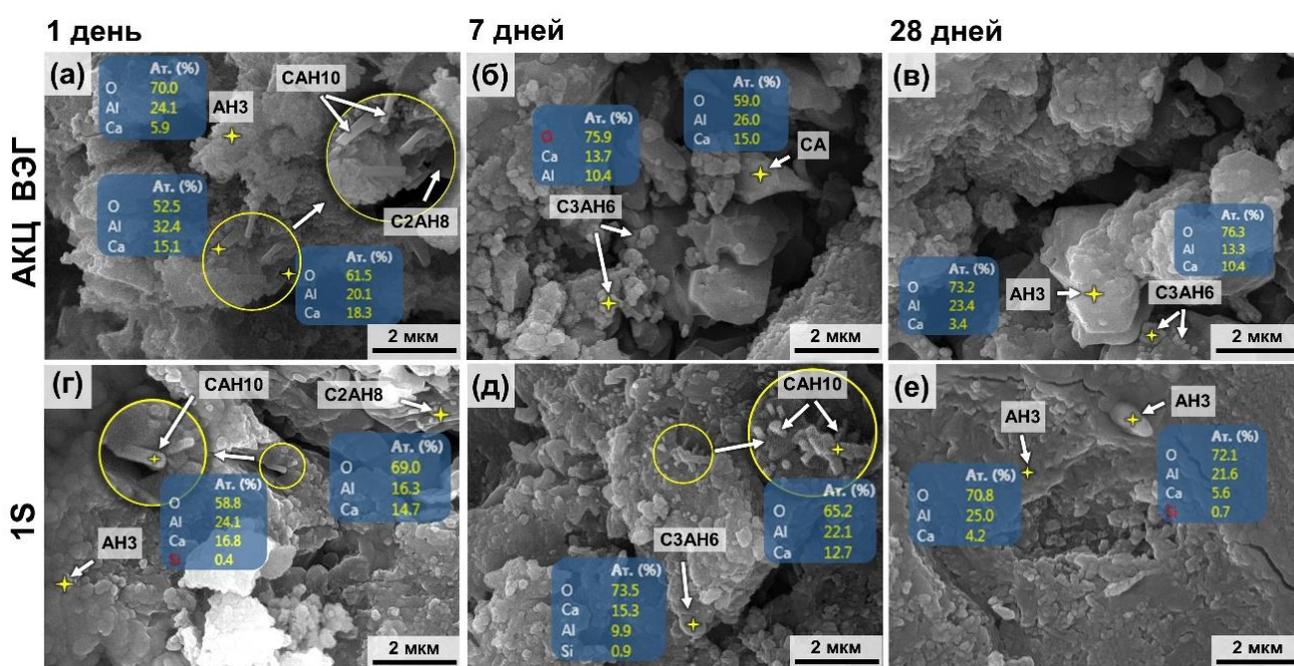


Рисунок 5 – Дифрактограммы образцов АКЦ ВЭГ и 1S после 1, 7 и 28 дней гидратации

После 7 дней гидратации в структуре 1S обнаруживаются кристаллы СЗАН6 зеренной морфологии, их средний размер составляет ~ 0,24 мкм, что на 40 % меньше в сравнении с СЗАН6 в АКЦ ВЭГ. В отличие от АКЦ ВЭГ, в образце 1S наблюдаются невысокие призматические кристаллы САН10, а также пластинчатый С2АН8. Следует отметить, что в 1S призматические кристаллы САН10 характеризуются меньшими линейными размерами. Кристаллы СЗАН6 и САН10 окружены гелеобразной массой, состоящей преимущественно из аморфного АНЗ. Увеличение продолжительности гидратации до 28 дней за счет увеличения количества продуктов гидратации, способствовало ещё большему уплотнению структуры, сформировавшийся на поверхности частиц АКЦ плотный гелеобразный слой в основном состоит из флокулированного аморфного АНЗ, количество которого больше в 1S в сравнении с АКЦ ВЭГ.



а, г – 1 день; б, д – 7 дней; в, е – 28 дней

Рисунок 6 – Эволюция микроструктуры (а – в) АКЦ ВЭГ и (г – е) 1S в процессе гидратации

По результатам термического анализа (рисунок 7) установлено, что наиболее существенная потеря массы и, следовательно, заметное увеличение количества гидратированных фаз происходят в течение первых 7 дней, при этом скорость набора прочности максимальна в первые сутки, затем в интервале от 1 до 7 дней немного снижается. Учитывая большую потерю массы образца с 1 масс. % SiO₂ в процессе гидратации, можно однозначно заключить, что добавление наноразмерного диоксида кремния способствует ускорению процесса гидратации безводных фаз СА/СА2 и, следовательно, образованию большего количества гидратированных фаз за аналогичный промежуток времени.

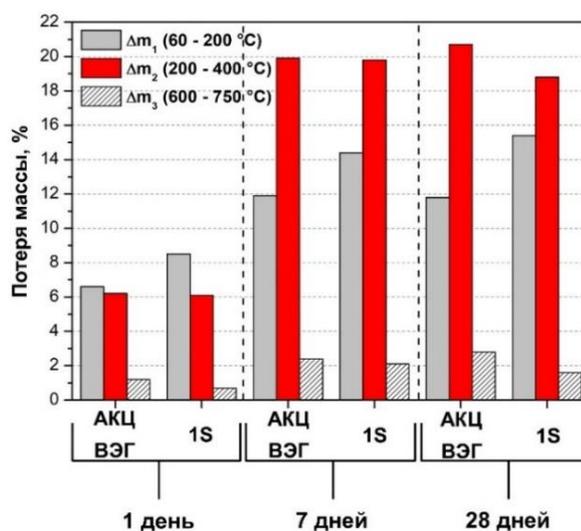


Рисунок 7 – Потеря массы в трёх температурных интервалах (Δm_1 , Δm_2 и Δm_3) АКЦ и 1S, выраженная в процентах от сухой массы образца, на 1, 7 и 28 день отверждения

Предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии 1 масс. % добавки наноразмерного диоксида кремния. На рисунке 8 схематично представлены механизмы гидратации АКЦ без SiO_2 и в его присутствии. Введение оптимального количества (1 масс. %) наноразмерного диоксида кремния приводит к изменению механизма гидратации АКЦ. Равномерно распределённые посредством ВЭГ гидрофильные наночастицы SiO_2 , высвобождая захваченную воду, действуют как центры зародышеобразования и роста гидратов не только на поверхности частиц АКЦ, но и в порах. Это приводит к ускорению гидратации и повышению её степени на стадиях зарождения и роста. В результате за аналогичный промежуток времени в цементном камне с SiO_2 растворяется большее количество безводных минеральных фаз и, следовательно, образуется большее количество гидратов в сравнении с АКЦ без нано- SiO_2 , индукционный период сокращается. В то же время наночастицы SiO_2 в цементной пасте ограничивают рост продуктов гидратации, из-за чего формируются более мелкие кристаллы, в частности САН10 и СЗАН6, линейные размеры которых в несколько раз меньше в сравнении с кристаллами в АКЦ ВЭГ без добавки, структура уплотняется. Поверхность частиц АКЦ покрывается плотным гелеобразным слоем гидратов, который с увеличением времени гидратации уплотняется, препятствуя транспортировке ионов между раствором и АКЦ, процесс гидратации лимитируется диффузией на границах фаз, что приводит к его замедлению, период стабильности наступает быстрее, чем в случае не модифицированного АКЦ. В результате модифицирование АКЦ 1 масс. % SiO_2 способствует формированию более плотной и компактной структуры цементного камня за счёт образования плотного гелеобразного слоя гидратов на поверхности частиц АКЦ и в порах. Дополнительный вклад в уплотнение цементного камня и, следовательно, повышение прочности вносит подавление превращения метастабильных фаз в кристаллогидраты СЗАН6, увеличивающих пористость.

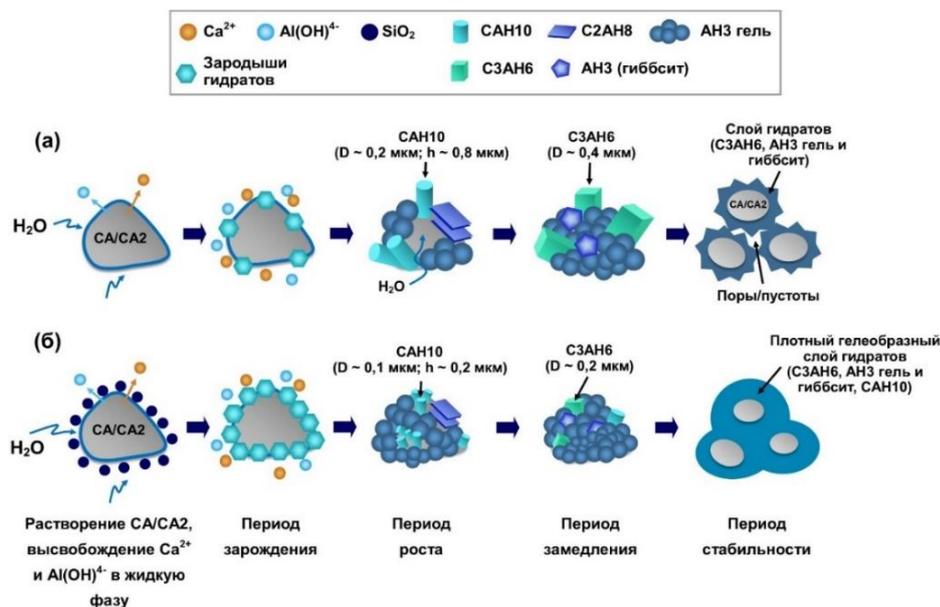


Рисунок 8 – Механизм гидратации (а) АКЦ и (б) АКЦ с 1 масс. % SiO₂

Также были исследованы физико-механические характеристики, термическая стойкость и шлакоустойчивость огнеупорных бетонов для опорных блоков телег ЛПЦ и фурм УПК после сушки при 110 °С и отжига при 1200 °С, результаты приведены на рисунке 9. Установлено, что введение в состав вяжущего 1 масс. % наноразмерного SiO₂ позволяет повысить прочность огнеупорных бетонов на 23 – 40 % и 13 – 26 % в зависимости от типа используемого наполнителя и сушки/отжига соответственно, а также увеличить термическую стойкость на 24 % и уменьшить в два раза глубину проникновения расплава за счёт более плотной структуры огнеупора.

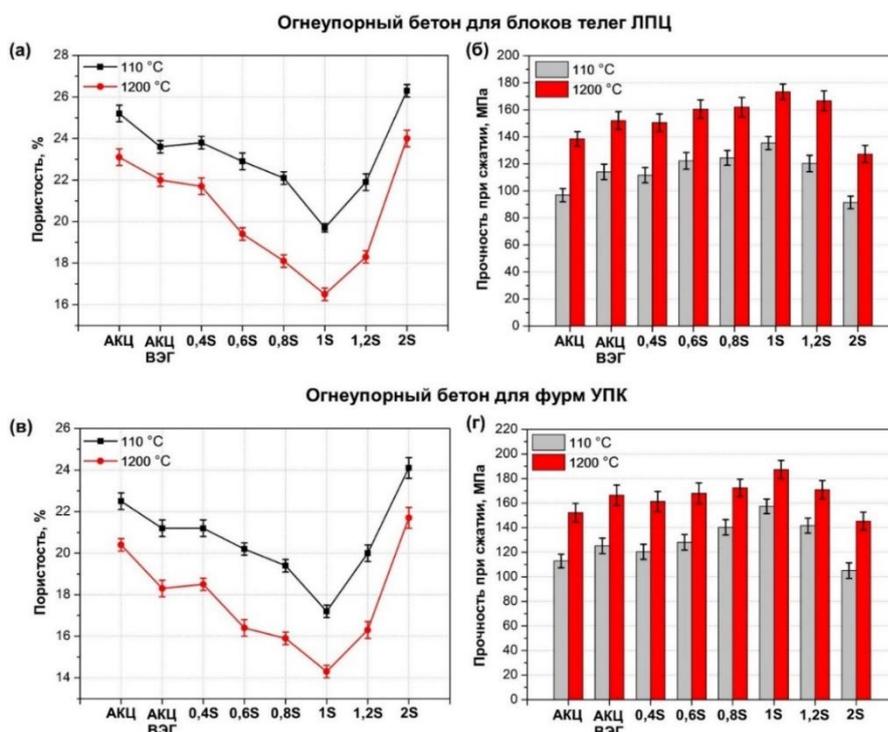


Рисунок 9 – (а, в) Пористость и (б, г) прочность огнеупорных бетонов для блоков ЛПЦ и фурм УПК с различной массовой долей наноразмерного SiO₂

В четвертой главе проведено комплексное исследование влияния оксида графена на фазовый состав, структуру и свойства цементного камня. На рисунке 10 представлены результаты исследования фазового состава, прочности и пористости цементного камня в зависимости от массовой доли оксида графена. Введение оксида графена приводит к образованию метастабильной фазы САН10, интенсивность которой возрастает с увеличением массовой доли GO. Следует отметить, что во всех образцах, содержащих GO, интенсивность пиков СА и СА2 существенно ниже, а интенсивность С3АН6 и АН3, напротив, больше в сравнении с АКЦ ВЭГ, что говорит об образовании большего количества стабильных гидратированных фаз. Среди выбранных концентраций графена оптимальной с точки зрения наименьшей пористости, наибольшей прочности и рентабельности производства является 0,05 масс. %.

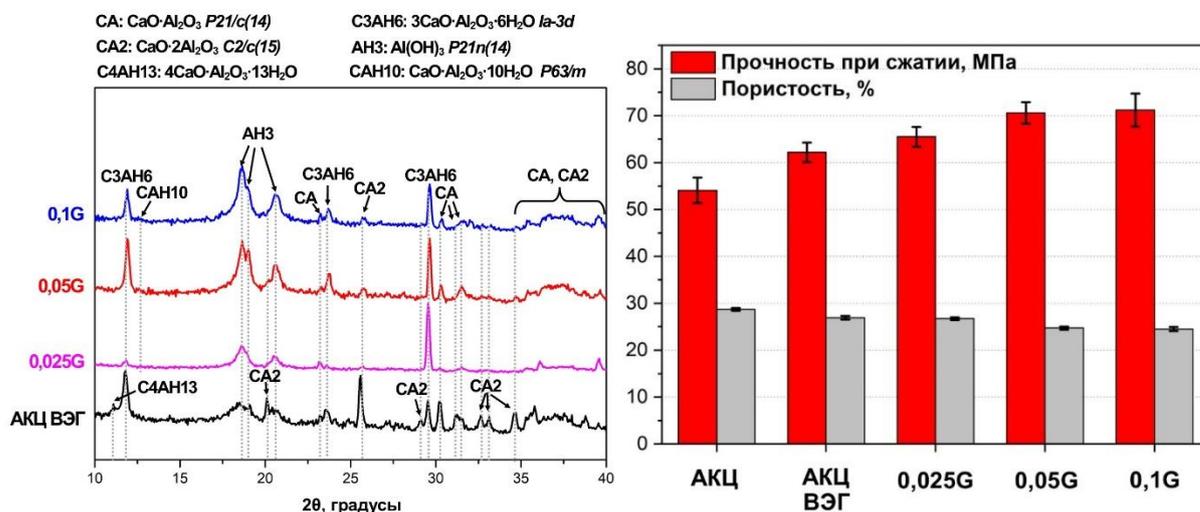


Рисунок 10 – Результаты исследования фазового состава и физико-механических свойств в зависимости от массовой доли оксида графена

На рисунке 11 продемонстрированы кинетика набора прочности и изменение пористости в зависимости от времени гидратации (1, 7 и 28 дней) образцов АКЦ ВЭГ и 0,05G. Добавление 0,05 масс. % GO к алюминатно-кальциевому цементу способствовало повышению не только ранней прочности (1 день), но и более поздней, после 7 и 28 дней гидратации её значения на 14 % выше в сравнении с АКЦ ВЭГ. С увеличением продолжительности гидратации пористость образцов АКЦ ВЭГ и 0,05G снижалась, достигнув на 28 сутки 26,9 и 24,7 % соответственно. Таким образом, наноллисты оксида графена способствуют уплотнению структуры цементного камня и, как следствие, повышению его прочности, в том числе ранней.

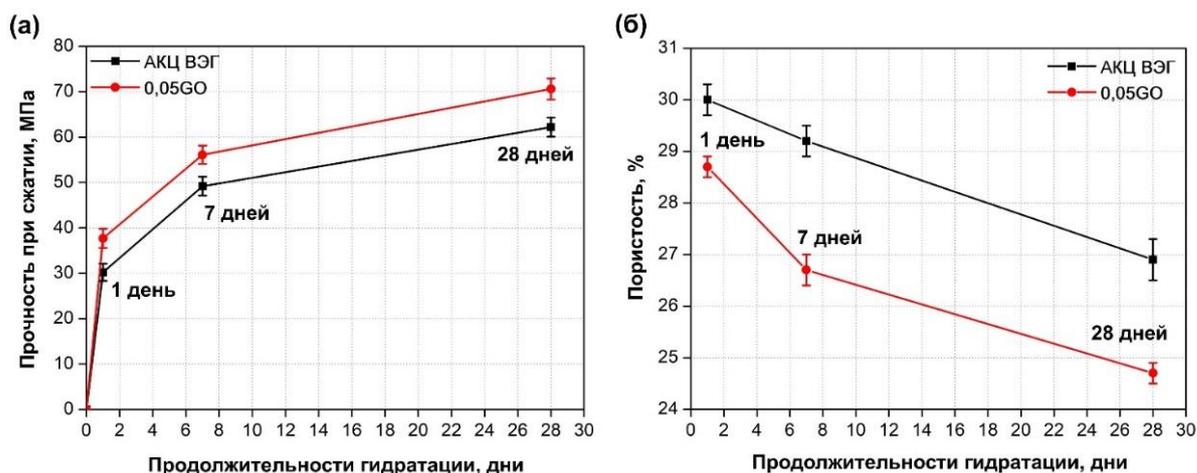


Рисунок 11 – (а) Кинетика набора прочности при сжатии и (б) пористость в зависимости от времени гидратации (1, 7 и 28 дней, 25 °С) для образцов АКЦ ВЭГ и 0,05G

Изучение фазового состава в процессе гидратации (рисунок 12) позволило установить, что после 1 дня гидратации наиболее интенсивные дифракционные максимумы соответствуют фазам СА и СА2, массовое соотношение которых для оксида графена ниже, чем в АКЦ, также формируются метастабильные фазы С2АН8 и САН10. Увеличение времени гидратации до 7 дней способствовало образованию стабильных фаз АН3 и С3АН6, а также снижению массовой доли СА. После 28 дней гидратации в цементном камне с 0,05 масс. % оксида графена количество гидратированных стабильных фаз АН3 и С3АН6 существенно возрастает, на их фоне пики СА, СА2 и САН10 являются низкоинтенсивными, исходя из этого, можно заключить, что в образце 0,05G после 28 дней гидратации преобладают стабильные фазы.

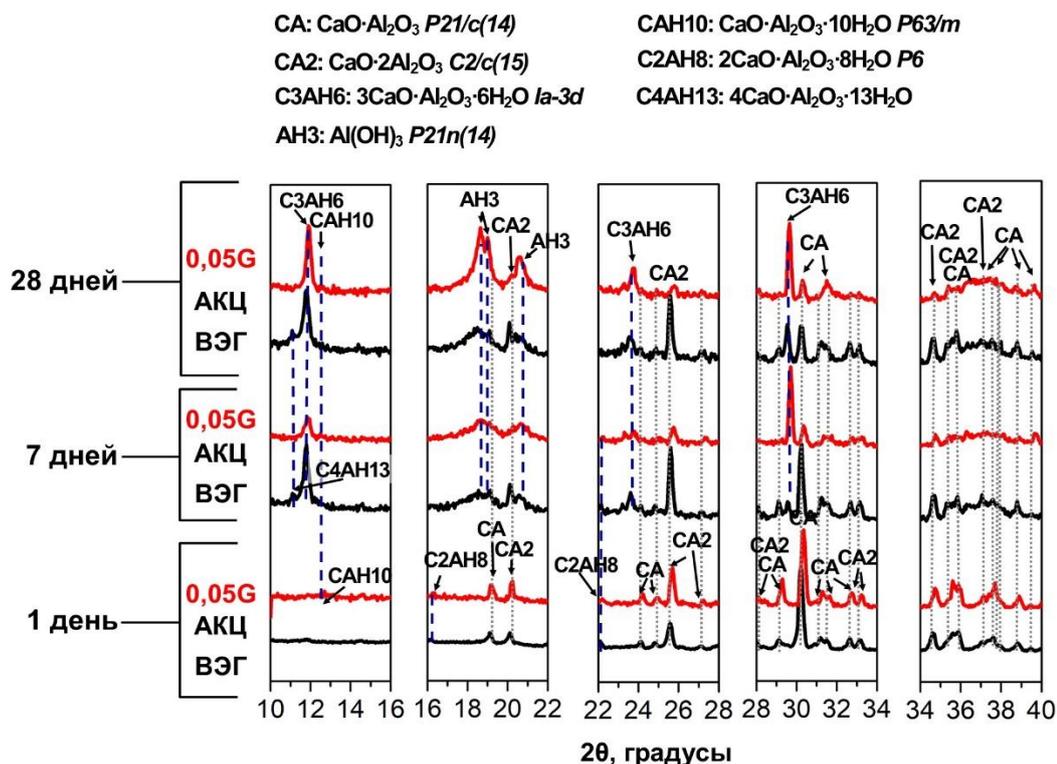
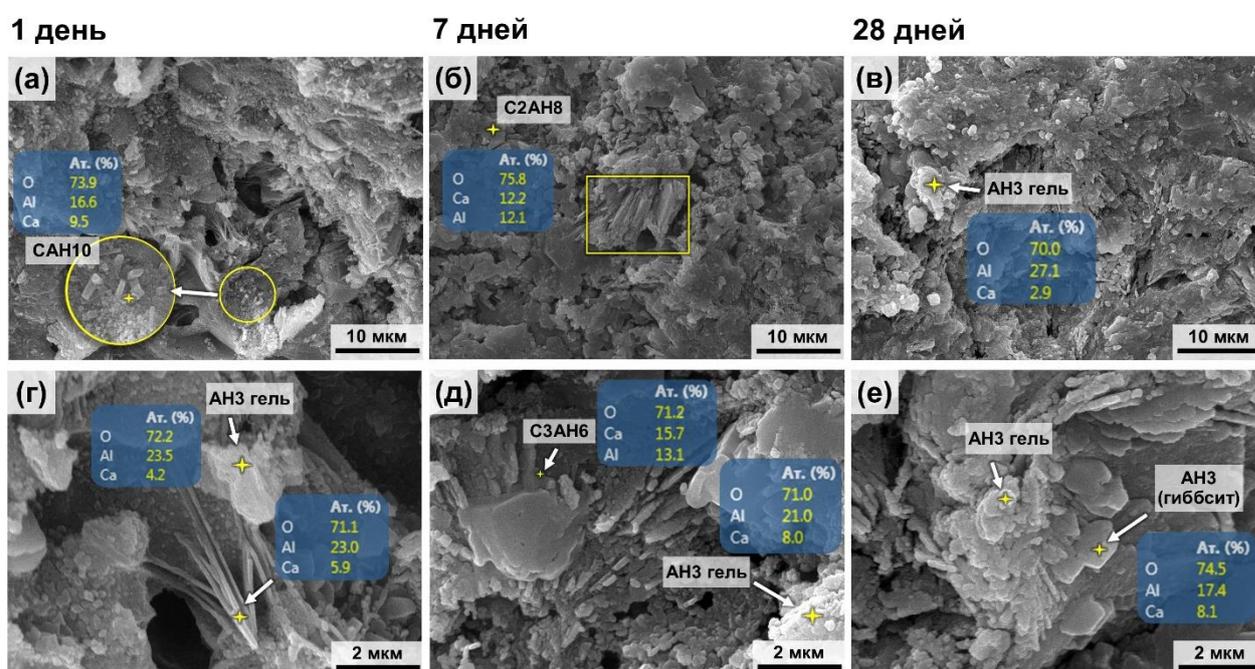


Рисунок 12 – Дифрактограммы образцов АКЦ ВЭГ и 0,05G после 1, 7 и 28 дней гидратации

После первых суток (рисунок 13 а, г) цементный камень с 0,05 масс. % GO характеризовался более плотной структурой в сравнении с АКЦ ВЭГ. Помимо призматических кристаллов САН10 и флоккулированного аморфного АНЗ в образце 0,05G обнаруживаются пластинчатые кристаллы, перекрывающие поры. Учитывая длину и толщину пластин, можно предположить, что это частицы графена, покрытые слоем гидратов. Кристаллогидраты метастабильной фазы САН10 в некоторых зонах образца 0,05G имели форму вытянутой гексагональной призмы со средним диаметром ~ 0,3 мкм и высотой ~ 0,6 мкм, т.е. были на 15 % ниже в сравнении с кристаллами САН10 в образце АКЦ ВЭГ (h ~ 0,8 мкм), в остальных зонах их высота была существенно меньше. Следует отметить, что САН10 были окружены гелеобразной массой аморфного АНЗ.



а, г – 1 день; б, д – 7 дней; в, е – 28 дней
Рисунок 13 – Эволюция микроструктуры 0,05G в процессе гидратации

После 7 дней гидратации (рисунок 13 б, д) вблизи пор можно было наблюдать пластинчатые структуры покрытые гидратами, толщина пластин варьируется от 100 до 500 нм. После 28 дней вокруг частиц АКЦ и GO образовался достаточно плотный слой гидратов, состоящий преимущественно из гелеобразной массы аморфного АНЗ, в некоторых зонах которой обнаруживаются зёрненные кристаллы С3АН6 и пластинчатые кристаллы в виде округлых шестиугольников, элементный состав которых соответствует гиббситу. Такая форма гиббсита указывает на отсутствие непрерывного роста кристаллов в направлении $\langle 001 \rangle$ в процессе гидратации.

Как и в случае 0,05G, в микроструктурах 0,025G и 0,1G, в частности вблизи пор, обнаруживаются зоны с пластинчатыми структурами (рисунок 14 а, б). При большем увеличении

(рисунок 14 в, г) видно, что пластины связаны с СА/СА2 и другими продуктами гидратации и заполняют собой пустоты между частицами АКЦ. На их поверхности наблюдаются кристаллогидраты зёрненной морфологии и флоккулированные частицы аморфного АНЗ.

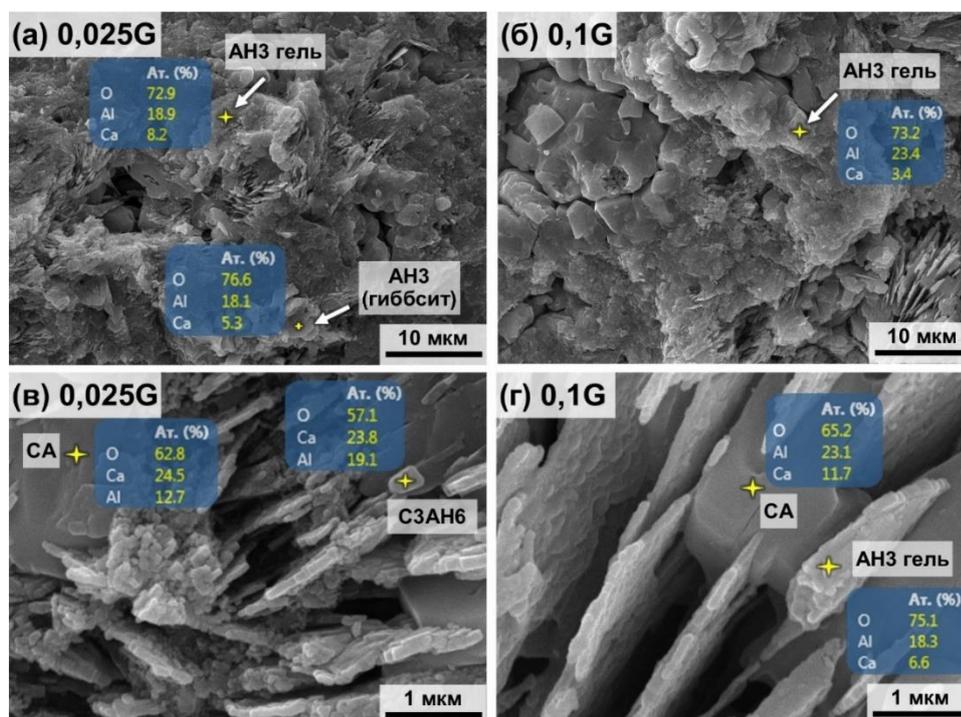
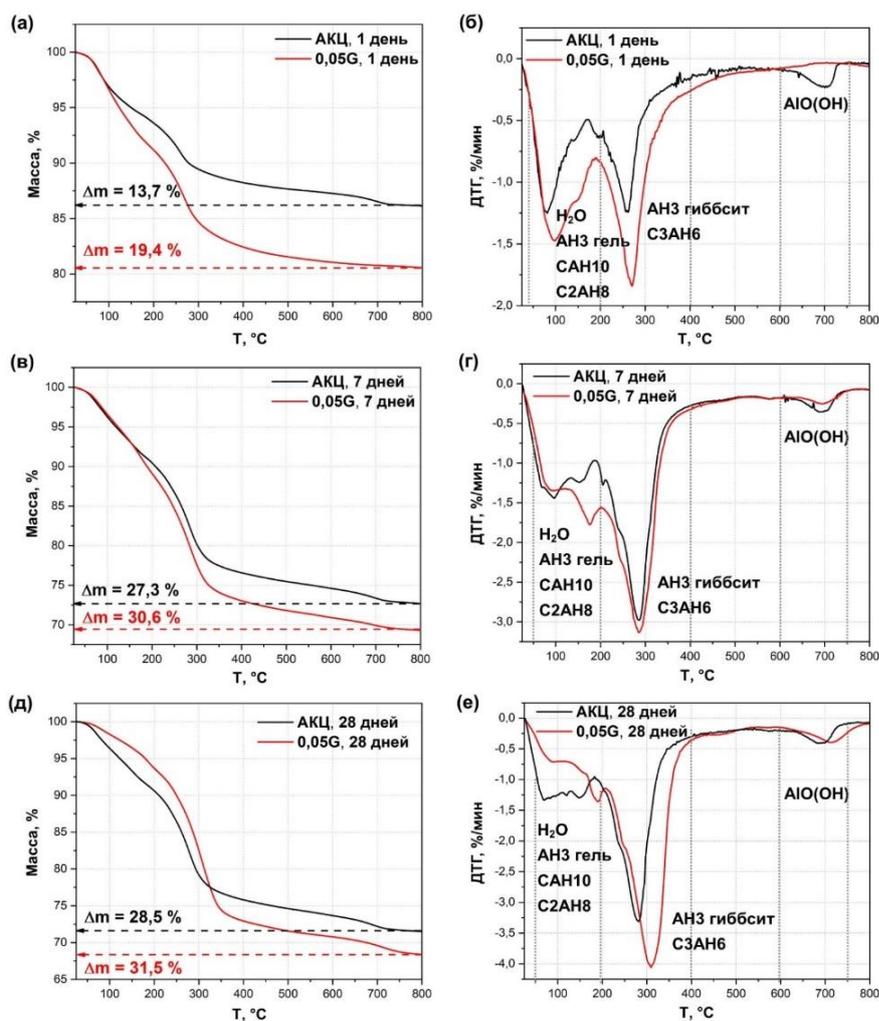


Рисунок 14 – Микрофотографии изломов образцов цементного камня с различной массовой долей оксида графена после 28 дней гидратации

Таким образом, даже малое содержание ГО (до 0,1 масс. %) способно оказывать существенное влияние на процесс гидратации цементной пасты, поскольку частицы ГО служат центрами кристаллизации для образования гидратов. Можно предположить, что в процессе смешивания наноллисты оксида графена заполняли пространство между частицами АКЦ, в ходе гидратации ГО стимулировал растворение безводных минеральных фаз и образование большего количества гидратов, в том числе на своей поверхности, это привело к заполнению пустот и уплотнению структуры цементного камня.

По результатам термического анализа (рисунок 15) установлено, что введение оксида графена способствовало увеличению общей потери массы в интервале от 25 до 800 °С, причём наибольшая разница (~ 6 %) между значениями АКЦ ВЭГ и 0,05G наблюдалась после первых суток гидратации, после 7 и 28 дней потеря массы образца 0,05G была на 3 % выше, чем у АКЦ ВЭГ. Таким образом, можно заключить, что оксид графена, в отличие от диоксида кремния, приводит к существенному ускорению гидратации и активному растворению безводных минеральных фаз СА и СА2 не только на стадиях зарождения и роста, но и на поздних стадиях (периоды ускорения и замедления). На это указывает более высокое содержание стабильных кристаллогидратов, в частности гиббсита, в сравнении с АКЦ ВЭГ на всех этапах отверждения.



а, б – 1 день; в, г – 7 дней; д, е – 28 дней

Рисунок 15 – ТГ и ДТГ кривые исходного АКЦ и с 0,05 масс. % GO после 1, 7 и 28 дней гидратации

В результате проведенного комплекса исследований предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии оксида графена (рисунок 16). При приготовлении цементной пасты наночастицы оксида графена заполняют пространство между частицами АКЦ. Процесс гидратации начинается с растворения частиц моноалюмината и диалюмината кальция и высвобождения Ca^{2+} и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ в жидкую фазу. Поскольку поверхность наночастиц GO имеет отрицательный заряд, это приводит к адсорбции положительно заряженных ионов Ca^{2+} , при этом в окружающей их жидкой фазе остаются отрицательно заряженные ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Непрерывная реакция между ионами Ca^{2+} и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и водой приводит к нуклеации и росту гидратов на поверхности GO. Поскольку оксид графена характеризуется большой удельной поверхностью, то количество центров кристаллизации в цементном композите значительно возрастает, что приводит к существенному ускорению гидратации и образованию большего количества гидратов в сравнении с не модифицированным АКЦ. За счёт взаимодействия Ca^{2+} с $-\text{COOH}$, расположенными по краям наночастиц оксида графена, образуются прочные межфазные связи,

способствующие «сшиванию» наноллистов между собой, частицами цемента и другими продуктами гидратации. Сформировавшиеся пластинчатые структуры заполняют пустоты между частицами АКЦ и перекрывают поры. В результате структура цементного камня уплотняется, прочность повышается, как за счёт эффекта армирования, так и за счёт эффективного переноса нагрузки с цементной матрицы на наноллисты GO.

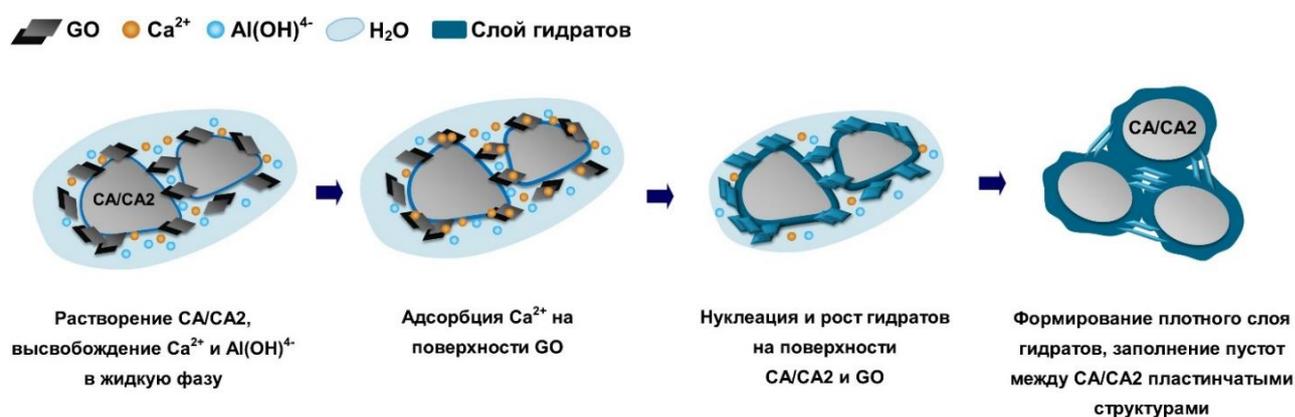


Рисунок 16 – Механизм гидратации АКЦ в присутствии GO

В пятой главе продемонстрированы результаты опытно-промышленной апробации огнеупорных изделий (опорные блоки телег нагревательной печи ЛПЦ-3: 125 шт, фурмы верхней продувки аргоном установки печь-ковш (фурмы УПК): 100 шт), полученных в условиях сервисного огнеупорного производства ПАО «Северсталь» с использованием алюминатно-кальциевого цемента и оптимального количества (1 масс. %) модифицирующей добавки наноразмерного диоксида кремния. Изделия изготавливали в соответствии с рецептурой и ТУ 23.30.13.130-001-00186217-2021 «Огнеупорный виброуплотняемый бетон на основе боксита с огнеупорностью более 1750 °С». Введение наноразмерного диоксида кремния в состав АКЦ осуществляли с использованием вихревого электромагнитного гомогенизатора ВЭГ-160 (НПП «Интор», Россия), который обеспечивает равномерное распределение SiO₂, а также позволяет реализовывать модифицирование в промышленных масштабах. Для производства всех запланированных изделий, а именно четырёх различных типов блоков телег ЛПЦ-3 и фурм УПК, потребовалось порядка 3 тонн модифицированного вяжущего. На рисунке 17 приведены фотографии изготовленных огнеупорных изделий – опорных блоков телег ЛПЦ и фурм продувки установки печь-ковш. Параллельно с модифицированными изделиями были изготовлены базовые блоки сравнения на основе базового вяжущего без наноразмерной добавки с целью оценки влияния наноразмерного диоксида кремния на эксплуатационные характеристики конечных изделий.



а – огнеупорные блоки телег ЛПЦ, б – фурмы продувки УПК
Рисунок 17 – Внешний вид изготовленных огнеупорных изделий

В процессе изготовления блоков осуществляли отбор не менее 6 контрольных образцов размером $70 \times 70 \times 70$ мм (базовый: без наноразмерной добавки; модифицированный: 1 масс. % SiO_2) для определения предела прочности при сжатии и плотности после высушивания при 110°C и обжига при 1200°C . Исследование физико-механических характеристик образцов огнеупорных бетонов проводили в лаборатории центра «Промсервис» сервисного производства ПАО «Северсталь».

Введение 1 масс. % наноразмерного диоксида кремния способствовало повышению предела прочности при сжатии огнеупорных бетонов как после высушивания, так и после отжига практически на 24 и 33 % соответственно. Предел прочности при сжатии для базовых образцов огнеупорных бетонов после высушивания и высокотемпературного обжига составил $95,4 \pm 5,5$ и $130,4 \pm 9,1$ МПа соответственно, для модифицированных – $127,4 \pm 6,3$ и $162,2 \pm 8,2$ МПа соответственно.

Также материалы были исследованы посредством ультразвуковой дефектоскопии, относящейся к методам неразрушающего контроля. Данным методом были исследованы и огнеупорные изделия непосредственно перед установкой на нагревательную телегу листопрокатного цеха и введением в эксплуатацию. Средние значения скорости звука в модифицированных блоках примерно на 10 % выше, чем в базовых блоках. Это обусловлено тем, что модифицированные огнеупорные блоки обладают меньшим количеством дефектов и, как следствие, большей плотностью в сравнении с базовыми блоками.

С целью оценки стойкости модифицированных блоков для ЛПЦ-3 были полностью сформированы две нагревательные телеги. Часть блоков, оставшихся после формирования готовых телег, были установлены на другие телеги вместе с контрольными образцами. Фото телег с опытными огнеупорными блоками до и после эксплуатации представлены на рисунке 18.



1, 2 – нагревательная телега ЛПЦ с установленными огнеупорными блоками;
 3, 4 – нагревательная телега в процессе эксплуатации
 Рисунок 18 – Фото нагревательных телег ЛПЦ с опытными огнеупорными блоками до и после эксплуатации

В процессе эксплуатации огнеупорные блоки подвержены значительным тепловым нагрузкам при прохождении нагревательных печей с максимальной температурой около 1000 °С, при этом в данном процессе также происходит резкий перепад температур вплоть до комнатной. Помимо тепловой нагрузки огнеупорные блоки подвержены механической нагрузке, вызванной погрузкой на прокатную телегу сляба толщиной 20 см, причем довольно часто возникают ударные нагрузки. Введение 1 масс. % наноразмерного SiO₂ способствовало увеличению стойкости блоков с 65 – 70 до 75 – 84 дней, т.е. прирост стойкости составляет порядка 15 – 20 %.

Также из базовой и модифицированной наноразмерным диоксидом кремния смесей были изготовлены фурмы продувки УПК. Эксплуатация фурм продувки УПК осуществлялась в конвертерном цехе производственной площадки Череповецкого металлургического комбината ПАО «Северсталь». После окончания эксплуатации был проведен сравнительный анализ показателей модифицированных наноразмерным диоксидом кремния фурм продувки УПК в сравнении с базовыми изделиями. Результаты анализа стойкости фурм представлены в таблице 2. Показано, что среднее время работы фурм УПК, которые были модифицированы наноразмерным диоксидом кремния, составило 172 мин, что на 30 % выше, чем показатель стойкости базовых изделий.

Таблица 2 – Стойкость базовых и модифицированных фурм продувки УПК

Контрольный образец	Стойкость, мин	Прирост стойкости, %	Расход фурм, шт/месяц
Базовый	133	-	30 – 50
1 % SiO ₂	172	30	21 – 30

Установлено, что введение 1 масс. % SiO₂ способствует повышению эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий на 20 – 30 %. Таким образом, опытно-промышленные испытания продемонстрировали эффективность наноразмерного диоксида кремния, малые количества которого позволят сократить расход огнеупорных изделий и повысить рентабельность производства.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Определен оптимальный режим обработки алюминатно-кальциевого цемента с добавкой наноразмерного SiO₂ в вихревом электромагнитном гомогенизаторе, который способствует уменьшению среднего размера частиц с $19,5 \pm 1,0$ до $8 \pm 0,5$ мкм и увеличению удельной поверхности с $2,0 \pm 0,2$ до $5,2 \pm 0,3$ м²/г, а также позволяет достичь равномерного распределения SiO₂ в объеме АКЦ.

2. Исследовано влияние способа введения наноразмерных добавок на структурные и физико-механические характеристики алюминатно-кальциевого цемента, установлено, что ВЭГ обеспечивает более равномерное распределение SiO₂ в объеме АКЦ, отсутствие крупных агломератов в структуре цементного камня приводит к высокой прочности при сжатии ($74,2 \pm 2,0$ МПа), значение которой на 48 и 11 % выше в сравнении с образцами, полученными с использованием верхнеприводного смесителя и ультразвукового гомогенизатора.

3. Установлена зависимость микроструктуры и физико-механических характеристик цементного камня от массовой доли SiO₂. В интервале от 0 до 1 масс. % SiO₂ пористость снижается и, как следствие, увеличивается прочность, достигая максимального значения при 1 масс. %. Увеличение массовой доли диоксида кремния до 1,2 и 2 масс. % из-за образования агломератов приводит к снижению физико-механических характеристик. Определена оптимальная концентрация SiO₂ (1 масс. %), позволяющая достичь повышения прочности на 34 и 21 % в сравнении с АКЦ и АКЦ ВЭГ соответственно.

4. Установлена зависимость микроструктуры и физико-механических характеристик цементного камня от массового содержания оксида графена (0,025, 0,05 и 0,1 масс. %). Показано, что оптимальная концентрация оксида графена (0,05 масс. %) способствовала сокращению пористости на 8 % и повышению прочности при сжатии на 14 % в сравнении с АКЦ ВЭГ. Также

выявлено, что во всех образцах, содержащих GO, доля фазовых составляющих исходного цемента СА и СА2 существенно ниже, а содержание стабильных гидратированных фаз СЗАН6 и АНЗ, напротив, больше в сравнении с АКЦ.

5. Исследование кинетики набора прочности, эволюции фазового состава и микроструктуры АКЦ ВЭГ и АКЦ с 1 масс. % SiO_2 в процессе гидратации, показало, что наибольший набор прочности (51 %) происходит в течение первых суток, после 1, 7 и 28 дней прочность при сжатии образца с 1 масс. % SiO_2 на 23, 35 и 45 % соответственно выше, чем у АКЦ ВЭГ. Образец с диоксидом кремния характеризуется большим содержанием гидратированных фаз в сравнении с АКЦ ВЭГ. После первых суток продуктами гидратации являются метастабильные фазы, в интервале от 1 до 7 дней происходит их превращение в стабильные. После 28 дней в образце с 1 масс. % SiO_2 формируется плотный гелеобразный слой гидратов, состоящий из аморфного АНЗ, а также кристаллов САН10, СЗАН6 и гиббсита, характеризующихся меньшими линейными размерами в сравнении с кристаллами в АКЦ ВЭГ.

6. Изучение кинетики набора прочности, эволюции фазового состава и микроструктуры АКЦ с 0,05 масс. % GO в процессе гидратации, показало, что наибольшая скорость набора прочности наблюдается в течение первых суток, прирост составляет порядка 53 %. После 1, 7 и 28 дней прочность при сжатии образца с 0,05 масс. % оксида графена на 25 и 14 % соответственно выше в сравнении с АКЦ ВЭГ. Введение оксида графена способствовало ускорению гидратации и активному растворению безводных минеральных фаз не только на стадиях зарождения и роста, но и на поздних стадиях, что привело к образованию большего количества гидратированных фаз, в том числе стабильных. Наночастицы оксида графена являются субстратами для нуклеации и роста гидратов, в результате формируются пластинчатые структуры, перекрывающие поры и заполняющие пустоты между частицами АКЦ, уплотняется структура цементного камня.

7. Предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии 1 масс. % наноразмерного диоксида кремния, заключающийся в том, что наночастицы SiO_2 , равномерно распределённые между частицами АКЦ, являются дополнительными центрами зародышеобразования и роста гидратов. Это приводит к ускорению гидратации и образованию большего количества гидратов на стадиях зарождения и роста в сравнении с АКЦ, индукционный период сокращается. Дисперсия SiO_2 ограничивает рост кристаллогидратов, в результате на поверхности частиц АКЦ формируется плотный гелеобразный слой гидратов, заполняющий поры и препятствующий транспортировке ионов между раствором и АКЦ, процесс гидратации лимитируется диффузией на границах фаз, что приводит к его замедлению. Образование плотного гелеобразного слоя гидратов на поверхности частиц АКЦ и в порах способствует формированию более плотной и компактной структуры цементного камня.

8. Предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии оксида графена, заключающийся в том, что наночастицы оксида графена, заполняющие пространство между частицами АКЦ, в процессе гидратации адсорбируют на своей поверхности продукты гидратации. Сформировавшиеся между частицами АКЦ пластинчатые структуры, покрытые плотным слоем гидратов, заполняют пустоты и перекрывают поры, а также образуют прочную межфазную связь с АКЦ и другими продуктами. В результате структура цементного камня уплотняется, прочность повышается, в том числе за счёт эффекта армирования.

9. Определено, что введение в состав огнеупорных бетонов наноразмерного SiO_2 позволяет повысить прочность огнеупорных бетонов на 23 – 40 % в зависимости от типа используемого наполнителя и сушки/отжига, увеличить термическую стойкость на 24 %, а также уменьшить глубину проникновения расплава в два раза за счёт более плотной структуры и отсутствия растрескивания.

10. В результате опытно-промышленных испытаний на производственной площадке ПАО «Северсталь» установлено, что введение 1 масс. % SiO_2 способствует повышению эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий на 20 – 30 %. Таким образом, была подтверждена эффективность вихревого электромагнитного гомогенизатора и наноразмерного диоксида кремния, применение которых позволит сократить расход огнеупорных изделий и повысить рентабельность производства за счёт увеличения срока службы.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Scopus и WoS:

1. **Suvorov D. S.**, Khaidarov B. B., Lysov D. V. Effect of Adding Nanosize SiO_2 on Physicomechanical Properties and Durability of a Refractory Component Industrial Batch. // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2023. – Т. 63. – №. 5. – С. 522-526. DOI: 10.1007/s11148-023-00760-x

2. **Suvorov D. S.**, Yudin A. G., Khaidarov B. B. et al. Synthesis and Research of Aluminum Oxide Additives for Refractory Composite Materials // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2022. – С. 1-6. DOI: 10.1007/s11148-022-00638-4

3. **Suvorov D. S.**, Khaidarov B. B., Lysov D. V. et al. Nanomodification of refractories with finely-dispersed additives with the use of a vortex electromagnetic homogenizer // *Materials Science and Engineering*. – 2020. – Т. 718. – №. 1. – С. 012018. DOI: 10.1088/1757-899X/718/1/012018

4. Khaidarov B. B., **Suvorov D. S.**, Lysov D. V. et al. Investigation of Mineral Hydraulic Binders Based on the Slag-Cement System Obtained with the Use of Vortex Electromagnetic Homogenization // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2021. – Т. 62. – №. 1. – С. 103-107. DOI: 10.1007/s11148-021-00567-8

5. Khaydarov B., **Suvorov D.**, Pazniak A. Efficient method of producing clinker-free binding materials using electromagnetic vortex milling. // Materials Letters. – 2018. – Т. 226. – С. 13-18. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.05.016

6. Mazov I., Khaydarov B., **Suvorov D.** Cement-free Binders for Radioactive Waste Produced from Blast-furnace Slag using Vortex Layer Activation Technology. // MATEC Web of Conferences. – 2017. – 96. – 00011. DOI: 10.1051/matecconf/20179600011

7. Юдин А.Г., Хайдаров Б.Б., Кордик В.О., **Суворов Д.С.** Исследование влияния метода введения оксида кремния на активность портландцемента // Новые огнеупоры. – 2024. – №. 4. – С. 29-36.

8. Khaidarov B.B., **Suvorov D.S.**, Lysov D.V. et al. Production and Investigation of a Finely Dispersed Fraction of Blast-Furnace Granulated Slag for Use as Components of Clinker-Free Binders // Refractories and Industrial Ceramics. – 2021. – Т. 62. – С. 347-354. DOI: 10.1007/s11148-021-00606-4

9. Luchnikova G.G., Druzhinina M.E., Khaidarov B.B., **Suvorov, D.S.** Development of Energy-Efficient Techniques for Manufacturing and Studying Clinkerless Mineral Binders Made from Granulated Blast-Furnace Slag with a Fly Ash Admixture // Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. – Т. 61. – С. 106-111. DOI: 10.1007/s11148-020-00439-7

Результаты интеллектуальной деятельности:

1. **Суворов Д.С.**, Хайдаров Б.Б., Лысов Д.В., Хайдаров Т.Б., Кузнецов Д.В. «Способ уплотнения огнеупорных изделий путем введения в состав наноразмерного диоксида кремния». Свидетельство о регистрации ноу-хау, № 18-217-2024 ОИС от 28.10.2024 г, Зарегистрировано в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС.

2. **Суворов Д.С.**, Суворова В.С., Хайдаров Б.Б., Кузнецов Д.В. «Способ получения композиционного материала на основе алюминатно-кальциевого цемента, упрочненного оксидом графена». Свидетельство о регистрации ноу-хау, № 17-217-2024 ОИС от 28.10.2024 г, Зарегистрировано в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС.

3. Свидетельство о регистрации программы ЭВМ № 2023666355 Российская Федерация / Material surface calculation /Тюрин И.А., Хайдаров Б.Б., **Суворов Д.С.** Зарегистрировано 29.07.2023 Бюл. № 8

Публикации в материалах международных научно-технических конференций:

1. **Суворов Д. С.** и др. Исследование влияния наномодифицирующих добавок на структурные и физико-механические характеристики огнеупорных материалов / Нанотехнологии в современных материалах технологического и биомедицинского назначения. – 2018. – С. 117-118.

2. **Суворов Д. С.**, Хайдаров Б. Б., Лысов Д. В. и др. Наномодифицирование огнеупорных материалов высокодисперсными добавками, с применением вихревого электромагнитного гомогенизатора / IV международная научная конференция «научно-технический прогресс в черной металлургии – 2019, 18 – 20 сентября 2019 г, г. Череповец.

3. **Суворов Д. С.**, Хайдаров Б. Б., Лысов Д. В. и др. Наномодифицирование огнеупорных материалов высокодисперсными добавками / XVI Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (16-17 мая 2019 г, г. Москва).

4. **Суворов Д. С.**, Хайдаров Б. Б., Лысов Д. В. и др. Влияние добавок нанодисперсного диоксида кремния на структурные и физико-механические характеристики огнеупорной керамики / XVIII Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (20 – 21 мая 2021 г, г. Москва).

5. **Suvorov D. S.**, Khaidarov B. B., Lysov D. V. et al. Effect of nanodispersed silicon dioxide additives on structural and physico-mechanical characteristics of refractory ceramics / 4th International Postgraduates Seminar on Refractories (12 – 13 мая 2021 г, г. Ухань, Япония)

6. **Суворов Д. С.**, Хайдаров Б. Б., Лысов Д. В. и др. Исследование влияния наноразмерных добавок на эксплуатационные характеристики огнеупорных бетонов / XIX Международная конференция огнеупорщиков и металлургов (19 – 20 мая 2022 г, г. Москва)