

Онасенко Ю. А.,
Песчанская В. В.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «ЦЕМЕНТ «GORKAL-70» — МИКРОКРЕМНЕЗЕМ»

В данной статье приведены результаты исследований высокотемпературных процессов фазообразования в системе «цемент «Gorkal-70» — микрокремнезем» на модельных смесях цемента и низкокачественного микрокремнезема. Определено минерализующее действие примесей микрокремнезема в процессе образования кристаллических и аморфных фаз в исследуемой системе. Установлена возможность направленного регулирования состава продуктов синтеза высокотемпературных фаз путем изменения соотношения компонентов модельных смесей.

Ключевые слова: огнеупорный бетон, цемент, микрокремнезем, температурный нагрев, фазовый состав.

1. Введение

В технологии изготовления изделий и монолитных футеровок тепловых агрегатов из жаропрочных и огнеупорных бетонов применение микрокремнезема, в качестве модифицирующей добавки, является не только эффективным инструментом направленного регулирования реологических и технологических свойств бетонных масс, но и определяет его роль как активного участника физико-химических процессов высокотемпературного синтеза новых фаз [1–7].

Учитывая полифункциональность действия микрокремнезема в модифицированных огнеупорных бетонах, исследование особенностей фазообразования в системе «алюминаткальциевый цемент — микрокремнезем» в условиях термического нагрева являются актуальными для проектирования составов огнеупорных бетонов и дальнейшего развития технологии их изготовления.

2. Постановка проблемы

Высокотемпературные процессы образования кристаллических и аморфных фаз в системе « Al_2O_3 -CaO-SiO₂» определяются количественным соотношением минеральных фаз. Для композиции «алюминаткальциевый цемент — микрокремнезем» минералогический и химический состав, содержание примесей в микрокремнеземе определяют скорость протекания физико-химических процессов образования новых фаз, их состав и свойства, что оказывает существенное влияние на огнеупорность, химическую и термическую стойкость, высокотемпературную конструкционную прочность огнеупорных бетонов. Установление закономерностей изменения фазового состава в системе «алюминаткальциевый цемент — микрокремнезем» позволяет решить задачу направленного регулирования минералогического состава вяжущего компонента бетона, обеспечивающего формирования эффективной макро- и микроструктуры и свойств огнеупорных бетонов.

3. Анализ литературных данных и постановка задач

Морфологические особенности, химический состав микрокремнезема, его количество определяют избирательность действия примесей на коллоидно-химические и структурно-механические процессы, характер и кинетику гидратации глиноземистых и высокоглиноземистых цементов, тип и состав новообразований и являются факторами, изменяющими характер протекания физико-химических процессов в условиях температурного воздействия [5, 9–10].

По результатам исследований фазового состава алюмосиликатных бетонов, содержащих 5–16 % микрокремнезема и 5 % цемента «Gorkal-70», установлено образование при 1100 °С кристобалита из аморфной фазы и продукта реакции алюминаткальциевых минералов цемента и микрокремнезема — анортита, а при 1300 °С — тридимита и аморфизированной фазы [5, 8]. Кроме того, показано, что аморфное высокоактивное состояние микрокремнезема приводит к раннему накоплению жидкой фазы, спеканию материала и уплотнению структуры бетона. Исследованием термических превращений в композициях «электроркорунд — реактивный глинозем — цемент — микрокремнезем» установлено образование анортита и ортосиликата кальция в интервале температур 1200–1450 °С, количество которых увеличивается по мере увеличения содержания цемента в тонкозернистой составляющей бетонов [5].

Вследствие сложности и многофакторности физико-химических процессов в системе «алюминаткальциевый цемент — микрокремнезем», актуальной задачей является дальнейшее развитие представлений о механизме взаимодействия клинкерных минералов высокоглиноземистого цемента и микрокремнезема.

4. Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали микрокремнезем низкого качества (шламовые отходы Стахановского завода ферросплавов) и высокоглиноземистый

цемент «Gorkal-70» (Польша). Микрокремнезем характеризовался следующим химическим составом: SiO_2 — 88,6 %, Al_2O_3 — 1,7 %, $\text{CaO} + \text{MgO}$ — 2,4 %, Fe_2O_3 — 3,2 %, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 1,1 %, C — 2,8 %, SO_3 — 0,2 %. По результатам петрографического анализа и электронной микроскопии установлено, что микрокремнезем представляет собой сегрегированные конгломераты с частицами размером до 4 мкм (преимущественно < 1 мкм) сферической и удлиненной формы с включениями частиц оксида железа округлой формы размером от 4 мкм до 12 мкм и их сростков до 30 мкм; углеродсодержащего вещества в виде сростков размером до 40 мкм.

Изучение процессов фазообразования в системе «алюминаткальциевый цемент — микрокремнезем» в интервале температур 20–1300 °С проводили на гидратированных модельных смесях цемента (Ц) и микрокремнезема (МК) при соотношении Ц : МК = 3:1; 1:1; 1:3, образцах цемента (водотвердое отношение В/Т = 0,40) и микрокремнезема (В/Т = 0,65) после 2-х суток твердения на воздухе и после обжига при 1000 °С и 1300 °С с выдержкой 3 часа. Исследования проводились с использованием дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализов (РФА) на дериватографе «Q-1500D» и дифрактометре ДРОН-3.

Дифрактограммы гидратированных материалов приведены на рис. 1. Микрокремнезем (рис. 1,а) представлен аморфной фазой с включениями $\alpha\text{-SiO}_2$ ($d(\text{Å})$ — 2,58, 2,28, 1,82), Fe_2O_3 ($d(\text{Å})$ — 1,82, 1,69, 1,45), SiC ($d(\text{Å})$ — 1,56, 1,52) и C ($d(\text{Å})$ — 3,35). Дифракционные максимумы $d(\text{Å})$ — 2,66, 2,16 соответствуют структурам CASH. Минералогический состав цемента (рис. 1,б) представлен алюминаткальциевыми кристаллогидратами CAH_{10} ($d(\text{Å})$ — 3,29, 2,57), C_2AH_8 ($d(\text{Å})$ — 2,82, 2,57), C_3AH_6 ($d(\text{Å})$ — 3,16, 2,57, 1,67), AH_3 ($d(\text{Å})$ — 4,35, 2,37, 2,03), и несвязанными в гидраты моноалюминатом кальция CA ($d(\text{Å})$ — 2,93, 2,50, 2,17, 1,91), диалюминатом кальция CA_2 ($d(\text{Å})$ 2,76, 2,607), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d(\text{Å})$ — 1,37, 1,58). Сравнительный анализ дифрактограмм цемента (рис. 1,б) и композиции Ц : МК = 3:1 (рис. 1,в) указывает на то, что снижение интенсивности дифракционных максимумов CA ($d(\text{Å})$ — 2,93, 2,50, 2,19) при одновременном увеличении количества пиков алюмогеля AH_3 ($d(\text{Å})$ — 4,33, 2,38, 2,05, 1,78) и кристаллогидратов CAH_{10} ($d(\text{Å})$ — 7,02, 2,57, 2,36), C_2AH_8 ($d(\text{Å})$ — 5,47, 2,85, 2,57, 1,73), C_3AH_6 ($d(\text{Å})$ — 2,57, 2,05, 1,67), обусловлено ускорением процессов гидратации цемента в присутствии микрокремнезема. Увеличение содержания микрокремнезема (Ц : МК = 1 : 1) сопровождается интенсивным образованием структур CASH ($d(\text{Å})$ — 2,17, 1,94, 1,28) и алюмогеля AH_3 — $d(\text{Å})$ — 2,37, 4,31, 2,03, 2,04, 1,99, 1,79 (рис. 1,в).

Об ускорении процессов осаждения кристаллогидратов свидетельствует увеличение интенсивности дифракционных максимумов кристаллогидратов CAH_{10} , C_3AH_6 , C_2AH_8 ($d(\text{Å})$ — 3,29, 2,57). Существенное изменение дифракционной картины композиции Ц : МК = 1:3 (рис. 1,д), отражает преобладание структур CSH и CASH ($d(\text{Å})$ — 3,04, 2,81, 1,83 и 2,66, 2,15, 1,94), и свидетельствует о замедлении процессов гидратации цемента вследствие образования гелеобразных структур.

Согласно результатам ДТА (рис. 2) на термограмме гидратированного образца микрокремнезема (рис. 2,а) наблюдаются 1 экзотермический и 5 эндотермических эффектов, обусловленных удалением адсорбционно-свя-

занной воды (max 130 °С, 240 °С, 340 °С), окислением серо-, углеродсодержащих примесей и дегидратацией структур CASH (max 630 °С, 845 °С), процессами кристаллизации аморфной фазы интервале температур 1100–1140 °С. Вид термограммы гидратированного образца цемента (рис. 2,б) и интервалы температур экзо- и эндоэффектов характерны для гидратированных минералов цемента [7].

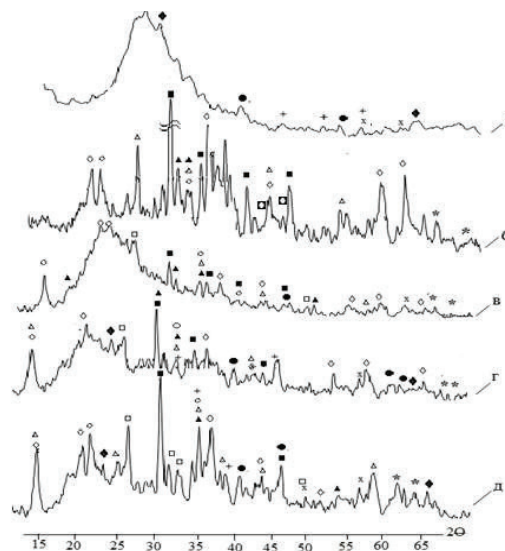


Рис. 1. Дифрактограммы гидратированных образцов и композиций: а — микрокремнезем (МК); б — цемент (Ц); в — Ц : МК = 3:1; г — Ц : МК = 1:1; д — Ц : МК = 1:3. ○ — CAH_{10} ; △ — C_3AH_6 ; ▲ — C_2AH_8 ; ■ — CA ; □ — CA_2 ; ◊ — CSH; ● — CASH; ◆ — AH_3 ; + — $\alpha\text{-SiO}_2$; × — Fe_2O_3 ; ◆ — $\text{SiC} + \text{C}$; * — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Эндоэффекты в интервале температур 100–340 °С (max 160 °С, 300 °С) обусловлены ступенчатой дегидратацией CAH_{10} и C_2AH_8 с перекристаллизацией в стабильную форму C_3AH_6 и образованием бемита. Эндоэффект при 520–560 °С связан с выделением кристаллизационной воды из бемита и переходом в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также удалением остаточной химически связанной воды из C_3AH_6 . Образование моноалюмината кальция и модификационные превращения $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствует экзоэффекту при 965 °С.

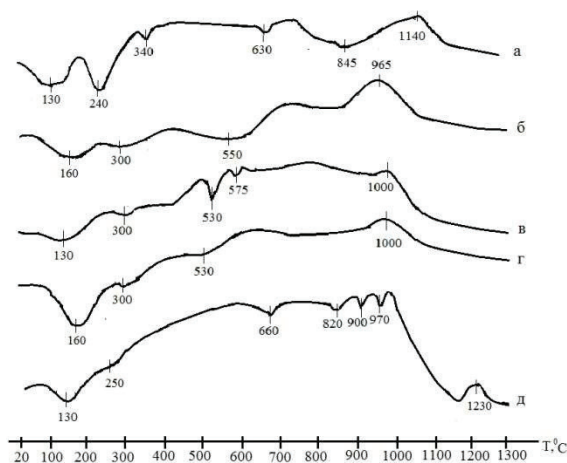


Рис. 2. Термограммы исследуемых образцов и модельных смесей: а — МК; б — Ц; в — Ц : МК = 3:1; г — Ц : МК = 1:1; д — Ц : МК = 1:3

Сопоставительный анализ термограмм модельных смесей (рис. 2, в, з, д) и их составляющих (рис. 2, а, б) свидетельствует о существенном влиянии соотношения Ц : МК на протекание процессов кристаллизации новообразований при нагревании. Так, при соотношении Ц : МК = 3:1 (рис. 2, в) наблюдается смещением в область более низких температур эндоэффекта с максимумом при 130 °С. Ступенчатая дегидратации алюминаткальциевых гидратов и алюмогеля с образованием C_3AH_6 и бемита сопровождается сужением эндоэффекта при 300 °С по сравнению с образцом цемента (рис. 2, б), что свидетельствует о более глубоком прохождении гидратации цемента в присутствии микрокремнезема, и объясняет наличие четко выраженных эндоэффектов при 530 °С, 575 °С (рис. 2, в). Экзоэффект, соответствующий образованию алюмината кальция и $\alpha-Al_2O_3$, смещается в область более высокой температуры — 1000 °С (рис. 2, б, в) вследствие кристаллизации фаз из аморфного кремнезема (рис. 2, а). Отличием термограмм цемента и композиции Ц : МК = 1:1 и (рис. 2, б, в) является наличие эндоэффекта с максимумом при 160 °С и 545 °С и отсутствие эндоэффекта с максимумом 575 °С (рис. 2, з, д). Вероятно, микрокремнезем, ускоряя процессы растворения цемента, активно участвует в образовании гелеобразных структур типа CASH и CSH (рис. 1, в, з), что объясняет исчезновение эндоэффекта при температуре 575 °С (рис. 2, з, д). В процессе температурного нагрева модельной смеси Ц : МК = 1:3 в большей мере проявляются эндоэффекты характерные для МК (рис. 2, а) с максимумами при 130 °С, 660 °С и 820 °С (рис. 2, д). Эндоэффекты при 900 °С и 970 °С, по-видимому, являются результатом наложения экзотермического эффекта образования моноалюмината кальция, вследствие глубокой дегидратации CASH и CSH и началом образования кальцийалюмокремнеземистых соединений. Смещение экзотермического эффекта в область более высоких температур 1160–1260 °С (max 1230 °С) свидетельствует о кристаллизации аморфного микрокремнезема и образовании алюмосиликатов кальция.

По результатам РФА образцов после обжига при 1000 °С (рис. 3) установлено, что вследствие минерализующего действия примесей, образец микрокремнезема (рис. 3, а) характеризуется наличием пиков, соответствующих кристобалиту ($d(\text{Å}) - 4,08, 2,86, 2,49$) и тридимиту ($d(\text{Å}) - 2,49$). Образование в микрокремнеземе кальцийалюмокремнеземистых соединений анортита ($d(\text{Å}) - 3,20$) и геленита ($d(\text{Å}) - 2,86, 2,04$, вероятно, обусловлено процессами термической деструкции структур CASH и CSH при одновременном взаимодействии продуктов деструкции с аморфным SiO_2 и примесями. Слабовыраженные пики на дифрактограмме микрокремнезема $d(\text{Å}) - 4,46, 3,14, 2,22, 1,58, 1,42$ и $d(\text{Å}) - 2,38, 1,31$ отвечают α -кварцу и SiC.

На дифрактограмме цемента (рис. 3, б), пики моно- и диалюминатов кальция ($d(\text{Å}) - 2,97, 2,52, 2,19, 1,92$) и ($d(\text{Å}) - 4,46, 2,76, 2,61$) являются результатом дегидратации гидроалюминатов кальция. В результате сравнительный анализа дифрактограмм цемента обожженного при 1000 °С (рис. 3, б) и гидратированного цемента (рис. 1, б) выявлено увеличение интенсивности пиков соответствующих $\alpha-Al_2O_3$ ($d(\text{Å}) - 1,58, 1,37$) обусловленного дегидратацией геля Al_2O_3 с последующим переходом $\gamma-Al_2O_3$ в α -форму, что согласуется с данными ДТА (рис. 2, б). Рентгенограммы модельных

композиций (рис. 3, в, з, д) показывают, что при температуре 1000 °С образуются значительные количества геленита ($d(\text{Å}) - 3,08, 2,86, 2,64, 2,06, 1,93, 1,76, 1,52$) и анортита ($d(\text{Å}) - 4,13, 3,73, 3,22$). Причем, увеличение микрокремнезема в составе модельных смесей интенсифицирует процессы взаимодействия SiO_2 и алюминатов кальция с образованием геленита и анортита, что подтверждается снижением интенсивности пиков CA_2 ($d(\text{Å}) - 4,46, 2,61, 2,76$) и CA ($d(\text{Å}) - 2,99, 2,77, 2,20, 1,93$).

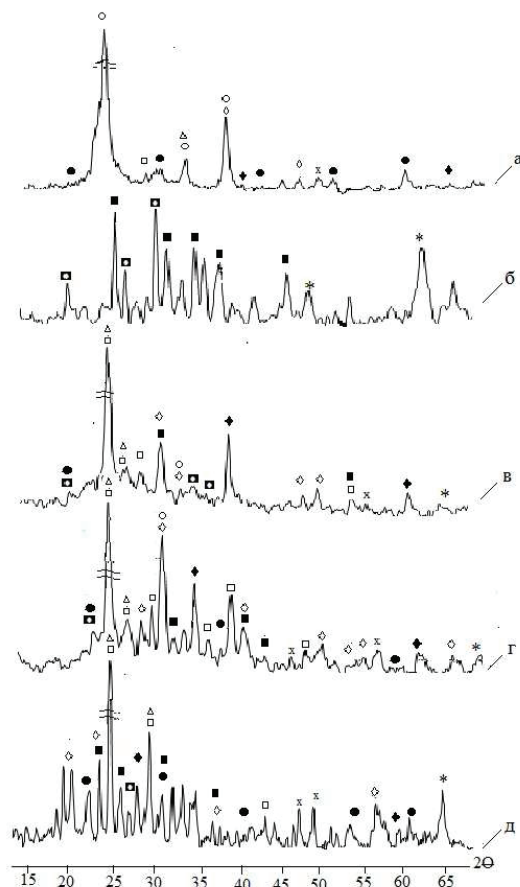


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, при 1000 °С:
а — микрокремнезем (МК); б — цемент (Ц); в — Ц : МК = 3:1;
г — Ц : МК = 1:1; д — Ц : МК = 1:3. ○ — кристобалит;
△ — тридимит; ■ — CA; ■ — CA_2 ; □ — анортит CAS_2 ; ● — α -кварц;
◇ — геленит C_2AS ; × — Fe_2O_3 ; ◆ — SiC; * — $\alpha-Al_2O_3$

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых материалов после обжига при 1300 °С приведены на рис. 4. Повышение температуры обжига с до 1300 °С приводит к существенным изменениям фазового состава микрокремнезема (рис. 4, а): увеличению количества кристобаллита, анортита и геленита и уменьшению непереродившегося кварца. Фазовый состав цемента (рис. 4, б) соответствует минералогическому составу образца после обжига при 1000 °С (рис. 3, б).

На рентгенограммах композиционных смесей (рис. 4, в, з), присутствуют рефлексы, относящиеся к моно- и диалюминатам кальция ($d(\text{Å}) - 2,97, 2,52, 2,19, 1,92$) и ($d(\text{Å}) - 4,46, 2,76, 2,607$). Анализ интенсивности пиков анортита ($d(\text{Å}) - 3,08, 2,86, 2,64, 2,06, 1,93, 1,76, 1,52$) и геленита ($d(\text{Å}) - 4,13, 3,73, 3,22$) дает основание предположить, что при соотношении Ц : МК = 1:1 образуется большее количество анортита, который является

предпочтительной фазой ввиду его повышенной плотности $2,8 \text{ г/см}^3$ по сравнению с геленитом ($2,3 \text{ г/см}^3$) [1].

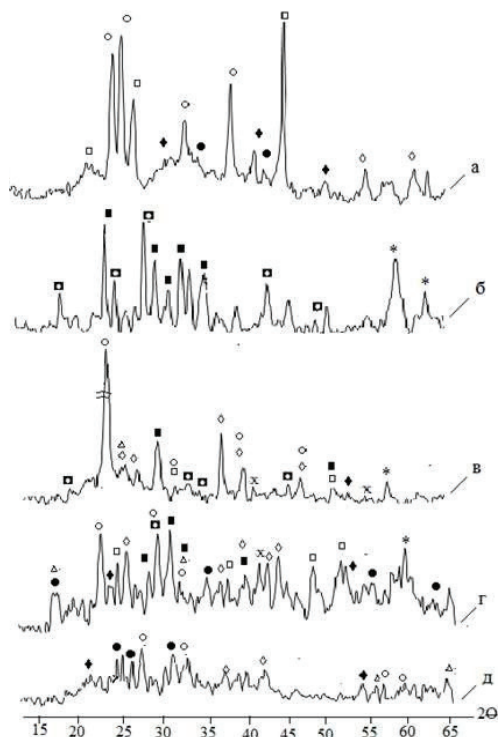


Рис. 4. Дифрактограммы образцов при $1300 \text{ }^\circ\text{C}$:
 а — микрокремнезем (МК); б — цемент (Ц); в — Ц : МК = 3:1;
 г — Ц : МК = 1:1; д — Ц : МК = 1:3. \circ — кристобалит;
 Δ — тридимит; \blacksquare — CA; \square — CA₂; \square — анортит CaS₂; \bullet — α -кварц;
 \diamond — геленит C₂AS; \times — Fe₂O₃; \blacklozenge — SiC; * — α -Al₂O₃

Кроме доминирующих кристаллических фаз в композиции Ц : МК = 1:1 идентифицированы пики α -кварца ($d(\text{Å}) - 4,27, 2,23, 1,42, 1,28$). Фазовый состав композиции Ц : МК = 3:1 (рис. 4,б), характеризуется наличием значительной области аморфной фазы ($2\theta: 15 - 20^\circ, 45 - 54^\circ$) и низкой интенсивностью пиков α -кварца ($d(\text{Å}) - 4,27, 2,22, 1,42$), тридимита ($d(\text{Å}) - 3,79, 2,49$) и алюмосиликатов кальция ($d(\text{Å}) - 4,13, 3,22, 3,08, 2,86, 2,64, 2,06, 1,93$). Увеличение количества микрокремнезема интенсифицирует процессы образования жидкой фазы, о чем свидетельствует наличие области «гало» на дифрактограмме (рис. 4,д).

5. Выводы

В результате проведенных исследований установлено минерализующее действие примесей микрокремнезема на образование кристаллических и аморфных фаз, показана возможность направленного регулирования процессов синтеза высокотемпературных кальцийалюмокремнеземистых соединений путем изменения содержания компонентов в системе «цемент «Gorkal-70» — микрокремнезем». Установлено, что увеличение количества микрокремнезема в модельных смесях, обуславливает образование в процессе гидратации структур CASH и CSH, термическая деструкция которых и одновременное взаимодействие алюминатов кальция цемента с аморфным SiO₂ в присутствии минерализующих примесей, приводит к образованию кальцийалюмокремне-

земистых соединений, существенно влияющих на формирование структуры и свойства огнеупорных бетонов.

Литература

1. Гоберис, С. Влияние качества микрокремнезема на реологию цементного теста и характеристики низкоцементного жаростойкого бетона на шамотном заполнителе [Текст] / С. Гоберис, В. Антонович, И. Пундене, Р. Стонис // Новые огнеупоры. — 2007. — № 5. — С. 41–46.
2. Santos W. N. Effect of moisture and porosity on the thermal properties of a conventional refractory concrete [Text] / W. N. Santos // Journal of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23. P. 745–755.
3. Kumar S. Thermo-mechanical behavior of low cement castables derived from mullite aggregates synthesized from beach sand sillimanite [Text] / S. Kumar, S. K. Das, P. K. Daspoddar // Ceramics International. — 2003. — № 29. — P. 139–144.
4. Altun I. A. Effect of temperature on the mechanical properties of self-flowing low cement refractory concrete [Text] / I. A. Altun // Ceramics International. — 2001. — № 31. — P. 1233–1237.
5. Гоберис, С. Ю. Влияние микросилиция на свойства жаростойкого бетона с заполнителем из лома шамота [Текст] / С. Ю. Гоберис, И. И. Пундене // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 9. — С. 13–16.
6. Myhre V. Microsilica in refractory castables. — How does microsilica quality influence performance [Text] / V. Myhre // 9th Biennial Worldwide congress on refractories. 2005. — P. 191–195.
7. Кузнецова, Т. В. Глиноземистый цемент [Текст] / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. — М. : Стройиздат, 1988. — 272 с.
8. Гоберис, С. Исследование термостойкости низкоцементных жаростойких бетонов [Текст] / С. Гоберис, И. Пундене // Огнеупоры и техническая керамика — 2001. — № 2. — С. 34–38.
9. Гоберис, С. Исследование роли микрокремнезема в вяжущем среднецементного жаростойкого бетона [Текст] / С. Гоберис, И. Пундене, А. Шпокаускас, Т. Вала // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 2. — С. 9–14.
10. Страхов, В. И. Об изменении фазового состава матрицы огнеупорных бетонов CaO-Al₂O₃-SiO₂ при термическом воздействии [Текст] / В. И. Страхов, В. В. Коржиков, Е. А. Павлова, А. Б. Жидков, Д. Е. Денисов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 1–2. — С. 12–18.

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ «ЦЕМЕНТ «GORKAL-70» — МИКРОКРЕМНЕЗЕМ»

У даній статті наведено результати досліджень високотемпературних процесів фазоутворення в системі «цемент «Gorkal-70» — мікрокремнезем» на модельних сумішах цементу і мікрокремнезему низької якості. Визначена мініралізуюча дія домішок мікрокремнезему у процесі утворення кристалічних і аморфних фаз у дослідній системі. Встановлено можливість спрямованого регулювання складу продуктів синтезу високотемпературних фаз шляхом зміни співвідношення компонентів модельних сумішей.

Ключові слова: вогнетривкий бетон, цемент, мікрокремнезем, температурний нагрів, фазовий склад.

Онасенко Юлия Анатольевна, аспирант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, Национальная металлургическая академия Украины, e-mail: Juliany4@mail.ru.

Песчанская Виктория Викторовна, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, Национальная металлургическая академия Украины, e-mail: v_peschanska@mail.ru.

Онасенко Юлія Анатоліївна, аспірант кафедри хімічної технології кераміки і вогнетривів, Національна металургійна академія України. Песчанська Вікторія Вікторівна, доцент кафедри хімічної технології кераміки і вогнетривів, Національна металургійна академія України.

Onasenko Julia, National Metallurgical Academy of Ukraine, e-mail: Juliany4@mail.ru. Peschanskaya Victoria, National Metallurgical Academy of Ukraine, e-mail: v_peschanska@mail.ru.