

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

На правах рукопису

УДК 691.3

ПУШКАРЬОВА КАТЕРИНА КОСТЯНТИНІВНА

ШАРОСТІЯКІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЛУШНИХ В'ЯЛУЧИХ СИСТЕМ

Спеціальність 05.23.05. - Будівельні матеріали та вироби

АВТОРЕФЕРАТ

ДИСЕРТАЦІЯ
на здобуття вченого ступеня
доктора технічних наук

ХАРКІВ - 1995 р.

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Науково-дослідному інституті в'яжучих речовин та матеріалів ім. В.Д.Глуховського при Київському державному технічному університеті будівництва і архітектури.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор,
академік АІНУ П.В.КРИВЕНКО

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор,
Н.Г.ІЛЮХА

доктор технічних наук, професор,
М.А.САНИЦЬКИЙ

доктор технічних наук, ст.н.с.
О.Г.ОЛЬГІНСЬКИЙ

Провідна організація: Український науково-дослідний та проектно-конструкторський інститут будівельних матеріалів та конструкцій (НДІБМ), м.Київ

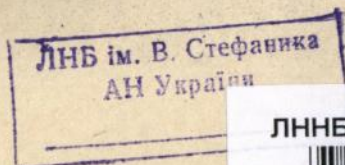
Захист відбудеться 28 березня 1995 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої Вченої Ради Д.068.33.01. Харківського державного технічного університету будівництва і архітектури за адресою 310002, м.Харків, вул. Сумська 40.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ХДТУБіА.

Автореферат розіслано 26 лютого 1995р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
д.т.н., професор

Ємельянова І.А.



ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00754443 (R)

АНОТАЦІЯ

Дисертаційна робота присвячена розробці фізико-хімічних основ синтезу жаростійких композиційних матеріалів з використанням лужних в'язучих речовин і базується на наукових уявленнях про роль кристалохімічного фактору в формуванні структури штучного каменю з заданими термомеханічними характеристиками.

У дисертаційній роботі вирішені такі задачі:

Розроблені наукові основи синтезу жаростійких композиційних матеріалів з використанням лужних в'язучих систем. Встановлені критерії оцінки складу і структури матеріалу з позиції кристалохімічної подібності новоутворень на різних стадіях формування структури штучного каменю. Теоретично обґрунтовані та експериментально підтверджені принципи композиційної побудови жаростійких матеріалів з заданими експлуатаційними характеристиками. Розроблені технологічні основи виробництва і запропоновані технічні рішення одержання ефективних жаростійких композиційних матеріалів та виробів на їх базі з використанням техногенної і природної сировини.

Автор захищає такі основні положення:

- фізико-хімічні основи синтезу жаростійких композиційних матеріалів на основі лужних в'язучих систем;
- нові уявлення про роль кристалохімічної подібності новоутворень у формуванні структури і властивостей жаростійких матеріалів на базі лужних в'язучих систем;
- принципи композиційної побудови жаростійких матеріалів на основі лужних в'язучих систем з заданими термомеханічними властивостями;
- розроблені склади і способи утримання жаростійких матеріалів спеціального призначення;
- техніко-економічну і екологічну доцільність виробництва та використання запропонованих складів жаростійких композиційних матеріалів у спеціальних галузях техніки.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Реалізація технологічних процесів у металургії, енергетиці та промисловості будівельних матеріалів пов'язана з використанням високих температур і передбачає застосування теплових агрегатів, що футеруються жаростійкими та вогнетривкими матеріалами.

Світовий досвід свідчить про високу ефективність використання для цієї мети неформованих бетонів, доля виробництва яких у розвинутих державах досягає 50%.

Аналіз сучасних тенденцій щодо використання в'язучих різного типу тверднення з метою отримання жаростійких бетонів показує перспективність застосування лужних в'язучих систем, особливості хіміко-мінералогічного складу яких відкривають широкі можливості синтезу композиційних матеріалів з заданими властивостями згідно з конкретними умовами їх експлуатації.

Вирішення вказаних проблем має особливу актуальність для України у зв'язку з відсутністю налагодженого виробництва глиноземних цементів, а також наявністю обмеженої сировинної бази для виробництва вогнетривів. Це знайшло відображення у науково-технічних програмах, згідно яких і виконувалася ця дисертаційна робота:

— "Розробити наукові основи і методи синтезу в'язучих систем лужного та лужноземельного алюмосилікатного складу і штучного каменю на їх базі (галузева програма на 1982-1985 рр. по вирішенню науково-технічної проблеми "Створити та освоїти виробництво шлаколужних в'язучих, бетонних та запізобетонних конструкцій і виробів на їх основі, у тому числі високоміцних");

— "Розробка фізико-хімічних основ створення високоефективних жаро-корозійностійких лужних в'язучих та бетонів (наказ Мінвузу УРСР N 18 від 21.03.1991);

— "Розробити та освоїти технологію виробництва лужних композиційних матеріалів та бар'єрних систем, стійких до дії підвищених температур (наказ ДКНТ України N 39 від 05.03.1994).

Мета роботи. Створення фізико-хімічних основ синтезу лужних жаростійких композиційних матеріалів з підвищеними термомеханічними характеристиками, встановлення технологічних особливостей їх отримання, а також промислове впровадження і використання в спеціальних галузях техніки.

Наукова новизна роботи. Розроблені фізико-хімічні основи синтезу жаростійких композиційних матеріалів з використанням лужних в'язучих систем, що базуються на наукових уявленнях про роль механізму топотаксичної перекристалізації гідратних фаз у безводні кристалохімічно подібні речовини, які відрізняються здатністю до формування структури каменю з заданими фізико-механічними та термомеханічними характеристиками.

Вивчені закономірності процесів гідратації та дегідратації у системі $R_2O-RO-R_2O_3-SiO_2-H_2O$ і встановлена роль кристалохімічної подібності новоутворень у створенні міцного жаростійкого каменю на різних етапах формування його структури.

Запропоновано принципово новий підхід до оцінки якості структури жаростійкого каменю, який враховує ступінь кристалохімічної подібності новоутворень на різних стадіях формування штучного каменю в широкому діапазоні температур. Для кількісної оцінки змінення стану структури каменю при дії підвищених температур введені нові величини: критерій кристалохімічної подібності продуктів гідратації і дегідратації та коефіцієнт ступеня деструкції. Названі величини доцільно також використовувати для теоретичного обґрунтування можливості застосування різних сировинних матеріалів при одержанні жаростійкого штучного каменю.

Розроблені принципи композиційної побудови лужних жаростійких матеріалів з заданими властивостями (міцність, термостійкість, зносостійкість, жаро-корозійна стійкість), що базуються на регулюванні фазового складу продуктів гідратації та дегідратації з урахуванням ступеня кристалохімічної подібності новоутворень та їх спеціальних властивостей.

Розроблені склади жаростійких в'язучих, бетонів, покриттів та інших матеріалів спеціального призначення, наукова новизна яких захищена 25 авторськими свідоцтвами на винаходи.

Практичне значення роботи. Розроблені технологічні основи виробництва жаростійких бетонів з використанням пужних в'язучих систем. Застосування встановлених закономірностей синтезу жаростійкого штучного каменю дозволяє організувати виготовлення таких матеріалів згідно традиційної технології виробництва бетонних конструкцій з використанням стандартного обладнання підприємств збірного залізобетону. Для одержання матеріалів зі стабільними термомеханічними властивостями запропоновано новий методологічний підхід до проектування складу жаростійких композитів, який передбачає отримання штучного каменю з максимальним ступенем кристалохімічної подібності новоутворень на різних етапах формування його мікроструктури: (гідратація-дегідратація). Розроблена методика оцінки ступеня зміни кристалохімічної подібності новоутворень, що виникають при формуванні структури жаростійкого каменю як в умовах звичайного тверднення, так і при дії температурного фактора.

Запропоновані нові технічні рішення одержання жаростійких композиційних матеріалів з заданими властивостями (жаростійкі в'язучі і бетони класів І 11-І 12; жаро-корозійностійкі бетони, зносо- та термостійкі композиційні матеріали, теплоізоляційні суміші та вогнезахистні покриття, що спучуються; електроізоляційні та електропровідні композити), експлуатаційні характеристики яких перевищують характеристики відомих аналогів, а ефективність їх використання в 2-3 рази вища за ефективність використання відомих технічних рішень. Розширена сировинна база матеріалів для виробництва жаростійких в'язучих та бетонів завдяки залученню техногенної сировини різних галузей господарства. Встановлені області раціонального застосування розроблених складів жаростійких матеріалів.

Економічний ефект від застосування запропонованих розробок при футеровці магнітодинамічного обладнання для подачі розплавів алюмінію; захистної ізоляції подових труб методичних печей; футеровки котлів ТЕЦ і печей спікання при одержанні глинозему досягнуто, як завдяки зниженню собівартості продукції на 20-35%, так і завдяки підвищенню довговічності збудованих об'єктів і збільшенню міжремонтного періоду у 2-3 рази.

Результати випробувань відображені в нормативній документації (2 технічних умов, 3 технологічних регламентах), а також у проєктній документації на спорудження лінії по виробництву жаростійких бетонів на Ватутинському комбінаті вогнетривких ви-

робів.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались на Міжнародних, загальносоюзних, республіканських та регіональних конференціях, у тому числі: II і III Загальносоюзних конференціях "Шлаколужни цементи, бетони і конструкції" (Київ, 1984, 1989); XV конференції силікатної промисловості і науки про силікати "Силіконф" (Будапешт, 1989); XVII Міжнародній конференції молодих вчених у галузі бетону та залізобетону (Іркутськ, 1990); XVIII Міжнародній конференції в області бетону і залізобетону (Волго-Балт, 1991); VI Національній конференції по механіці і технології композиційних матеріалів (Софія, 1991); Міжреспубліканському семінарі "Нові будівельні композити із природних та техногенних продуктів" (Калінінград-Юрмала, 1991); Міжвідомчій науково-технічній конференції "Нові матеріали та технології у будівництві" (Апчевськ, 1992); Міжнародному семінарі "Експериментально-статистичне моделювання в комп'ютерному матеріалознавстві" (Одеса, 1992); науково-технічній конференції "Прогресивні будівельні матеріали та вироби на основі використання природної і техногенної сировини" (Санкт-Петербург, 1992); III Міжнародній конференції "Матеріали для будівельних конструкцій" ІСМВ (Дніпропетровськ, 1994); I Міжнародній конференції "Лужні бетони, цементи та конструкції" (Київ, 1994).

Публікації. Результати досліджень, що наведені у дисертації, опубліковано у 120 наукових працях, до числа яких належать і монографія та 25 авторських свідоцтв на винаходи.

Об'єм та структура роботи. Дисертація складається з вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаної літератури (331 найменування) та 13 додатків. Робота викладена на 390 сторінках машинописного тексту, що містить 101 малюнок і 50 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ

1. СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ ЖАРОСТІЙКИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МІНЕРАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМ

Питанням теорії синтезу композиційних матеріалів спеціального призначення на основі в'язучих речовин гідратаційного тверднення присвячені теоретичні та експериментальні дослідження, що представлені у роботах А.А.Аппена, П.П.Буднікова, В.Д.Глуховсько-

го, Ю.П.Горлова, М.Г.Ілєхи, Я.М.Інамури, Г.Жоржа, І.В.Кравченко, П.В.Кривенка, Т.В.Кузнецової, Г.Мацури, К.Д.Некрасова, О.О.Пашенка, Ю.Є.Півінського, Я.Талабера, М.А.Саницького, К.К.Стрелова, Л.Г.Шпинової, при цьому акцентується увага на перспективності одержання композиційних матеріалів з заданими властивостями завдяки регулюванню структури на різних ієрархічних рівнях.

Аналіз відомої інформації (Т.В.Кузнецова, В.С.Рамачандран, Х.Ф.У. Тейлор) свідчить, що ефективність жаростійких композитів визначається типом в'язучих речовин, що використовуються, а внаслідок цього, фазовим складом новоутворень, причому, величина термічних напружень, що виникають, у значній мірі пов'язана з протіканням процесів дегідратації і перекристалізації гідратних фаз на різних етапах формування штучного каменю. Підвищення якості жаростійких матеріалів на основі в'язучих гідратаційного тверднення може бути досягнуто за рахунок спрямованого утворення як у складі продуктів гідратації, так і у складі продуктів випалу речовин, які сприяють синтезу міцності штучного каменю в широкому діапазоні температур і обумовлюють наявність потрібних спеціальних властивостей. Матеріали такого роду можуть бути віднесені до матеріалів, формування структури яких здійснюється як в умовах, характерних для тверднення бетонів на гідравлічних в'язучих, так і в умовах дії підвищених температур, що характерні для отримання кераміки. Згідно багаторічних досліджень (Я. Ямбор, В.В.Тимашев, О.Г.Ольгінський, Х.С.Мамедов), синтез міцності каменю в значній мірі визначається кристалохімічним фактором, зокрема, ступенем кристалохімічної подібності новоутворень. Враховуючи викладене, отримання ефективних жаростійких композиційних матеріалів на основі в'язучих гідратаційного тверднення, пов'язане з необхідністю визначення оптимальних умов для утворення кристалохімічно подібних речовин на різних стадіях виготовлення штучного конгломерату (гідратація - дегідратація) і зумовлює вивчення основних закономірностей процесів дегідратації гідратних фаз, їх перекристалізації та можливого зрощення при формуванні структури жаростійкого штучного каменю.

Порівняння фазових складів відомих мінеральних в'язучих речовин, що застосовуються при виготовленні жаростійких бетонів (портландцементу, високоглиноземного та глиноземного цементів, лужних в'язучих, зв'язок на основі рідкого скла) дозволяє відмітити, що найбільш сприятливі умови для утворення гідратних фаз, які здатні до топотаксичної перекристалізації в безводні криста-

лохімічно подібні речовини, створюються при гідратації полімінеральних в'язучих систем $R_2O-RO-R_2O_3-SiO_2-H_2O$, причому застосування лужного компонента поряд з використанням різних режимів низькотемпературної обробки дозволяє моделювати природні умови створення речовин потрібного складу.

Для визначення принципової можливості утворення жаростійкого штучного каменю у системі: $R_2O-RO-R_2O_3-SiO_2-H_2O$ у якості об'єктів дослідження доцільно використовувати фазові склади продуктів гідратації та дегідратації лужних в'язучих матеріалів і оцінити їх з позиції встановлення ступеня кристалохімічної подібності фаз, що утворюються, як головного критерію, який сприяє отриманню оптимальної структури композиту з заданими фізико-механічними та термомеханічними властивостями.

2. РОЗРОБКА НАУКОВИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СИНТЕЗУ ЖАРОСТІЙКИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМ

Для встановлення загальних закономірностей синтезу лужних жаростійких матеріалів були вибрані в'язучі системи, дисперсний компонент яких представлений мінералами та склоподібними аналогами окремих підсистем: $CaO - Al_2O_3$; $CaO - SiO_2$; $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$; $CaO - MgO - SiO_2$; $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, а лужний компонент-розчиняєми сполук лужних металів ($NaOH$, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3). В'язучі композиції змішані з водою, були прийняті як аналоги та еталон порівняння.

При виконанні експериментальних робіт по вивченню процесів гідратації та дегідратації композицій на основі лужних в'язучих систем використано комплекс методів дослідження: рентгенофазовий (РФА), диференціально-термічний (ДТА), ІЧ-спектроскопічний (ІЧС) аналізи, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ядерний гамма-резонанс (ЯГР), електронна та растрова мікроскопія. Підбір складів в'язучих та бетонів виконано з використанням експериментально-статистичного моделювання за планами, що були розроблені співробітниками Одеської державної академії будівництва та архітектури під керівництвом акад. АІНУ В.А.Вознесенського.

Визначення особливостей процесів гідратації та дегідратації лужних в'язучих систем пов'язане з встановленням можливостей направлено синтезу сполук заданого складу, що забезпечують формування штучного каменю з необхідними властивостями в широкому діапазоні температур, і обумовлює необхідність:

- вивчення стабільності фазових переходів при збезводненні гідратних фаз і встановлення механізму дегідратації окремих гідратних фаз;
- вивчення впливу характеру процесів перекристалізації новоутворень на розвиток деструктивних процесів у структурі матеріалу;
- виявлення ролі кристалохімічного фактору в синтезі міцності штучного каменя при різних температурах випалу.

Як було доведено попередніми дослідженнями, синтез міцності лужного штучного каменя гідратаційного тверднення визначається двома основними факторами: хімічною природою в'язучих речовин та ступенем їх кристалохімічної подібності. Згідно з результатами проведених досліджень, останній фактор стає особливо важливим при визначенні умов формування жаростійкого каменя в процесі дегідратації в'язучих композицій, оскільки ступінь зміцнення або порушення міцності структури каменя при дії температури в значній мірі визначається характером процесів дегідратації, що відбуваються, а також ступенем кристалохімічної подібності новоутворень на різних стадіях виготовлення штучного конгломерату.

Оцінка ступеня структурної відповідності продуктів гідратації та дегідратації можлива за допомогою кристалохімічного критерію подібності, розрахунок якого засновано на припущенні, що зрощення кристалів іде за схемою Руайе-Фриделя вздовж плоских сіток, що ідентичні за формою і приблизно рівні за розмірами.

Вивчення величини критерію подібності новоутворень виконано з використанням статистичної обробки результатів розрахунку можливих зрощень мінералів згідно спеціально складеної програми, яка враховує вміст мінералів, що здатні до зрощення, а також ступінь їх кристалохімічної подібності:

$$K = 1 / \sum_{i=1}^L (\Delta \text{ср} \cdot n_i / m_i),$$

де K - критерій кристалохімічної подібності;

$\Delta \text{ср}$ - середнє значення, що характеризує різницю параметрів кристалічних ґраток для даної пари мінералів, що зрощуються;

i - кількість можливих пар мінералів, що здатні до зрощення;

n_i - вміст мінералів, здатних до зрощення;

m_i - кількість варіантів зрощення.

Для оцінки ступеня порушення міцності штучного каменя гідратаційного тверднення в процесі випалу запропоновано коефіцієнт

ступеню деструкції каменю при термічній обробці (S), який визначається як відношення величин критеріїв подібності продуктів гідратації (K п.г.) та дегідратації (K п.д.):

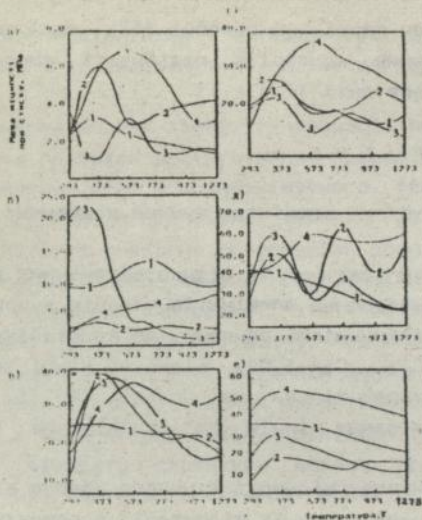
$$S = K \text{ п.г.} / K \text{ п.д.}$$

Система: оксид кальцію-оксид алюмінію- лужний компонент

Аналіз результатів фізико-хімічних та фізико-механічних випробувань свідчить, що при твердненні алюмінієвих кальцію в присутності NaOH, незважаючи на ідентичність речовин, що кристалізуються при гідратації $C_{12}A_7$ і CA_2 , C_3A і CA , відносно міцні та водостійкі структури утворюються тільки на основі CA і CA_2 внаслідок часткового зв'язування іонів Na^+ гелевидною фазою гідроалюмінієвого складу.

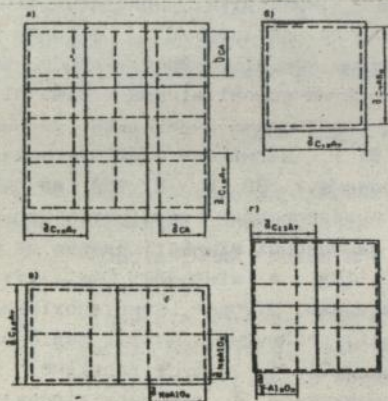
Сприятливі умови для синтезу міцності штучного каменю на основі алюмінієвих кальцію виникають при їх гідратації в присутності Na_2SiO_3 . Водостійкість системи забезпечується зв'язуванням лугів у нерозчинні сполуки, кількість яких зростає зі зниженням основності мінералу, що гідратується. Найбільш міцний камінь синтезується при гідратації CA_2 внаслідок утворення в складі продуктів тверднення гелевидної фази, яка армована речовинами кубічної сингонії (C_3AN_6 , анальцим, гмелініт).

Порівняння результатів дослідження процесів гідратації дозволяє відмітити наявність кореляційного зв'язку між залишковою міцністю зразків після випалу, критерієм кристалохімічної подібності продуктів гідратації та дегідратації, а також коефіцієнтом ступеня деструкції каменю при дії температурного фактору (мал.1). Так, для композицій на основі мінералу C_3A , після дегідратації ступінь подібності новоутворень знижується, величина коефіцієнта ступеня деструкції $S > 1$, залишкова міцність зразків після випалу при $T=1273 \text{ K}$ не перевищує 50 %. В той же час, міцність композицій на базі низькоосновних алюмінієвих кальцію після випалу зростає, величина залишкової міцності каменю на основі CA (1173) становить 100-110%, а мінералу CA_2 (1173) - 115-120%. Це пов'язано з підвищенням ступеня кристалохімічної подібності продуктів дегідратації, величина критерію подібності після випалу зростає і становить 1.21 і 2.25 відповідно, коефіцієнт ступеню деструкції знижується і дорівнює відповідно 0.826 та 0.260 (мал.2).



Мал.1. Зниження міцності в'яжучих композицій на основі мінералів $C_3A(a)$, $C_{12}A_7(b)$, $CA_{(11723)}(в)$, $CA_{(11523)}(г)$, $CA_2(11723)(д)$, $CA_2(11523)(е)$, гідратованих в присутності води (1) та розчинів $NaOH(2)$, $Na_2CO_3(3)$, $Na_2SiO_3(4)$ і випалених у інтервалі температур $T=293-1273K$.

Як свідчать результати розрахунків, які підтверджені експериментальними даними, у досліджуваній в'яжучій системі "оксид кальцію- оксид алюмінію- лужний компонент" композиції на базі низькоосновних алюмініатів кальцію CA та CA_2 і розчинних силікатів натрію можуть бути використані в якості моделей для розробки жаростійких та вогнетривких матеріалів, що відрізняються прискореним зростанням міцності з часом і незначним зниженням міцності при експлуатації в діапазоні температур $T=873-1473 K$.



Мал.2. Схеми сполучення площин спайності кристалів, які утворюються при дегідратації композицій на основі CA і Na_2SiO_3 : а) $C_{12}A_7 + CA$; б) $C_{12}A_7 + C_3AS_3$; в) $C_{12}A_7 + NaAlO_2$; г) $C_{12}A_7 + Al_2O_3$.

Система: оксид кальцію - оксид кремнію - лужний компонент

Аналіз фазових складів продуктів тверднення силікатів кальцію в присутності сполук лужних металів дозволяє відзначити, що міцність композиції на основі C_3S при тривалому твердненні знижується. Це пов'язане з процесами перекристалізації високоосновних гідратних фаз у низькоосновні. На відміну від цього, при твердненні склоподібних аналогів C_3S та CS , зафіксовано неперервне зростання міцності зразків з часом, що обумовлено процесами конденсації новоутворень, які представлені низькоосновними гідратними речовинами з різним ступенем досконалості структури. Встановлені особливості фазового складу продуктів гідратації силікатів кальцію зумовлюють характер протікання процесів дегідратації композицій, що досліджуються, зокрема зниження основності дисперсної кристалічної фази до $C/S=2$ і склоподібної до $C/S=1$ зумовлює формування в складі продуктів гідратації (особливо в присутності Na_2SiO_3) гідросилікатних фаз, які здатні до плавної перекристалізації у безводні речовини.

Активність композицій на основі склоподібних речовин C_3S_2 і CS визначається особливостями мінералогічного та хімічного складів скла. Згідно з даними фізико-хімічних випробувань, найбільшою гідралічною активністю відзначаються в'язучі на основі склоподібного аналогу C_3S_2 , гідратованого розчином Na_2SiO_3 . Висока міцність (55-113 МПа) та її постійне зростання з часом зумовлені утворенням у складі продуктів гідратації сполук, що епітаксійно зростаються - афвіліта та тоберморитоподібних гідросилікатів.

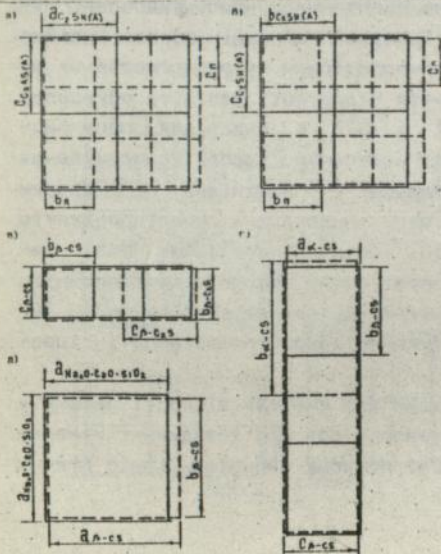
Наявність у складі продуктів гідратації афвіліта обумовлює зниження міцності каменю при $T > 573$ К внаслідок перекристалізації у ранкініт (у вигляді невеликих, добре упорядкованих кристалів зі складним двійникуванням) з частковим руйнуванням структури матеріалу. У той же час, перевага в складі продуктів гідратації композиції $CS + Na_2SiO_3$ тоберморитоподібних фаз, забезпечує топотаксичний характер протікання процесів дегідратації, при цьому зниження міцності в інтервалі температур $T=473-773$ К, напевно, пов'язане з низьким ступенем закристалізованості гідросилікатів кальцію.

Таким чином, оптимальні умови для синтезу міцності каменя у широкому діапазоні температур створюються при твердненні мінералу $\beta-C_2S$ у присутності Na_2SiO_3 , причому наявність іонів лужних

металів активізує не тільки процеси гідратації, але й сприяє стабілізації структури випаленого каменю, усуваючи можливі в цій системі модифікаційні перетворення і створюючи тим самим умови для синтезу ефективних жаростійких матеріалів.

Оцінка ступеня структурної відповідності продуктів гідратації та дегідратації, а отже, і можливості зрощення мінералів при формуванні жаростійкого конгломерату, виконана за допомогою кристалохімічного критерію подібності, методика розрахунку якого була наведена вище.

Так, для композицій на основі склоподібного аналогу CS і Na_2SiO_3 , після дегідратації ступінь подібності новоутворень знижується, величина коефіцієнту ступеня деструкції ($S > 1$) (1.938), залишкова міцність зразків після випалу при $T=1273$ К не перевищує 70%. У той же час, для гідратних композицій на основі β -1 β - C_2S при дегідратації спостерігається підвищення ступеню кристалохімічної подібності новоутворень, коефіцієнт ступеню деструкції знижується і змінюється в границях 0.835-0.861, величина залишкової міцності після випалу при $T=1273$ К - 120-125% (мал.3). Абсолютні величини характеристик міцності композицій на основі β - C_2S , як при гідратації, так і при дегідратації вищі, ніж аналогічні показники для композицій на основі β - C_2S , що також корелює з результатами теоретичних розрахунків.



Мал.3. Схеми сполучення площин спайності кристалів, що утворюються при гідратації та дегідратації композицій на основі мінералу β - C_2S у присутності Na_2SiO_3 : а, б) $C_2SH(A)$ -пектоліт; в) β - CS - β - C_2S ; г) α - CS - β - CS ; д) $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ - β - CS .

Система: оксид кальцію - оксид алюмінію - оксид кремнію -
лужний компонент

При дослідженні процесів гідратації встановлено, що оптимальні умови для синтезу штучного каменя зі стабільними фізико-механічними властивостями з часом створюються при гідратації геленітового скла в присутності Na_2SiO_3 за рахунок виникнення у складі продуктів гідратації гелевидної фази, яка армована гідросилікатами кальцію та натрію (гідрогеленітом, жисмондіном, анальцимом). Однак, при дегідратації таких композицій внаслідок переважання у складі новоутворень рентгеноаморфних лужних гідроалюмосилікатів, що повільно кристалізуються, спостерігається спад міцності каменя при $T > 973 \text{ K}$, при цьому залишкова міцність зразків не перевищує 35,5%.

Висока хімічна стійкість скла C_3AS_3 і CAS_2 обумовлює низький ступінь їх гідратації навіть у лужному середовищі. При гідратації скла C_3AS_3 відзначається утворення переважно неізоstrukturних фаз: гідрогранатів та гірсліту при незначному вмісті $\text{CSH}(B)$ та лужних гідроалюмосилікатів. У системах, що розглядаються, на основі склоподібних аналогів C_3AS_3 і CAS_2 гідратні новоутворення відрізняються здатністю при підвищенні температури $T > 1073 \text{ K}$ до топотаксичної перекристалізації в безводні кристалохімічно подібні сполуки. Це служить обґрунтуванням можливості отримання на їх основі жаростійких матеріалів з використанням лужних в'язучих речовин.

Оцінка ступеня структурної відповідності продуктів гідратації та дегідратації дозволяє відмітити дещо більший ступінь подібності продуктів дегідратації каменя на основі склоподібного аналогу C_3AS_3 , що підтверджується результатами термомеханічних випробувань даних композицій. Зокрема, камінь на основі склоподібного аналогу C_3AS_3 , характеризується більш повільною зміною міцності у інтервалі температур $T = 373 - 273 \text{ K}$, ніж камінь на основі анортитового скла.

Як свідчать результати розрахунку, підтвержені експериментальними даними, у дослідженій в'язучій системі склоподібні алюмосилікатні речовини складу $\text{C}_3\text{AS}_3\text{-CAS}_2$ у поєднанні з розчинними силікатами натрію можуть бути використані як моделі для одержання штучних композитів на основі некондиційних сировинних матеріалів та відповідних коректуючих домішок.

Система: оксид кальцію - оксид магнію - оксид кремнію - лужний компонент

Порівняльний аналіз отриманих даних при проведенні фізико-хімічних та фізико-механічних досліджень в'яжучих композицій на основі склоподібних аналогів C_3MS_2 , C_2MS_2 , CMS , CMS_2 , гідратованих одним видом лужного компоненту, дозволяє відзначити, що в ранні строки тверднення оптимальні умови для формування структури штучного каменя створюються при гідратації скла C_2MS_2 розчином Na_2SiO_3 внаслідок утворення у складі продуктів тверднення кальцієво-магнієвих гидросилікатів типу піхтерита, здібних до епітаксiального зрощення з антофінітом та вихідною фазою з утворенням волокнистих агрегатів, які армують гелевидну фазу.

У пізні строки тверднення і після обробки паром, максимальною активністю відзначаються в'яжучі композиції на основі скла CMS_2 та розчину Na_2SiO_3 (150 МПа після 90 діб тверднення), що пояснюється армуванням гелевидної фази волокноподібними зрощеннями піхтериту-тремоліту-гіроліту та антофініту-піхтериту-тремоліту.

Враховуючи викладене, оптимальні умови для синтезу міцності каменя у ранні строки тверднення створюються при гідратації розчином Na_2SiO_3 склоподібного аналогу C_2MS_2 , а у пізні строки - скла CMS_2 , завдяки зв'язуванню введених лугів у нерозчинні гидросилікати магнію та кальцію, досягнення оптимального співвідношення між гелевидною та кристалічною фазами, армування гелевидної фази епітаксiально зрощеними новоутвореннями волокнистої структури.

Аналіз результатів оцінки ступеню структурної відповідності продуктів гідратації та дегідратації, а також даних фізико-механічних досліджень дозволяє виявити наявність кореляційного зв'язку між залишковою міцністю зразків після випалу, критеріями кристалохімічної подібності продуктів гідратації та дегідратації і коефіцієнтом ступеню деструкції каменя при дії температурного фактору. Так, для композицій на основі склоподібного аналога C_2MS_2 і Na_2SiO_3 , після дегідратації ступінь подібності новоутворень знижується, величина коефіцієнта ступеня деструкції $S > 1$ (1.36), залишкова міцність зразків після випалу при $T=1273$ К не перевищує 80%. У той же час, для гідратованих композицій на основі склоподібного аналога CMS_2 при дегідратації відмічається зростання ступеню кристалохімічної подібності новоутворень, коефіцієнт ступеню деструкції $S=0.93$, величина залишкової міцності після випалу при $T=1273$ К становить 120%.

Система: оксид кальцію - оксид магнію - оксид алюмінію-
оксид кремнію - лужний компонент

Аналіз отриманої інформації при дослідженні цієї системи свідчить, що характер фаз, які первинно кристалізуються, визначається видом мікрокристалічних включень у складі мелітітового скла. Так, у ранні строки тверднення при гідратації скла $C_2A_0.75M_0.25S_1.25$ з включеннями геленіту спостерігається прискорений синтез лужних гідроалюмосилікатів типу гмелініту-жисмондіну, а наявність квазікристалічних включень $\beta-C_2S$ (скло $C_2A_0.5M_0.5S_1.5$) сприяє первинній кристалізації Al-заміщених тоберморитоподібних речовин. У той же час, квазікристалічні включення типу мелітіту (скло складу $C_2A_0.25M_0.75S_1.75$) не мають істотного впливу на прискорення процесів кристалізації на ранніх стадіях тверднення.

У пізні строки тверднення у складі новоутворень композицій, що досліджуються, (особливо у присутності Na_2SiO_3) поряд з вищевказаними гідратними сполуками, відмічається кристалізація гідросилікатів магнію, тип яких залежить від співвідношення оксидів Al_2O_3/MgO у вихідному мелітітовому склі.

Так, при гідратації скла складу $C_2A_0.75M_0.25S_1.25$ спостерігається утворення чешуйчатих пластинок тальку, скла складу $C_2A_0.5M_0.5S_1.5$ волокнистих агрегатів серпентину та сепіоліту, а скла $C_2A_0.25M_0.75S_1.75$ - призматичних кристалів антофіліту, що утворюють агрегати волокнистої будови.

Наведені вище особливості гідратних новоутворень мелітітового скла обумовлюють різні характеристики міцності штучного каменя, що отримується, не тільки внаслідок гідратаційного тверднення, але й при твердненні в умовах дії підвищених температур в інтервалі $T=373-1273$ K.

Аналіз наведених даних свідчить, що всі композиції при випалюванні характеризуються коефіцієнтом деструкції $S > 1$, тобто, при нагріванні спостерігається зниження ступеню кристалохімічної подібності новоутворень, що формують структуру штучного каменя. Найменшим коефіцієнтом деструкції ($S=1.3$), а отже, і найбільшою жаростійкістю, відрізняються композиції на основі мелітітового скла $C_2A_0.25M_0.5S_1.75$, склад продуктів тверднення яких представлений переважно змішаними гідроалюмосилікатами кальцію та магнію (ріхтеритом, тремолітом, антофілітом). Найменш жаростійкими ($S = 1.45-1.56$) є композиції на основі скла складу $C_2A_0.5M_0.5S_1.5 - C_2A_0.75M_0.25S_1.25$, продукти гідратації якого представлені як луж-

5*

ІНСТИТУТ М. П. Сторожинський
АН України

ними гідроалюмосилікатами (жімондін, гмелініт), так і Al-заміщеним тоберморитом. Дані, що отримані як результат теоретичного аналізу, підтверджуються результатами термомеханічних випробувань композицій, що досліджувались. Найбільшою залишковою міцністю (до 70%) відзначаються композиції на основі мелітітового скла складу $C_2A_0.25M_0.75S_1.75$ ($S=1.30$); для решти композицій величина залишкової міцності змінюється від 44 до 60% ($S=1.45-1.56$).

Встановлені закономірності впливу хіміко-мінералогічного складу матеріалів, що досліджені, та силлоподібних аналогів на склад продуктів гідратації та дегідратації лужних в'язучих систем, а також ступеня кристалохімічної подібності новоутворень на різних стадіях формування штучного каменю, були покладені в основу направленої синтезу жаростійких матеріалів з регульованими фізико-механічними та термомеханічними характеристиками.

3. ПРИНЦИПИ КОМПОЗИЦІЙНОЇ ПОБУДОВИ ЖАРОСТІЯКИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМ З ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

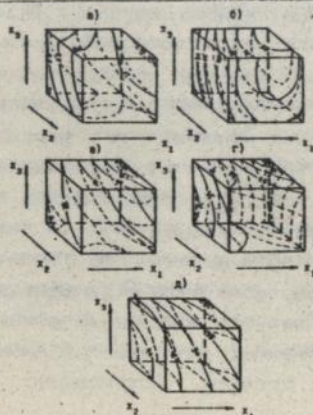
З метою підтвердження ефективності нового фізико-хімічного підходу, що враховує кристалохімічний фактор при визначенні умов синтезу міцності жаростійкого штучного каменю, розглянемо приклади композиційної побудови модельних систем з використанням встановлених раніше закономірностей процесів гідратації та дегідратації лужних в'язучих композицій, а також відомих методів направленої синтезу сполук, які забезпечують отримання штучного каменю з прогнозованими властивостями. Практичне рішення даної проблеми - отримання штучного каменю з заданими термомеханічними властивостями потребує як додержання відомих закономірностей формування жаростійкого каменю, так і створення нових принципів композиційної побудови жаростійких лужних матеріалів. Вивчення проблеми у даному аспекті має не тільки наукове значення, але й відкриває шляхи вирішення екологічних та соціальних проблем. Зокрема, проведення досліджень у даному об'ємі і встановлення принципів побудови лужних жаростійких композиційних матеріалів необхідне для наукового прогнозу можливостей вирішення екологічних проблем, які пов'язані з утилізацією відходів різних галузей господарства і розвитку на цій основі ресурсозберігаючих технологій виробництва ефективних матеріалів загальнобудівельного та спеціального призначення.

Таким чином, розглянемо приклади композиційної побудови луж-

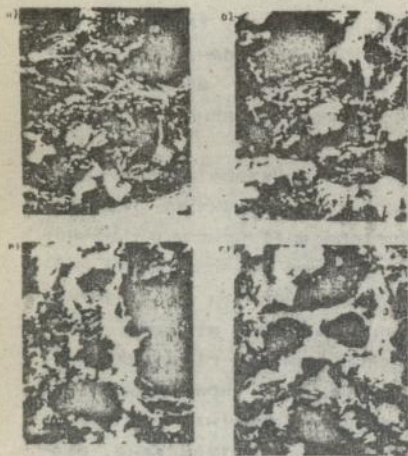
них матеріалів з заданими властивостями, наприклад, такими як жаростійкість, термостійкість, зносостійкість та проаналізуємо задачі, які вирішуються, з позиції встановлення механізму, а внаслідок цього, і принципів, що забезпечують досягнення поставленої мети.

Формування високоміцної структури лужного жаростійкого каменю в умовах підвищених температур досягається за рахунок направленої синтезу у складі продуктів дегідратації кристалохімічно-подібних речовин. Зокрема, на прикладі системи "склоподібний аналог геленіту - синтетичні дегідратовані цеоліти - розчинні силікати натрію" показано, що зростання залишкової міцності штучного каменю можливе завдяки направленому синтезу гідратних фаз, які здатні до топотаксичної перекристалізації у кристалохімічно подібні речовини; а на прикладі системи "алюмінат кальцію - діалюмінат кальцію - розчинні силікати натрію" підтверджена можливість отримання жаростійкого каменю шляхом введення до складу лужного в'язучого домішок, що кристалохімічно подібні до продуктів гідратації та дегідратації.

Підвищення довговічності жаростійкого каменю пов'язане з регулюванням його термостійкості завдяки створенню фрагментарної структури композиту. На прикладі системи " β - C_2S - синтетичні дегідратовані цеоліти - розчинні силікати натрію" продемонстрована можливість підвищення термостійкості каменя, що синтезується, завдяки введенню домішок, які зумовлюють розеток відносно жорстких цеолітоподібних каркасних структур, які виконують роль демпферів і знижують напруження у структурі. Останні виникають внаслідок впливу термічних факторів (мал.4, 5).



Мал.4. Ізопараметричні діаграми змінення термостійкості (а) та границь міцності при стиску композицій, що досліджуються, після 3-х діб тверднення (б), наступної сушки при $T=373K$ (в) та випалу при $T=1073K$ (г) і $T=1273K$ (д).



Мал.5. Електронні мікрофотографії поверхні сколу каменя, що отриманий на основі мінералу β - C_2S , 20 мас.% домішки дегідратованого цеоліту з відношенням оксидів $SiO_2/Al_2O_3=11.4$ та натрієвого розчинного скла ($M_c=1.9$): а) після обробки паром; б) наступної сушки при $T=373$ К; в, г) випалу при $T=1073$ К і 1273 К відповідно.

Даний підхід відкриває широкі можливості одержання жаростійких матеріалів, які не потребують попередньої сушки, а теплові агрегати з бетонів на їх основі можуть підлягати першому розігріву у процесі впровадження в експлуатацію за інтенсивними режимами.

Покращення експлуатаційних характеристик жаростійких матеріалів, у тому числі підвищення їх жаро-корозійної стійкості, може бути досягнуте завдяки направленому синтезу в складі продуктів випалу новоутворень, які не тільки кристалохімічно подібні до продуктів дегідратації, але й стійкі до дії агресивних середовищ. Зокрема, за результатами дослідження модельних систем "шлак мелітітової або воластонітової структури - дегідратована магнієвосилікатна домішка - розчинні силікати натрію" та " β - C_2S - дегідратована цеолітова домішка - розчинні силікати натрію", отримання жаро-корозійностійкого каменя можливе як за рахунок направленного синтезу в складі продуктів гідратації гідросилікатів кальцію та магнію, так і цеолітоподібних речовин, які здатні до оклюдування солей, що містять іони агресивного середовища, та запобігають розвитку обмінних реакцій між іонами корозійного середовища і складовими частинами цементного каменя.

Стійкість каменя до дії ерозії, тобто механічного стирання, при температурах експлуатації до 1473 К, може бути підвищена завдяки введенню до складу жаростійкого в'язучого абразивних домішок, наприклад, у разі використання в'язучої системи на основі алюмінієвих кальцію - домішок карбиду кремнію. Встановлено, що

домішка взаємодіє з компонентами в'язучого з утворенням обмеженої кількості висококремнеземистих алюмосилікатних розплавів. Останні, з одного боку, захищають карбід кремнію від подальшого окислення та руйнування, а з іншого - сприяють отриманню більш щільної та зносостійкої структури матеріалу.

Сталість об'єму жаростійких композитів, є однією з необхідних умов надійності конструкції при експлуатації і забезпечується як завдяки формуванню в складі продуктів гідратації фаз, що здатні до топотансичної перекристалізації у безводні речовини зі збереженням первинної структури (наприклад, цеолітоподібні сполуки), так і завдяки утворенню у складі продуктів випалу термодинамічно стабільних речовин, яким не притаманна участь у високотемпературних окислювально-відновних процесах. При дослідженні модельної системи "силікомарганцевий шлак - технічний глинозем - натрієві розчинні силікати" з'ясовано, що сталість об'єму жаростійкого каменя досягається внаслідок зміщення кислотно-основної рівноваги у напрямку формування у складі продуктів гідратації та дегідратації кристалохімічно подібних сполук марганцю (II), зокрема, марганцевих мелілітвміщуючих твердих розчинів, які стабілізовані, завдяки присутності іонів лужних металів.

4. ПРОЕКТУВАННЯ СКЛАДУ ЖАРОСТІЙКИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ В'ЯЗУЧИХ СИСТЕМ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Використання відомих методик розрахунку складу жаростійких бетонів не гарантує отримання матеріалу з заданими експлуатаційними характеристиками. В той же час, вимоги, що встановлюються сучасним виробництвом щодо експлуатації жаростійких бетонів, обумовлюють необхідність розробки нового методологічного підходу, який заснований на сучасних досягненнях математичного моделювання в галузі будівельного матеріалознавства. При розробці методики проектування складу жаростійких композитів використані сформульовані раніше принципи синтезу жаростійкого каменя, що пов'язані з регулюванням структури композиту на мікрорівні у напрямку мінімального зниження міцності під впливом температурного фактору, а також відомі закономірності оптимізації структури на макрорівні. Приймаючи до уваги поліфункціональність композиційних матеріалів, що отримують, у якості головних критеріїв оптимізації прийняті як абсолютні значення, так і відносні показники міцності

каменя в інтервалі температур, що досліджується, ($T=293-1273$ K), а в якості додаткових - критерії, що вибрані з урахуванням можливих умов експлуатації бетону (у тому числі, термомеханічні показники, зносостійкість, жаро-корозійна стійкість).

Суть нового методологічного підходу полягає у використанні поетапної оптимізації складу жаростійкого бетону з орієнтацією на отримання структури, міцність якої дещо зменшується внаслідок дії температурного фактору.

Зокрема, на першому етапі доцільно використовувати багатофакторні методи планування експерименту, що дозволяють визначити тенденцію розвитку показників якості і максимально реалізувати можливості синтезу міцності каменя у широкому діапазоні температур ($T=293-1473$ K) як за рахунок регулювання складу продуктів гідратації та дегідратації в'яжучих систем, що застосовуються, так і внаслідок підбору складу заповнювачів різних фракцій.

На другому етапі оптимізації, з метою отримання каменя не тільки з заданими характеристиками міцності, але й з бажаними спеціальними властивостями, доцільно використовувати 2-х або 3-х факторні методи планування експерименту, причому у якості критеріїв оптимізації можуть бути прийняті як термомеханічні характеристики (температури деформації при навантаженні, термостійкість та інш.), граничні значення яких визначаються умовами служби бетону, так і характеристики, що пов'язані з особливостями експлуатації бетону. Особливо слід акцентувати увагу на тому, що підбір складу жаростійких бетонів повинно здійснювати з урахуванням конкретних умов застосування, так як характер структури, що утворюється, визначає експлуатаційні характеристики матеріалу.

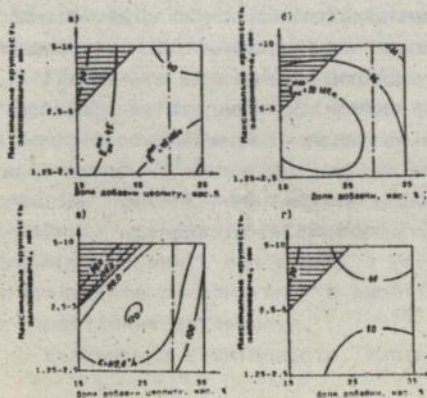
5. СКЛАДИ ЖАРОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМ ТА ГАЛУЗІ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Аналіз результатів випробування процесів гідратації та дегідратації мінералів та склоподібних аналогів систем " $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ", " CaO-SiO_2 ", " $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", " CaO-MgO-SiO_2 ", " $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " у присутності сполук лужних металів, а також використання основних закономірностей регулювання термомеханічних характеристик та спеціальних властивостей лужних в'яжучих систем дозволили розробити широкую гаму матеріалів спеціального призначення, складі яких оптимізовані з використанням методів експериментально-статистичного моделювання.

Жаростійкі цементи та бетони класу І 12 отримані з використанням шлаків мелітітової та воластонітової структур та коректуючих домішок алюмо- і магнійсилікатного складу (шамоту, червоного шламу, серпентинової породи), що відрізняються стабільними термомеханічними характеристиками. Їх залишкова міцність після випалу при температурі експлуатації не менш 80%, термостійкість - 30-50 циклів водних теплосмін.

Жаро-корозійностійкі цементи та бетони отримані на основі гранульованих шлаків доменного виробництва та магнійсилікатних домішок, відрізняються високою залишковою міцністю після випалу, термостійкістю більш 30 водних теплосмін, кислотостійкістю не менш 90% у середовищі неорганічних кислот концентрацією 25-45 г/л.

Теплоізоляційні матеріали, що корозійностійкі до дії розплавів кольорових металів, розроблені на основі лужних цементів та каолінового волокна (залишкова міцність зразків після взаємодії з розплавом алюмінію не менш 93%, металостійкість відповідає вимогам, що висуваються до конструкцій такого призначення: зидкість зношування по масі < 0.4-1.0 г/м · с; по діаметру - (0.01-0.25) · 10⁻⁴ м/с. Термостійкі бетони, що стійкі також до дії газової корозії (СО, СО₂, SO₂), отримані на основі β-С₂S вміщуючої сировини та дегідратованих цеолітових порід (мал.6). При дослідженні таких бетонів, згідно стандарту ASTM С 288-78, їх міцність зростає у 1.4 рази, змінення пористості не перевищує 16%, у той час як для відомих аналогів міцність знижується у 2.5 рази, зміна пористості перевищує 25%.



Мал.6. Діаграми зміни граничної міцності при стиску після обробки паром та сушки при $T=373\text{ K}$ (а), міцності після випалу при $T=1273\text{ K}$ (б), залишкової міцності після випалу при $T=1273\text{ K}$ (в) та термостійкості (г) зразків бетону на основі сировини, що вміщує $\beta\text{-C}_2\text{S}$, і дегідратованих цеолітових порід.

Термостійкі легкі та конструкційні бетони отримані на основі шлаків сталеплавильного виробництва та коректуючих домішок (середньовуглецевого ферохрому, суміші силікомарганцевого шлаку та шамоту). При введенні домішок термостійкість зростає у 2-2.5 рази, величина залишкової міцності після випалу перевищує 100%.

Зносо- та термостійкі композити для футеровки різних зон обертових печей отримані на основі високоглиноземних лужних цементів та домішок карбіду кремнію (термостійкість 90-100 циклів водних теплосмін, зносостійкість у 2-2.5 рази вища, ніж зносостійкість контрольних зразків на основі високоглиноземного цементу).

Теплоізоляційні суміші, що спучуються, та композити на їх основі, отримані з використанням техногенних продуктів: силікомарганцевого шлаку та горілих порід (границя міцності при стиску - 30 МПа, середня густина 600-640 кг/м³, коефіцієнт теплопровідності 0.09-0.11 ккал/м·год·град), так і синтетичного скла складу grosуляру (середня густина 200 кг/м³, границя міцності при стиску 10-12 МПа, коефіцієнт водостійкості > 1.00).

Вогнезахисні покриття, що спучуються, розроблені на основі лужних алюмосилікатних зв'язок (коефіцієнт спучування 15-20) і призначені для захисту металевих та бетонних конструкцій від пожежі, а також можуть бути рекомендовані в якості теплоізоляційних покриттів.

Резистивні композиційні матеріали отримані на основі жаростійких лужних в'яжучих систем і, залежно від складу та природи наповнювача, можуть відрізнятися як електроізоляційними, так і електропровідними властивостями. З використанням синтетичного скла складу диопсиду синтезовані композиції для склеювання електроізоляційних матеріалів високої нагрівостійкості, що працюють при змінному струмі технічної частоти (електрична міцність 8-8.11 мВ/м; напруга пробоя - 7.7-8.46 кВ; температура пробоя - 1120-1215 К). Електропровідні нагрівальні елементи розроблені на основі лужних алюмосилікатних зв'язок та порошків феросплавів і характеризуються такими параметрами: $\rho = 1.79-2.99 \text{ Ом}$; $\alpha = 1.87 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$; температура експлуатації $T = 353-1073 \text{ К}$.

6. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ ЖАРОСТІЙКИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Виробництво жаростійких матеріалів на основі лужних в'яжучих систем може бути організовано за традиційною технологією з використанням стандартного обладнання підприємств збірного залізобетону.

У промислових умовах здійснено футерування магнітодинамічних дозаторів робототехнічних комплексів МДН-6 теплоізоляційними масами на основі лужних в'яжучих систем. Футеровка експлуатувалась на протязі 9 місяців, кількість теплосмін досягла 35, тоді як для відомого аналога термін експлуатації не перевищував 1 місяця, а кількість теплосмін становила не більше 10.

Результати випробувань дослідно-промислової партії дозволяють рекомендувати розроблені склади теплоізоляційних матеріалів для футерування обладнання, що призначене для перекачування розплавів кольорових металів.

Досвід застосування жаростійких лужних бетонів для захисної ізоляції подових труб методичних печей ТЛЦ-1 підтверджує їх високу ефективність. На протязі двох років експлуатації футеровки помітних пошкоджень не виявлено.

Жаростійкі шлаколужні бетони на основі нефелінового шламу, які модифіковані цеолітовими домішками, застосовані для виготовлення футеровки котла ТЕЦ і для монолітної футеровки печей спікання. В результаті обстеження робочих об'єктів встановлено відсутність помітних пошкоджень поверхні футеровки і підтверджена її придатність для подальшої експлуатації в умовах спільної дії газової корозії та високих температур.

Результати проведених досліджень використані при укладенні ліцензійної угоди з Ватутінським комбінатом вогнетривких виробів на спільне виробництво жаростійких лужних бетонів і знайшли відображення у проектній документації на виробництво таких матеріалів. Застосування запропонованої технології виробництва жаростійких композиційних матеріалів направлене на вирішення екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією відходів виробництва та можливістю використання в якості заповнювачів бою вогнетривких та жаростійких матеріалів.

Економічна ефективність застосування жаростійких матеріалів

на основі лужних в'яжучих систем полягає у зменшенні трудоемкості виробництва в 3-5 разів внаслідок використання неформованих матеріалів, зниженні собівартості продукції на 25-35%, підвищенні строку служби теплових агрегатів, а отже, і у зростанні міжремонтного періоду в 2-3 рази.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблені фізико-хімічні основи синтезу жаростійких композиційних матеріалів з використанням лужних в'яжучих систем та розвинуті наукові уявлення про роль кристалохімічної подібності новоутворень на різних етапах формування структури штучного каменю.

2. Теоретично обґрунтована необхідність аналізу складу та структури матеріалів з використанням критерію кристалохімічної подібності новоутворень, що формується, на різних стадіях тверднення штучного каменю. Визначення величини критерію побудовано на статистичній обробці результатів розрахунку можливих зрощень мінералів з урахуванням їх вмісту, здатності до зростання, а також ступеня геометричної різниці структур. Для встановлення тенденції змінення міцності штучного каменю запропоновано коефіцієнт ступеню деструкції, який визначається за допомогою відношення величин критеріїв подібності продуктів гідратації та дегідратації.

3. Встановлені закономірності процесів гідратації та дегідратації мінералів та склоподібних аналогів систем: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$; CaO-SiO_2 ; $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; CaO-MgO-SiO_2 ; $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ у присутності сполук лужних металів і показано, що оптимальні умови для синтезу міцності жаростійкого штучного каменю створюються при гідратації мінералів CA ; CA_2 ; β -, γ - C_2S та склоподібних аналогів CS ; C_2MS_2 - CMS_2 ; C_3AS_3 - CAS_2 в присутності Na_2SiO_3 внаслідок формування у складі новоутворень гелевидної фази, яка армована кристалохімічно подібними сполуками, що здатні до топотаксичної перекристалізації у безводні епітаксіально зрощені речовини.

4. Показано, що процеси гідратації в'яжучих систем, що досліджуються, у присутності лужного компонента супроводжуються формуванням гелевидної фази, яка знижує розвиток деструктивних напружень завдяки перекристалізації термодинамічно нестійких речовин. При цьому, у повільно закристалізованих лужних системах з часом спостерігається формування фаз, що епітаксіально зрощуються.

в тому числі низькорозчинних цеолітоподібних фаз, які вміщують луги, та лужноземельних силікатних сполук, здатних до топотаксичної перекристалізації у безводні фази.

5. Встановлено, що зміцнення структури каменю при дегідратації досліджених композицій досягається за рахунок реалізації топотаксичного механізму перекристалізації гідратних фаз (гідросилікатів магнію, гідрогранатів, цеолітоподібних гідроалюмосилікатів) у безводні сполуки без розвитку значних деструктивних напружень у структурі матеріалу, при цьому відзначається збільшення критерію подібності новоутворень та зниження коефіцієнта деструкції за рахунок підвищення симетрії новоутворень, що кристалізуються, а отже, збільшення ступеню подібності параметрів кристалів, що зростаються.

6. Виявлені особливості протікання процесів дегідратації в'язучих систем, що досліджуються, які обумовлені присутністю фаз, що вміщують луги. Зокрема, відмічена інтенсифікація повторної рекристалізації алюмінатів кальцію, стабілізація поліморфних перетворень силікатів кальцію, зростання ступеню кристалічності хімічної подібності продуктів гідратації та дегідратації, а також прискорення процесів спікання з утворенням щільного керамічного черепка.

7. З використанням розроблених теоретичних уявлень про фізико-хімічні процеси гідратації та дегідратації лужних в'язучих систем, сформульовані основні принципи композиційної побудови жаростійких матеріалів, які дозволяють, завдяки регулюванню фазового складу продуктів гідратації та дегідратації, здійснювати направлений синтез штучного каменю з заданими термомеханічними характеристиками:

- формування високоміцної структури жаростійкого каменю при підвищених температурах досягається за рахунок направленного синтезу в складі продуктів гідратації сполук, які здібні до топотаксичної перекристалізації у безводні кристалохімічно подібні речовини;

- підвищення довговічності жаростійкого каменю пов'язане з регулюванням його термостійкості за рахунок створення фрагментарної структури композиту, яка вміщує жорсткі цеолітоподібні каркасні новоутворення;

- поліпшення експлуатаційних характеристик лужних матеріалів, у тому числі підвищення їх жаро-корозійної стійкості, досягається внаслідок синтезу у складі продуктів випалу новоутворень, які не тільки кристалохімічно подібні до продуктів дегідратації, але й

стійкі до дії агресивних середовищ:

- стійкість каменя проти дії механічної ерозії при температурах експлуатації до 1473 К може бути підвищена за рахунок введення до складу жаростійкого в'язучого абразивних домішок, які при взаємодії з компонентами в'язучого утворюють обмежену кількість високотемпературних алюмосилікатних розплавів, що за своїм складом та побудовою наближаються до продуктів дегідратації;

- сталість об'єму жаростійких композитів забезпечується як за рахунок формування у складі продуктів гідратації фаз, що здатні до топотансичної перекристалізації у безводні речовини зі збереженням первинної структури, так і завдяки утворенню у складі продуктів випалу термодинамічно стабільних сполук, які не приймають участі у високотемпературних окислювально-відновних процесах.

8. Запропоновано новий методологічний підхід до проектування складів жаростійких композитів, який передбачає отримання штучного каменя з максимальним ступенем кристалохімічної подібності новоутворень на різних етапах формування його мікроструктури (гідратація - дегідратація).

Суть методу полягає у використанні поетапної оптимізації складу жаростійкого бетону з використанням експериментально-статистичного моделювання у напрямку отримання структури, міцність якої незначно зменшується при дії температурного фактору.

9. Встановлені закономірності синтезу штучного каменя у системі $R_2O-RO-R_2O_3-SiO_2-H_2O$, а також запропоновані принципи композиційної побудови жаростійких матеріалів з заданими властивостями, були покладені в основу розробки широкої гами композиційних матеріалів спеціального призначення, зокрема, жаростійких та жаро-корозійностійких цементів і бетонів класу І 12, які стійкі до впливу газів CO , CO_2 , SO_2 , розбавлених розчинів неорганічних кислот, а також розплавів кольорових металів; термо- та зносостійких композицій для футеровки різних зон обертових печей; теплоізоляційних сумішей, що случуються, та вогнезахисних покриттів; резистивних композитів, включаючи плівкові нагрівальні елементи з температурою експлуатації $T=353-1073$ К. Новизна запропонованих технічних рішень захищена 25 авторськими свідоцтвами на винаходи.

10. Розроблені технологічні основи отримання широкої гами жаростійких композиційних матеріалів, виробництво яких може бути здійснено з використанням традиційно прийнятої технології зі стандартним обладнанням підприємств збірного залізобетону. Використання даної технології виробництва жаростійких бетонів направ-

лено на вирішення екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією техногенних продуктів, і дозволяє відмовитися від використання традиційних високоенергоємних технологій отримання жаростійких виробів.

11. На основі жаростійкого лужного бетону виконана захисна ізоляція подових труб методичних печей; склади жаро-корозійно-стійких бетонів, що розроблені, застосовані при виготовленні жаростійких плит, які призначені для обмуровки котла ТЕЦ, а також для футеровки печі спікання при отриманні глинозема із нефелінової сировини. Теплоізоляційні жаростійкі суміші використані при футеровці магнітодинамічного обладнання для подачі розплавів алюмінію.

12. Результати наведених досліджень використані при укладенні ліцензійної угоди з Ватутінським комбінатом вогнетривких виробів на спільне виробництво лужних жаростійких бетонів і знайшли відображення у проектній документації на спорудження лінії по виробництву таких матеріалів.

13. Результати випробувань впроваджені у народне господарство на підприємствах хімічної та металургійної промисловості. Економічна ефективність застосування матеріалів, що запропоновані, полягає у використанні недефіцитної сировини, зменшенні трудоемкості виробництва у 3-5 разів за рахунок впровадження неформованих матеріалів та підвищення їх довговічності, зниженні собівартості продукції на 20-35%, підвищенні строку служби, а також у зростанні міжремонтного періоду в 2-3 рази при експлуатації теплових агрегатів.

Результати дисертації опубліковані у 120 роботах, із них головні:

1. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Долговечность шлакощелочного бетона. / Киев, Будівельник, 1993.- 224 с.
2. Pushkaryova E.K. Heat-resistant alkaline binders. Pros. of the first intern. confer. "Alkaline cements and concretes", Kiev, Ukraine, 1994.- v.1 - p.245-256.
3. Pushkaryova E.K. Chemistry of hydration and dehydration of alkaline binding systems and properties of their products. Pros. of the first intern. confer. "Alkaline cements and concretes", Kiev, Ukraine.- v.1 - 1994 - p.409-485.
4. Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В., Пушкарева Е.К. Жаростойкие

бетоны на шлакощелочном вяжущем. // Труды II научно-технической конференции по строительным материалам, БНР, София, 1982. - т.10-С.258-264.

5. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Исследование влияния дегидратированной серпентинитовой добавки на процессы структурообразования в искусственном камне на основе шлакощелочного цемента // ЖПХ, N 9. - 1992. - С. 1940 - 1946.

6. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Гелевера А.Г. Об интенсификации процессов структурообразования низкоосновных цементов // ЖПХ, N6. - 1984. - С.1305 - 1309.

7. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Чиркова В.В., Кочевых М.А. Исследование процессов гидратации алюминатов кальция в присутствии соединений щелочных металлов. // Известия Вузов "Химия и химическая технология", т.27, вып.10. - 1984. - С. 1204 - 1208.

8. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Чиркова В.В. Процессы гидратации силикатов кальция в присутствии соединений щелочных металлов. // Известия Вузов. Химия и химическая технология, вып.2. - т.28. - 1985. - С. 70-74.

9. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Процессы гидратации стеклоподобных аналогов системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ в присутствии соединений щелочных металлов // Известия Вузов. Химия и химическая технология, вып.9- т.30. - 1987. - С. 92-96.

10. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Процессы гидратации стеклоподобных аналогов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в присутствии соединений щелочных металлов // ЖПХ, N 4. - 1989. - С. 796-804.

11. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Маляренко В.В., Петропавловский О.Н. Гидратация и дегидратация шлакощелочных материалов на основе марганецсодержащих шлаков // Цемент, N 10. - 1989. - С.10-12.

12. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Кристаллохимические аспекты формирования высокопрочной структуры жаростойких материалов на основе щелочно-щелочноземельных вяжущих систем. // Сб. Новые строительные материалы, Варна, БНР. - 1989.

13. Пушкарева Е.К., Бродко О.А. Физико-химические основы синтеза жаропрочностойких шлакощелочных материалов. // Цемент N 11, 1990. - С. 16-18.

14. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Бродко О.А. Кислотостойкие шлакощелочные вяжущие гидратационного твердения // Цемент, N 11-12, 1991. - С.16 - 23.

15. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Осина И.Ю., Ляшенко И.Г. Щелочные вяжущие и бетоны с регулируемым термомеханическим харак-

теристиками // Цемент, №4, 1993.- С. 33 - 37.

16. А.с. СССР N 998410. Огнеупорное вяжущее / Пушкарева Е.К., Глуховский В.Д., Чиркова В.В., Кривенко П.В.- БИ N 7.- 1983.

17. А.с. СССР N 1017693. Сырьевая смесь для изготовления жаростойких изделий / Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Гольдберг Л.С., Яковлев В.С.- БИ N18. - 1983.

18. А.с. СССР N 1043123. Жаростойкое вяжущее / Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В., Пушкарева Е.К., Манн В.В., Азимов А. - БИ N 36.- 1983.

19. А.с. СССР N 1278333. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционных изделий / Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Пушкарева Е.К.- БИ N 47.- 1986.

20. А.с. СССР N 1474120. Жаростойкое вяжущее / Глуховский В.Д., Пушкарева Е.К., Петропавловский О.Н., Кривенко П.В., Чинчаладзе Р.А.- БИ N15.- 1989.

21. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Закономерности формирования жаростойкого искусственного камня на основе щелочно - щелочноземельных вяжущих систем / Тезисы докладов 15 конференции силикатной промышленности и науки о силикатах, "Силиконф", Будапешт, ВНР, 1989.- С.11-14.

22. Пушкарева Е.К. Роль кристаллохимического фактора в синтезе прочности "щелочно-щелочноземельного камня. / Сб. "Щлакощелочные цементы, бетоны и конструкции", К.- 1984. - С. 21 - 23.

23. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Физико-химические основы создания жаростойких шлакощелочных вяжущих. / Сб. "Щлакощелочные цементы, бетоны и конструкции", К.- 1984. - С.75-76.

24. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Бродко О.А. Коррозионностойкие композиционные материалы в системе : $Me_2O - MeO - Me_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ / Тезисы 6 национальной конференции по механике и технологии композиционных материалов, София, БНР.- 1991. - С.56-58.

25. Пушкарева Е.К., Осина И.Ю. Влияние цеолитсодержащих добавок на термомеханические свойства жаростойких шлакощелочных материалов / Тезисы докл. межведомственной научно-техн. конференции "Новые материалы и технологии в строительстве", Алчевск, 1992.- С. 178 - 179.

26. Пушкарева Е.К., Осина И.Ю. Физико-химические аспекты модифицирования структуры жаростойких композиционных материалов цеолитсодержащими добавками / Сб. "Прогрессивные строительные материалы и изделия на основе использования природного и техногенного сырья", Санкт-Петербург, 1992. - С. 3-14.

АННОТАЦИЯ

Пушкарёва Е.К. Жаростойкие материалы на основе щелочных вяжущих систем.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.05 - Строительные материалы и изделия, Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры, Харьков, 1995.

Защищается 120 научных работ, в числе которых 25 авторских свидетельства на изобретения. В работе представлены теоретические и экспериментальные исследования по изучению физико-химических основ синтеза жаростойкого камня на основе щелочных вяжущих систем, сформулированы основные принципы композиционного построения жаростойких материалов с заданными термомеханическими характеристиками. Осуществлено промышленное внедрение предложенных технических решений.

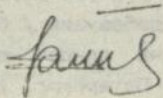
Ключові слова : жаростійкі матеріали, кристалохімічна подібність, жаро-корозійна стійкість.

ABSTRACT

E.K.Pushkaryova. Heat-resistant materials based on alkaline binding systems.

B.Sc. Research Work, Speciality N 05.23.05 "Building Materials and Products", Kharkov State Technical University of Construction and Architecture, Kharkov, 1995.

120 Scientific works including 25 patents are defended. The thesis includes theoretical and experimental researches on physical-chemical based of synthesis of heat-resistant stone based on alkaline binding systems. Main principles of composition structure of heat-resistant materials with given thermo-mechanical characteristics have been formulated. The industrial implementation of technical proposals has been accomplished.



Підп. до друку 12.02.85 . Формат 60×84^{1/16}.
Папір друк. № 3 . Спосіб друку офсетний. Умовн. друк. арк. 1,86 .
Умовн. фарбо-відб. 1,97 . Обл.-вид. арк. 2,0 .
Тираж 100 . Зам. № 5-908

Фірма «ВІПОЛ»
252151, Київ, вул. Волинська, 60.

117897

AB 32.086