

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

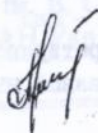
Проскурня Олена Михайлівна

**ОДЕРЖАННЯ ВОГНЕТРИВКОГО ЦЕМЕНТУ
НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТІВ, ПИРКОНАТІВ
КАЛЬЦІЮ ТА СТРОНЦІЮ**

**05.17.11 - хімія та технологія силікатних
та тугоплавких неметалічних матеріалів**

**Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

Харків - 1997



ДВ 36.977

Дисертацією є рукопис

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00761070 (L)

Робота виконана на кафедрі вів, скла та емалей Харківського університету

Науковий керівник:

кандидат технічних наук, доцент
Пітак Ярослав Миколайович

Науковий консультант:

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Шабанова Галина Миколаївна

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Бабушкін Володимир Іванович

кандидат технічних наук, доцент
Васютін Федор Андрійович

Провідна організація:

Концерн "Укрцемент"
Науково-дослідний український
інститут цементів "УКРЦЕМЕНТ",
м.Харків, Міністерство промис-
ловості України

Захист дисертації відбудеться "06" березня 1997 р.
о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
Д 02.09.10 у Харківському державному політехнічному
університеті (310002, м.Харків, МСП, вул. Фрунзе, 21).
З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Харківського
державного політехнічного університету

Автореферат розісланий "31" січня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Гринь Г.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Інтенсифікація технологічних процесів металургічної, хімічної, енергетичної та інших галузей промисловості України зв'язана з необхідністю використання високих робочих температур, для яких посилюється агресивними середовищами.

У зв'язку з цим стабільність та довговічність футеровок є одним з основних факторів успішної експлуатації високотемпературних установок (плавильні печі, реактори для піролізу нафти, бензину та інші).

Для реалізації заданого напрямку найважливішим моментом є заміна штучних вогнетривів, які виготовлені за традиційною технологією на монолітну безшовну футеровку, що дозволить підвищити її стійкість у 2 рази та понизити у 2+3 рази енерго- та трудовитрати на виготовлення футеровочних покриттів, та поточний ремонт.

Таким чином, проблема розширення асортименту високовогнетривких в'язучих матеріалів та бетонів на їх основі, які мають високу вогнетривкість, міцність та незначні об'ємні змінювання в процесі експлуатації, уявляється своєчасною та актуальною.

Робота проводилась за завданням ДКНТ відповідно Постанові № 12 від 04.05.92 р. (науково-технічна програма - "07. Нові речовини та матеріали").

Мета роботи. Вивчення субсолідусної будови системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, виявлення областей складів з високою вогнетривкістю і в'язучими властивостями і розробка на їх основі технології одержання цементів спеціального призначення.

У зв'язку з цим були поставлені такі задачі:

- вивчити імовірність протікання реакцій типу $\text{AB} + \text{AC} + \text{BC} = \text{D} + \text{E}$ і $\text{AB} + \text{CD} = \text{AD} + \text{BC}$ в чотирьохкомпонентній системі $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

- виконати повну розбивку на елементарні тетраедри системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ та визначити геометро-топологічні характеристики індивідуальних сполук системи;

- визначити в системі $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ області вогнетривких складів, які придатні для виготовлення в'язучих матеріалів;

- дослідити в'язучі властивості композицій у псевдоперерізі системи $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{SrZrO}_3 - \text{ZrO}_2$ з метою одержання ефективних вогнетривких цементів на їх

ДНБ ім. В. Стефаника
АН України

основі;

- дослідити процеси фазоутворення при синтезі цементу в псевдоперерізі $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{SrZrO}_3$ з метою оптимізації технологічних параметрів його одержання;

- вивчити процеси гідратації та структуроутворення цементу;

- розробити бетон на основі вогнетривкого цементу, визначити його фізико-механічні та технічні властивості;

- видати практичні рекомендації по використанню розроблених складів цементів в футеровках теплових агрегатів.

Наукова новизна роботи. Вперше призведена повна розбивка чотирьохкомпонентної системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ на елементарні тетраедри з урахуванням 17 бінарних та двох потрійних сполук, в тому числі фаз CaZr_4O_9 , $\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$, $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$, Sr_2ZrO_4 , які нещодавно відкриті і тому в ранніх роботах інших авторів не ураховувались. Всього в системі встановлено 27 елементарних тетраедрів, розраховані їх об'єми, побудован граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів, який має 33 ребра. Проведена оцінка геометро-топологічних характеристик фаз даної системи.

Проведені термодинамічні розрахунки та їх експериментальне підтвердження дозволили провести розбивку перерізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{SrZrO}_3$ на два елементарних псевдотрикутника $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrZrO}_3 - \text{SrAl}_2\text{O}_4$ і $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrZrO}_3 - \text{CaZrO}_3$.

Вивчено кінетику і особливості фазоутворення в композиціях по псевдоперерізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{SrZrO}_3$ системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$; дано термодинамічні та кінетичні оцінки реакцій фазоутворення, які протікають у сировинних сумішах, до складу яких належать глинозем, вуглекислий кальцій і стронцій, оксид цирконію.

Виявлені особливості та послідовність утворення гідратних сполук в системі $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

Практична цінність роботи. На основі дослідження субсолідусної будови, а також з використанням математичних методів оцінки характеристик евтектик та побудови поверхнь ліквідуса в системі $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ встановлені області складів, які придатні для одержання вогнетривких матеріалів.

Розроблені склади цементів на основі алімінатів та цирконатів кальцію і стронцію, які мають вогнетривкість більш ніж 2300 К, міцність > 60 МПа.

Встановлено, що розроблений вогнетривкий цемент за своїми

властивостями значно перевищує вогнетривкі цементи, які застосовуються промисловістю у теперішній час.

На основі нового розробленого цементу та цирконату стронцію завданого фракційного складу отримано вогнетривкий бетон, який має високу механічну міцність, термостійкість, незначну ступінь розміцнення при високих температурах.

Випущено експериментальну партію комплектуючих виробів до криптолових печей на основі розробленого високовогнетривкого цементу та проведені іспити у ВАТ "УкрНДІВ" (м.Харків).

На захист виносяться наступні положення:

1. Повна розбивка чотирьохкомпонентної системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ на елементарні тетраедри з урахуванням нових бінарних сполук.

2. Результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів фазоутворення вогнетривкого цементу на основі алімінатів і цирконатів кальцію та стронцію.

3. Результати теоретичних та експериментальних досліджень структуроутворення цементного каменю.

4. Результати експериментальних досліджень вогнетривких цементів та бетонів на їх основі.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на Міжнародній науково-технічній конференції "Розвиток технічної хімії в Україні" (м.Харків, 1993 р.); на Всеросійській нараді "Наука і технологія силікатних матеріалів в сучасних умовах ринкової економіки" (м.Москва, 1995 р.); на Міжнародній конференції "Наукові читання" (м.Белгород, 1993 р.); на Міжнародній конференції "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м.Харків, 1996 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 9 робіт.

Обсяг дисертації. Дисертація викладена на 173 сторінках машинописного тексту, містить 105 найменувань праць вітчизняних та закордонних авторів. Додаток викладено на 17 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ. Обґрунтовано актуальність, а також наукову і практичну важливість питань, які складають предмет вивчення дисертаційної роботи та сформульовано мету досліджень.

Аналітичний огляд. Розглянуто літературні джерела, які при-

свячені огляду сучасних досліджень у напрямку розробки нових видів спеціальних цементів, які задовольняють основним вимогам до вогнетривких матеріалів при експлуатації, а також стійкістю до агресивного середовища, наведено основні властивості цементів і бетонів на їх основі для виготовлення вогнетривких матеріалів, які можуть бути використані для футеровки високотемпературних частин теплонапружених систем.

Аналіз стану питання в області вогнетривких матеріалів показав актуальність завдань, що скеровані на розробку нових видів спеціальних цементів з комплексом заданих властивостей, які задовольняють основним вимогам до вогнетривких матеріалів з метою забезпечення ефективності та надійності в експлуатації при підвищених температурах, що і визначило вибір напрямку досліджень даної роботи.

Характеристика сировини і методи досліджень. Сировинними матеріалами для одержання CSgAZ-цементу *) було використано карбонат кальцію (ДОСТ І530-86), оксид алюмінію безводний марки "х.ч." (ТУ 6-09-426-85), диоксид цирконію марки "х.ч." (ДМУУ 05-190-89), карбонат стронцію марки "о.с.ч." (ТУ 6-09-4744-89), крейда Білгородського родовища (ДОСТ І498-94), баделеїт Вільногорського родовища (порошок марки ПБ-2), технічний глинозем марки Г00 (ДОСТ 6912-94).

Для синтезу продуктів заданого фазового складу було проведено послідовне подрібнення, формування та випал сировинної суміші. Контроль за повнотою синтезу сполук було здійснено хімічним методом по відсутності вільного оксиду кальцію та стронцію.

Тонина помелу цементу контролювалась методом воздухопроникнення та ситовим аналізом (ДОСТ ЗІ02-76). При дослідженні фазового складу, мікро- і макроструктури клінкеру, а також цементного каменю в роботі було використано методи інфрачервоної спектроскопії, диференційно-термічний, рентгенофазовий, петрографічний та хімічний аналізи. Аналіз було виконано на приладах: спектрограф І4-І0, дериватограф системи Паулік-Паулік-Ердей (МОН, Угорщина), Дрон ЗМ ("Буревістник", Росія), мікроскоп МІН-8 (ЛОМО, Росія).

*) CSgAZ-цемент - цемент, який отриман на підставі алюмініатів, цирконатів кальцію і стронцію.

Фізико-механичні випробування цементу було проведено за методикою М.І.Стрелкова (ДОСТ 4071-86).

Оптимальні склади цементу визначались згідно ДОСТів:

- нормальна густина, строки затужавіння і границя міцності при стиску - ДОСТ 4071-94; ЗІО.4-96;

- лінійна усадка - ДОСТ 5462-91;

- вогнетривкість визначалась методом падіння піроскопа - ДОСТ 4069-89;

- термостійкість - ДОСТ 24770-81;

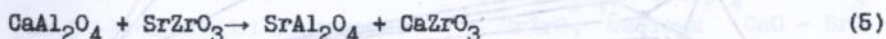
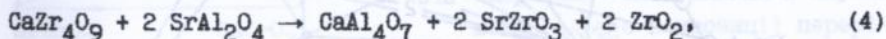
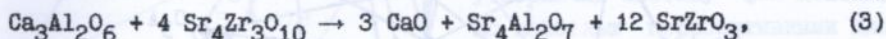
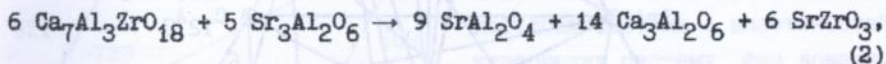
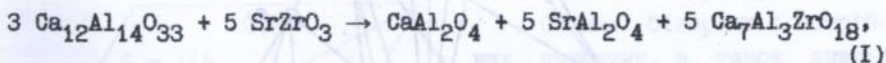
- зменшення коефіцієнту термічного лінійного розширення визначали за допомогою дилатометру ДКВ-57 (ДІС, Росія).

Контрольні вимірювання температури проводили за допомогою оптичного пірометра "Опір-56" (похибка вимірів складала ± 25 °С).

Математичну обробку даних проводили із застосуванням симплекс-решітчастого планування експерименту за допомогою OEQM IBM-386.

Дослідження системи CaO - SrO - Al₂O₃ - ZrO₂. Для одержання вогнетривких цементів на основі алмінатів і цирконатів кальцію та стронцію, які поєднують високу міцність, стабільність і довговічність експлуатаційних характеристик у процесі роботи, має інтерес чотирьохкомпонентна система CaO - SrO - Al₂O₃ - ZrO₂.

При аналізі цієї системи було враховано 17 бінарних та 2 потрійні сполуки. В означеній системі можливо протікання наступних реакцій:



Розрахунки змінювання вільної енергії Гібса для цих реакцій виконані в інтервалі температур 300+2000 К і на їх основі одержані рівняння залежності змінювання вільної енергії Гібса від температури:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^O(1) &= 13124,37 - 1363,98 \cdot T \text{ (кДж/моль)}, \\ \Delta G_T^O(2) &= 42,72 - 186,60 \cdot T \text{ (кДж/моль)}, \\ \Delta G_T^O(3) &= -16578,26 - 89,24 \cdot T \text{ (кДж/моль)}, \\ \Delta G_T^O(4) &= -2538,14 - 50,75 \cdot T \text{ (кДж/моль)}, \\ \Delta G_T^O(5) &= 30919,76 - 24,64 \cdot T \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

На підставі вищесказаного, встановлено співіснування фаз: CaAl_2O_4 - SrAl_2O_4 - $\text{Ca}_7\text{Al}_3\text{ZrO}_{18}$; SrAl_2O_4 - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ - SrZrO_3 ; CaO - $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ - SrZrO_3 ; CaAl_4O_7 - SrZrO_3 - ZrO_2 и CaAl_2O_4 - SrZrO_3 . Одержані дані дозволяють вперше провести повний поділ системи на елементарні тетраедри і дати геометро-топологічні характеристики її фаз.

Встановлено, що чотирьохкомпонентна система розподіляється на 27 елементарних тетраедрів, які дуже відрізняються по геометричним параметрам. Розміщення їх в концентраційному тетраедрі наведено на рис.1.

Максимальний об'єм (164,5 %) має тетраедр $\text{CaO} - \text{SrZrO}_3$ -

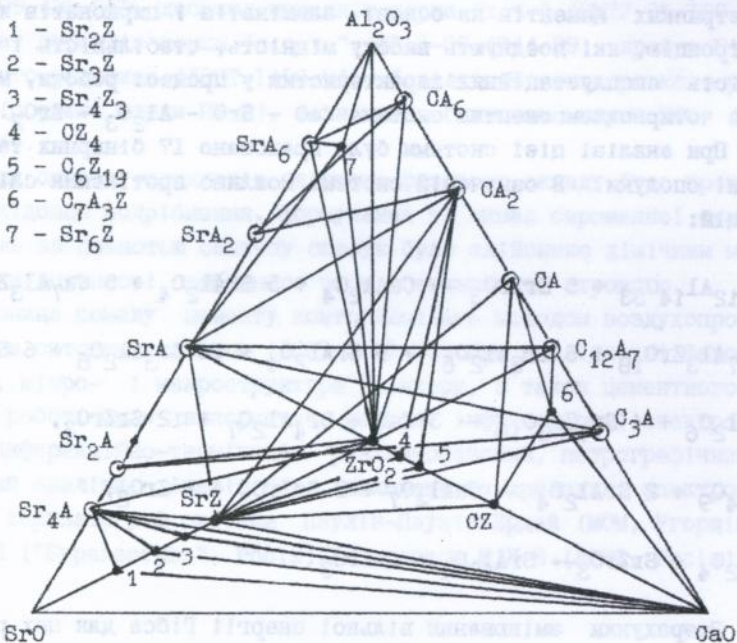


Рис.1 - Рівновага фаз системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$
(C - CaO ; A - Al_2O_3 ; Z - ZrO_2 ; Sr - SrO)

$Sr_4Al_2O_7$ - $Ca_3Al_2O_6$, а мінімальний (2, I^{0/00}) - тетраедр $CaAl_{12}O_{19}$ - $SrAl_4O_7$ - $SrAl_{12}O_{19}$ - $Sr_2Al_{12}ZrO_{22}$; відношення максимального об'єму до мінімального становить 80. Асиметричність трикутних перерізів у системі CaO - SrO - Al_2O_3 - ZrO_2 оцінювалась по відношенню максимального по довжині ребра до мінімального. Для перерізу $CaAl_2O_4$ - $SrZrO_3$ - $CaZrO_3$ ця величина дорівнює 1,785; а для $CaAl_2O_4$ - $SrZrO_3$ - $SrAl_2O_4$ - 1,614.

Побудован граф взаємозв'язків елементарних тетраедрів і розраховано геометрично-топологічні параметри окремих сполук системи (рис.2)

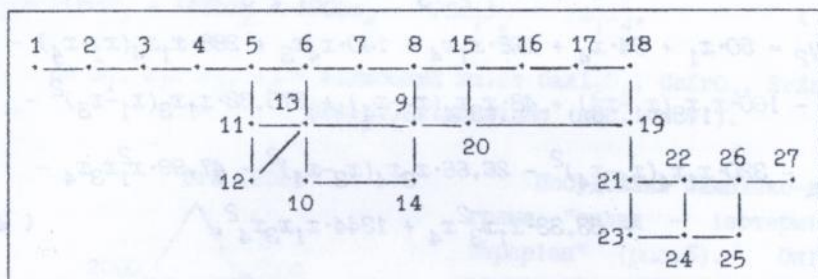


Рис.2 - Граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів

Як видно з рис.2, граф має

33 ребра, висячих точок - 2, зі ступінню вершин 2 - 13 точок, зі ступінню вершин 3 - 10 точок, вставних тетраедрів - 2.

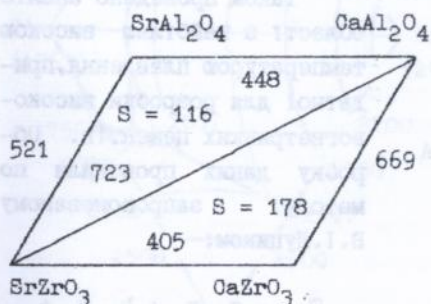


Рис.3 - Геометрична характеристика псевдоперерізу $CaAl_2O_4$ - $SrAl_2O_4$ - $CaZrO_3$ - $SrZrO_3$ системи CaO - SrO - Al_2O_3 - ZrO_2

Оцінка бінарних і потрійних евтектик, а також аналіз побудови системи і властивостей утворюючих систему фаз довели, що найбільш перспективними для одержання спеціальних в'язучих матеріалів є композиції перерізу $CaAl_2O_4$ - $SrAl_2O_4$ - $CaZrO_3$ - $SrZrO_3$ системи CaO - SrO - Al_2O_3 - ZrO_2 . Геометрична характеристика розглянутого псевдоперерізу наведена на рис.3.

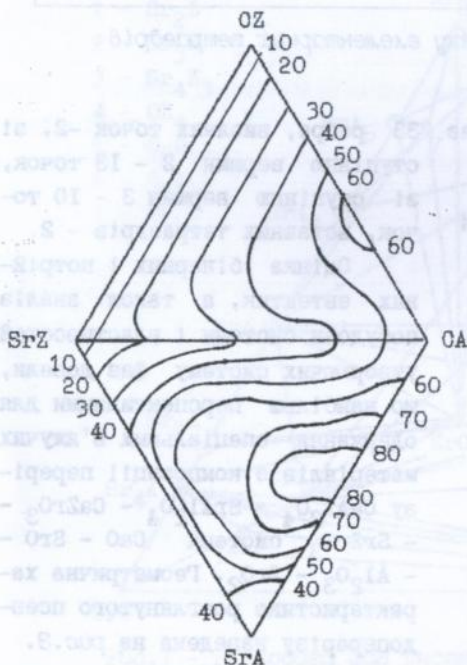
З метою прогнозування і по-

передньої оцінки механічної міцності затверділих складів перерізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{SrZrO}_3$ за допомогою симплекс-решітчастого методу планування було виведено рівняння регресії залежності міцності від складу і побудовано симплекс діаграму.

Рівняння регресії має вигляд:

$$y_1 = 50 \cdot x_1 + 46 \cdot x_2 + 40 \cdot x_3 - 50 \cdot x_1 x_2 + 148 \cdot x_1 x_2 (x_1 - x_2) - 58,66 \cdot x_2 x_3 (x_2 - x_3) - 26,66 \cdot x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + 106,66 \cdot x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 - 154,66 \cdot x_1 x_2^2 x_3 + 464 \cdot x_1 x_2 x_3^2, \quad \{ 1 \}$$

$$y_2 = 50 \cdot x_1 + 34 \cdot x_4 + 128 \cdot x_1 x_4 + 140 \cdot x_4 x_3 + 288 \cdot x_1 x_4 (x_1 - x_4) - 160 \cdot x_1 x_3 (x_1 - x_3) + 48 \cdot x_3 x_4 (x_3 - x_4) + 373,33 \cdot x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 - 320 \cdot x_1 x_4 (x_1 - x_4)^2 - 26,66 \cdot x_3 x_4 (x_3 - x_4)^2 - 47,99 \cdot x_1^2 x_3 x_4 - 53,33 \cdot x_1 x_3^2 x_4 + 1344 \cdot x_1 x_3 x_4^2, \quad \{ 2 \}$$



де x_1, x_2, x_3, x_4 - відносний вміст $\text{CaAl}_2\text{O}_4, \text{SrAl}_2\text{O}_4, \text{CaZrO}_3, \text{SrZrO}_3$ відповідно (мас. част.).

Також проведено аналіз області з найбільш високою температурою плавлення, придатної для розробки високовогнетривких цементів. Обробку даних проводили по методу, запропонованому В.І.Луциком:

$$T_{ij} = a_{ij} x_i + b_{ij} x_2 + c_{ij} x_3 + d_{ij} x_1 x_2 + f_{ij} x_1 x_3, \quad \{ 3 \}$$

Рис.4 - Діаграма "склад - міцність"

для псевдотрикутника $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{SrZrO}_3$ рівняння регресії:

$$T_1 = 1873x_1 + 1702x_2 + 1750x_3 + 21x_1x_2 + 5x_1x_3, \quad (4)$$

$$T_2 = 2600x_1 + 1702x_2 + 2135x_3 + 94x_1x_2 + 8x_1x_3, \quad (5)$$

$$T_3 = 2923x_1 + 1750x_2 + 2135x_3 + 90x_1x_2 + 41x_1x_3, \quad (6)$$

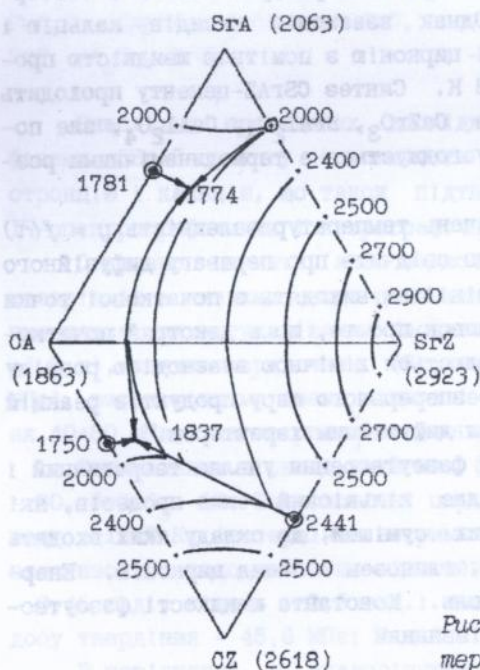
для псевдотрикутника $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrZrO}_3$ рівняння

$$T_1 = 1873x_1 + 1750x_4 + 1750x_3 + 64x_1x_4 + 5x_1x_3, \quad (7)$$

$$T_3 = 2923x_1 + 1750x_4 + 1900x_3 + 271x_1x_4 + 55x_1x_3, \quad (8)$$

$$T_4 = 2063x_1 + 1635x_2 + 1900x_4 + 23x_1x_2 + 2x_1x_4, \quad (9)$$

де x_1, x_2, x_3, x_4 - відносний вміст $\text{CaAl}_2\text{O}_4, \text{CaZrO}_3, \text{SrZrO}_3, \text{SrAl}_2\text{O}_4$ відповідно (мас. част.).



Побудована симплекс-діаграма "склад - ізотермічні перерізи" (рис.5). Оцінки температур плавлення та інші розрахунки було зроблено у першому наближенні (без урахування твердих розчинів).

З приведених симплекс-діаграм видно, що найбільшу міцність і високі температури плавлення мають склади, які вміщують (% мас.):

$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - 20+50; \text{SrZrO}_3 - 50+80; \text{SrAl}_2\text{O}_4 - 20+50.$

Рис.5 - Діаграма "склад - ізотермічні перерізи"

Одержання CSrAZ-цементу. Для одержання високовогнетривкого і високоміцного цементу, який має низьку ступінь розміщення при підвищених температурах, уявляє інтерес оптимальна область псев-

дорозрізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrZrO}_3 - \text{CaZrO}_3$ системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

Проведенню експериментальних робіт передували термодинамічні розрахунки, які дозволили встановити принципову можливість і переважну вірогідність протікання твердофазових реакцій при високих температурах (300-2000 К) у суміші, до складу якої належать вуглекислий кальцій і стронцій, глинозем, оксид цирконію. Виконаний термодинамічний аналіз показує, що спочатку утворюються алюмінат, цирконат стронцію, а потім – алюмінат і цирконат кальцію. Це можна пояснити більш високою активністю стронція.

Результати експериментальних досліджень синтезу CSrAZ -цементу в інтервалі 1173-1573 К показують, що синтез клінкеру вивчаемого цементу проходить поступово по загальним закономірностям утворення фаз CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , SrZrO_3 , CaZrO_3 та може бути одержан випадом сировинної суміші при температурах 1573 К з ізотермічною витримкою 3 години. Однак взаємодія оксидів кальцію і стронцію з оксидами алюмінію і цирконію з помітною швидкістю протікає вже при температурі 1173 К. Синтез CSrAZ -цементу проходить швидше, ніж синтез окремих фаз CaZrO_3 , SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , але повільніше синтезу SrZrO_3 , що узгоджується з термодинамічними розрахунками.

Показано, що для всіх значень температур залежність $y = f(\tau)$ являється лінійною (рис.6-7), що свідчить про перевагу дифузійного механізму взаємодії. Прямі лінії не виходять з початкової точки координат, що підтверджує висновок про те, що в декотрий початковий період швидкість обумовлюється хімічною взаємодією розділу фаз і тільки після створення безперервного шару продуктів реакцій швидкість процесу обумовлюється дифузійним характером.

Кінетична оцінка реакцій фазоутворення уявляє теоретичний і практичний інтерес, так як дає кількісний опис процесів, які проходять при випаді сировинних сумішей, до складу яких входять вуглекислий кальцій і стронцій, глинозем і оксид цирконію. Енергія активації складає 25 кДж/моль. Константа швидкості фазоутворення може бути представлена рівнянням

$$K = 12,8 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-25/RT), \quad \{ 10 \}$$

де R – універсальна газова постійна (8,314 Дж/моль·град);

T – температура, К.

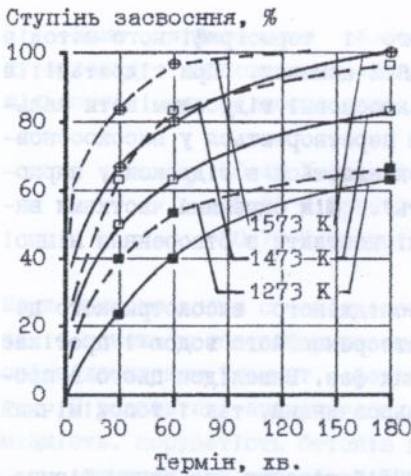


Рис.6 - Ступінь засвоєння CaO, SrO, Al₂O₃, ZrO₂



Рис.7 - Швидкість фазоутворення в системі CaO - SrO - Al₂O₃ - ZrO₂ для цементу (% мас.):

— 25 CA+25 SrA+25 CZ+25 SrZ
- - - 10 CA+30SrA+60SrZ

Внаслідок проведених досліджень встановлено, що основними фазами CSrAZ-цементу є алумінати кальцію і стронцію, цирконати стронцію і кальцію, що також підтверджується рентгенографічними, ІЧ-спектрографічними і петрографічними методами аналізу.

Одержано цементи, які відносять до гідравлічних в'язучих матеріалів з низьким водо-цементним відношенням (0,2+0,3), які виявилися швидкотужавіючими (початок - 0,45+0,80 г, кінець - 0,8+4,0 г), швидкотвердіючими (R_{CT} за одну добу твердіння - 20+50 МПа), високоміцними (межа міцності при стиску за 28 діб твердіння 40+80 МПа), вогнетривкими (вогнетривкість - більш 2300 К).

Оптимальним є склад, який має (% мас.): CaAl₂O₄ - 10, SrAl₂O₄ - 30, SrZrO₃ - 60. Технологічні параметри цементу: температура випалу - 1923 К; ізотермічна витримка - 3 години. Фізико-механічні властивості: водо-цементне відношення - 0,21; початок тужавіння - 0,46 год., кінець - 3,0 год.; межа міцності при стиску за одну добу твердіння - 45,6 МПа; 7 діб - 79,2 МПа, 28 діб - 86,4 МПа.

В порівнянні з аналогічними цементами, що використовуються на практиці (такими, як високоглиноземистим, ACZ, AZSr-цементами), вперше розроблений цемент переважає їх по фізико-механічним та технічним властивостям.

Продукти гідратації та механізм твердіння. За допомогою рен-

тенографічного, ІЧ-спектрографічного і термографічного методів були вивчені продукти гідратації C₃SrZ-цементу. При гідратації в початковий період утворюються низькоосновні гідроалюмінати кальцію і стронцію, які з деяким часом перетворюються у високоосновні, а також гелеподібна фаза, яка складається з гідроксиду цирконію і алюмінію, що з часом "старіють". Між окремими частками виникають коагуляційні і конденсаційні контакти з створенням міцної структури.

Встановлено, що гідратація дослідженого високотривкого цементу починається зразу ж після затворення його водою і протікає у відповідності з гідратацією окремих фаз. Внаслідок цього в процесі твердіння має місце як кризьрозчинний, так і топохімічний механізми.

В цілому склад гідратованого C₃SrAZ-цементу (по даним фізико-хімічного аналізу) є складним конгломератом гідратних сполук алюмінатів кальцію і стронцію різної основності, а також гідроксидів алюмінію і цирконію, їх поєднання забезпечує високу міцність затверділому цементному каменю.

Застосування C₃SrAZ-цементу для виготовлення бетонів. З метою одержання бетону високої міцності, щільності і однорідності, які забезпечують необхідну експлуатаційну надійність виробам, був здійснений підбір гранулометричного складу заповнювача. Оптимізація зернового складу виконана за допомогою статистичного симплекс-решітчастого методу планування експерименту. На підставі експериментальних даних виведено рівняння залежності міцності та поруватості від гранулометричного складу заповнювача:

$$y_{\sigma} = 51,2 \cdot x_1 + 63,5 \cdot x_2 + 67,2 \cdot x_3 + 60,0 \cdot x_1 x_2 + 49,6 \cdot x_1 x_3 + 17,4 \cdot x_2 x_3 + 106,5 \cdot x_1 x_2 x_3 \quad (II)$$

$$y_{\eta} = 24,3 \cdot x_1 + 21,0 \cdot x_2 + 20,8 \cdot x_3 + 3,8 \cdot x_1 x_2 + 15,64 \cdot x_1 x_3 + 1,04 \cdot x_2 x_3 + 27,24 \cdot x_1 x_2 x_3 \quad (I2)$$

де x_1 - фракція $(1,250 \pm 0,630) \times 10^{-3}$ м;

x_2 - фракція $(0,630 \pm 0,315) \times 10^{-3}$ м;

x_3 - фракція $(0,315 \pm 0,150) \times 10^{-3}$ м.

Нами оптимізовано область співвідношення суміжних фракцій тугоплавкого заповнювача. Для одержання бетону високої міцності, щільності і однорідності необхідно:

20+40 % фракції $(1,250 \pm 0,630) \times 10^{-3} \text{ м}$;

10+20 % фракції $(0,630 \pm 0,315) \times 10^{-3} \text{ м}$;

30+70 % фракції $(0,315 \pm 0,150) \times 10^{-3} \text{ м}$.

Нами вивчено вплив співвідношення в бетонах цементу і заповнювача, а також методів формування на міцність бетонів. Оптимальним співвідношенням "цемент - заповнювач" є співвідношення 1:3.

В результаті аналізу даних по дослідженню дії температури на міцність, поруватість бетонів встановлено:

- зниження міцності до 15 % (в інтервалі температур 373-1273 К) пояснюється цеолітним характером води в гідроалюмінатах і модифікаційними перетвореннями $\text{Zr}(\text{OH})_4$; одночасно при цих температурах спостерігається збільшення відкритої поруватості, яке пов'язано з дегідратацією гідроалюмінатів кальцію і стронцію;

- міцність бетонів зростає, а поруватість - зменшується після 1273 К, що викликано подальшим спіканням;

- характер поведіння бетонів істотно не залежить від виду заповнювача.

Як оптимальний тугоплавкий неметалевий заповнювач для високовогнетривкого бетону нами був обраний цирконат стронцію. Бетон з заповнювачем на основі цирконату стронцію характеризується високою механічною міцністю ($R_{\text{ст}} = 60 \pm 70 \text{ МПа}$), термостійкістю (1573 К - повітря - > 40 змін), має незначну ступінь втрати міцності при підвищених температурах (до 15 %); $\text{TKIP} = 3,6 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, вогнетривкість > 2300 К.

ВИСНОВКИ

1. Вперше здійснено повну розбивку чотирьохкомпонентної системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ з урахуванням 17 бінарних і 2-х потрійних сполук. Встановлено, що вказана система містить 23 сполуки і розбивається на 27 елементарних тетраедрів. Вперше побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи і розраховані геометро-топологічні характеристики окремих сполук дослідженої системи.

2. Вперше проведено термодинамічну та кінетичну оцінку про-

тікання твердофазних реакцій в перерізі системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Визначено енергію активації, котра дорівнює 25 кДж/моль, швидкість протікання реакцій фазоутворення в інтервалі температур 1173+1573 К, яка відповідає рівнянню $K = 12,8 \cdot 10^2 \exp(-25/RT)$. Встановлено, що основними фазами CSrAZ-цементу є алюмінати кальцію і стронцію, а також цирконати стронцію.

3. З метою прогнозування та попередньої оцінки фізико-механічних і технічних властивостей складів цементів на основі перерізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrZrO}_3 - \text{CaZrO}_3$ - за допомогою симплекс-решітчастого метода планування - були виведені рівняння регресії для залежності "склад - властивість" та побудовані симплекс-діаграми "склад - міцність" і "склад - ізотермічні перерізи".

4. Розроблені фізико-хімічні основи одержання високовогнетривкого CSrAZ-цементу з сировинних матеріалів - глинозема, вуглекислих кальцію і стронцію, діоксиду цирконію. Оцей вогнетривкий цемент належить до гідравлічних в'язучих матеріалів, має низьке В/Ц відношення (0,21), є швидкоотжувальним (початок - 0,46; кінець - 3,08 год), швидкоотвердіним ($R_{\text{СТ}}$ за одну добу твердіння - 45,6 МПа), високоміцним ($R_{\text{СТ}}$ при 28 діб - 86,4 МПа), високовогнетривким (> 2300 К). Отриманий цемент по основним фізико-механічним і технічним властивостям перевершує глиноземистий, алюмоцирконокальцієвий, алюмоцирконостронцієвий цементи в 1,5 рази.

5. Були розглянуті фізико-хімічні аспекти твердіння CSrAZ-цементу. Встановлено, що продуктами гідратації синтезованого цементу є складний конгломерат гідратних сполук алюмінієвих кальцію і стронцію різної основності, а також гелевидних гідроксидів цирконію та алюмінію в колоїдному і кристалічному стані. Таке поєднання забезпечує високу міцність затверділому цементному каменю.

6. На основі розробленого високовогнетривкого і високоміцного цементу та тугоплавкого неметалевого заповнювача (SrZrO_3 або CaZrO_3) вперше був одержан бетон, який має високу механічну міцність ($R_{\text{СТ}} = 60+70$ МПа), термостійкість (1573 К - повітря - > 40 змін), незначну втрату міцності при підвищених температурах (до 15 %), $\text{ТКЛР} = 3,6 \times 10^{-6}$ град⁻¹, вогнетривкістю > 2300 К.

7. Виготовлено експериментальну партію комплектуючих виробів для криптолових печей на основі отриманого високовогнетривкого і високоміцного цементу, і проведені їх іспити з позитивним результатом в ВАТ "УкрНДІВ".

Основні матеріали дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Тараненкова В.В., Зеленцов С.З., Семенченко Е.А. Огнеупорные цементы на основе алюминатов, силикатов и цирконатов кальция // Научные и технологические исследования по производству и применению огнеупоров. Тематический отраслевой сборник ПО "УкрНИИО", Харьков, 1993, С.156-160.
2. Питак Я.Н., Проскурня Е.М., Шабанова Г.Н., Кравченко И.Г. Специальные цементы на основе сечения $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrZrO}_3$ // В сб. "Научные и практические результаты в технологии и службе огнеупоров". Тематический отраслевой сборник ОАО "УкрНИИО", Харьков, 1996, С.181-183.
3. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Нагорный А.О., Семенченко Е.А., Проскурня Е.М. Рециркуляция вторичных ресурсов в технологии огнеупорных вяжущих материалов // В сб. "Научные и практические результаты в технологии и службе огнеупоров". Тематический отраслевой сборник ОАО "УкрНИИО", Харьков, 1996, С.184-188.
4. Питак Я.Н., Скрылева М.В., Проскурня Е.М., Гуренко И.В. Жаростойкие цементы системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ // В кн.: "Ресурсосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций", Белгород, 1993, Ч.1, С.81-82.
5. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Нагорный А.О., Проскурня Е.М. Огнеупорные цементы на основе алюминатов и фосфатов кальция // В кн.: "Ресурсо- и энергосберегающие сберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций", Белгород, 1995, Ч.1, С.143-144.
6. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Тараненкова В.В. Физико-химические основы получения огнеупорных цемента на основе композиций системы $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ // Тезисы Всероссийского совещания "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики", М.: 1995, С.27-28.
7. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Романовский А.Г. Основы получения высокоогнеупорных материалов в области $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{SrZrO}_3$ системы $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ // Тезиси доповідей Міжнародної науково-технічної конференції "Розвиток технічної хімії в Україні", Харків, 1995, С.32.
8. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Ткачева З.И. Взаимные сопряженные реакции в системе $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

// Тезисы Международной научно-технической конференции "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье", Харьков, 1996, С.151.

9. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Семенченко Е.А. Геометрическая характеристика элементов системы $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ // Там же, С.152.

Особистий внесок автора. Автором проведена розбивка елементарних тетраедрів системи $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, побудован топологічний граф взаємозв'язку фаз і розраховані їх геометро-топологічні характеристики (8,9). Автором розроблені склади вогнетривких цементів на основі композицій, які входять в перелік $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{SrZrO}_3$ системи (1,2,3,4,7), досліджені фізико-механічні і технічні властивості (5,6), вивчені процеси твердіння та продукти гідратації вогнетривких цементів (2,6).

Proskurnya E.M. Obtaining the refractory cement on the base of calcium and strontium aluminates and zirconates

The thesis for a candidate's degree of technical science is submitted; speciality 05.17.01 - technology of of silicate and hard-melting nonmetallic materials, Kharkov Goverment Polytechnical University, Kharkov, 1997.

The thesis contain investigation of $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ system.

On the base of calcium and strontium aluminates and zirconates the refractory cement was obtained.

Проскурня Е.М. Получение огнеупорного цемента на основе алюминатов, цирконатов кальция и стронция.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 - технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, Харьковский государственный политехнический университет, Харьков, 1997.

Защищается диссертационная работа, посвященная исследованиям четырехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ и получению на ее основе высокоогнеупорного цемента.

Ключові слова:

Система, елементарні тетраедри, сполуки, фазоутворення, гідратація, вогнетривкий цемент, бетон, заповнювач.

Підп. до друку 28.01.97 р. Формат 60x84/16. Папір друк.
Ум. друк. арк. 1,0 Тираж 100 екземплярів.
Надруковано на ризографі.

ТОВ "Лібра", 310002, м. Харків,
вул. Чернишевського, 41, тел/факс 43-06-96.

442244

11. Влияние температуры на...

исследования в области физики, химии, биологии, географии, антропологии. Москва, 1960, с. 101.

В. Певин Р.И., Вильямс Г.М., Циркович Е.М., Смирнов Е.А. Температурная зависимость скорости реакции $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ // Докл. АН, с. 102.

Образование в процессе... исследования в области физики, химии, биологии, географии, антропологии. Москва, 1960, с. 101.

Продукты в процессе... исследования в области физики, химии, биологии, географии, антропологии. Москва, 1960, с. 101.

The results of the... investigations in the field of physics, chemistry, biology, geography, and anthropology. Moscow, 1960, p. 101.

On the... investigations in the field of physics, chemistry, biology, geography, and anthropology. Moscow, 1960, p. 101.

On the... investigations in the field of physics, chemistry, biology, geography, and anthropology. Moscow, 1960, p. 101.

Продукты в процессе... исследования в области физики, химии, биологии, географии, антропологии. Москва, 1960, с. 101.

On the... investigations in the field of physics, chemistry, biology, geography, and anthropology. Moscow, 1960, p. 101.

On the... investigations in the field of physics, chemistry, biology, geography, and anthropology. Moscow, 1960, p. 101.

On the... investigations in the field of physics, chemistry, biology, geography, and anthropology. Moscow, 1960, p. 101.

On the... investigations in the field of physics, chemistry, biology, geography, and anthropology. Moscow, 1960, p. 101.

On the... investigations in the field of physics, chemistry, biology, geography, and anthropology. Moscow, 1960, p. 101.