

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

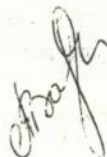
На правах рукопису

Тараненкова Вікторія Віталіївна

ЖАРОСТІЙКІ ЦЕМЕНТИ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ
 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$

05.17.11 - хімія та технологія силікатних
та тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук



Харків - 1997

367.6
Дисертацією є рукопис

ЛННБ України ім.В.Стефаника

Робота виконана на кафедрі техно. вив. скла та емалів Харківського державного політехнічного університету



00753830 (Q)

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,
Криворучко Павло Петрович

Провідна організація: Харківська Державна Академія
міського господарства,
м.Харків, Міністерство освіти
України

Захист дисертації відбудеться "22" травня 1997 р.
о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
Д 02.09.10 у Харківському державному політехнічному
університеті (310002, м.Харків-2, МСП, вул. Фрунзе, 21).
З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Харківського
державного політехнічного університету

Автореферат розісланий "5" квітня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Гринь Г.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Зростаючі вимоги до якості та експлуатаційних характеристик в'язучих матеріалів, які використовуються для виготовлення жаростійких бетонів та неформованих матеріалів, викликають необхідність створення нових складів жаростійких цементів, спроможних забезпечити надійну і довготривалу роботу високотемпературних агрегатів.

В теперішній час для одержання жаростійких бетонів застосовуються дефіцитні в'язучі, а жаростійкі бетони, які отримані з дешевих матеріалів, обмежуються порівняно невисокими температурами служби. У зв'язку з викладеним, проблема створення високоякісних жаростійких цирконійвміщуючих цементів, вирішення якої одночасно дозволить поширити використання сировинної бази України, уявляється цілком актуальною.

Основою для одержання жаростійких та вогнетривких цементів можуть служити силікати та алюмінати кальцію в поєднанні з тугоплавкими бінарними сполуками. З цієї точки зору викликає інтерес чотириккомпонентна система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, до складу якої входять як гідравлічноактивні сполуки, так і сполуки, які мають високі температури плавлення.

Робота виконувалась згідно з Постановами ДКНТ України № 12 від 04.05.92р. та № 52 від 22.03.94р.

Мета роботи. Одержання нових складів жаростійких цементів на основі сполук чотириккомпонентної системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ з високими показниками міцності та стабільністю експлуатаційних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- вивчити субсолідусну будову системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$; здійснити повну розбивку чотириккомпонентної системи на елементарні тетраедри та визначити їх об'єми; побудувати топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи; дати геометро-топологічну характеристику фаз системи, встановити об'єми їх існування;

- вивчити особливості процесу фазоутворення клінкеру цементу в сировинній суміші, яка вміщує вуглекислий кальцій, глинозем, діоксиди кремнію та цирконію;

- встановити фазовий склад, структуру, особливості гідрата-

ції та властивості одержаного цементу;

- розробити нові склади жаростійких цементів та бетонів на їх основі, вивчити їх фізико-механічні та технічні властивості.

Наукова новизна роботи. Здійснено повну розбивку чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ на елементарні тетраедри та побудовано топологічний граф їх взаємозв'язку, визначено геометро-топологічні характеристики фаз системи та її перерізи, придатні для створення жаростійких цементів;

- термодинамічно встановлено імовірність та послідовність реакцій утворення фаз в перерізі $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$;

- досліджено процеси фазоутворення CAZS-цементу в сировинній суміші, яка складається з вуглекислого кальцію, глинозему, діоксидів цирконію і кремнію, визначено константи швидкості реакцій фазоутворення та енергію активації процесу;

- виявлено, що основними гідратними новоутвореннями цементу є гідроалюмінати кальцію, а також гідроксиди алюмінію і цирконію, поєднання яких сприяє створенню міцної структури цементного каменя.

Практична цінність роботи. Теоретично обгрунтовано та експериментально доведено можливість одержання високоміцного жаростійкого цементу на основі сполук системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$. Експлуатаційні характеристики отриманого цементу дозволили розробити на його основі нові склади жаростійкого бетону з високими показниками фізико-механічних і технічних властивостей.

Здійснено випуск експериментальних партій CAZS-цементу та тугоплавкого заповнювачу на основі цирконату кальцію. Розроблений бетон пройшов попередні іспити в умовах ВАТ "УкрНДІВ" і був рекомендований до застосування.

На захист виносяться наступні положення:

1. Субсолідусна будова системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.
2. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи та геометро-топологічна характеристика її фаз.
3. Термодинамічний та кінетичний аналізи фазоутворення в псевдосистемі $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$.
4. Склади жаростійких цементів на основі сполук системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.
5. Дослідження процесів гідратації CAZS-цементу.
6. Вивчення фізико-механічних та технічних властивостей, фа-

зового складу та структури розроблених матеріалів.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на Міжнародній конференції "Ресурсозберігаючі технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій" (м.Белгород, 1993 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Комп'ютер: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м.Харків, 1993, 1994 р.); Міжнародній конференції-виставці "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів" (м.Львів, 1994 р.); Науково-технічному семінарі "Захисні металічні та неметалічні покриття" (м.Київ, 1994 р.); Всеросійській нараді "Наука і технологія силікатних матеріалів в сучасних умовах ринкової економіки" (м.Москва, 1995 р.); Міжнародній конференції "Ресурсо- та енергозберігаючі технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій" (м.Белгород, 1995 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Розвиток технічної хімії в Україні" (м.Харків, 1995 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 робіт.

Обсяг дисертації. Дисертація викладена на 135 сторінках машинописного тексту, містить 184 найменувань праць вітчизняних та закордонних авторів. Додаток викладено на 7 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ. Обґрунтовано актуальність, а також наукову і практичну важливість питань, які складають предмет дослідження дисертаційної роботи, сформульовано мету та шляхи її досягнення.

Аналітичний огляд. У результаті проведеного літературного огляду встановлено, що дослідження системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ викликає безсумнівний інтерес зважаючи на недостатню вивченість її субсолідусної будови з урахуванням фаз, існування яких встановлено в останні часи. Крім того, в цій системі існують області складів, придатні для створення нових жаростійких цементів, які можуть використовуватися для виготовлення ефективних неформованих безвипалних матеріалів.

В літературному огляді основна увага приділялася бінарним системам $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ та потрійним системам $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, $\text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, тому що до складу цих систем входять нові сполуки, які знайдені в природі або синтезовані в останні роки (такі як CaZr_4O_9 , $\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$, $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$,

$\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$), а також фази, які мають гідравлічну активність та високі температури плавлення.

Були розглянуті склади та основні властивості жаростійких цементів і бетонів на їх основі. Стислий аналіз нових напрямів в теорії і практиці використання жаростійких цементів показав, що найбільш перспективними жаростійкими цементами є високоглиноземисті цементи, а також цементи, до складу яких входять алюмінати лужноземельних елементів та подвійні оксиди. Визначено, що основними недоліками відомих жаростійких в'язучих є необхідність застосування дефіцитної сировини, низькі термостійкість та стійкість до дії агресивного середовища бетонів, одержаних на їх основі.

Доведено, що широке використання в'язучих матеріалів зумовлюється тим, що футеровки, виготовлені з набивних та бетонних мас, мають ряд переваг порівняно з футеровками із штучних вогнетривів: усувається трудомістка, а також дорогокоштуча операція випалу виробів; надається можливість одержання монолітної футеровки складної конфігурації, застосування якої дозволить механізувати та прискорити процес її виготовлення.

Характеристика сировини і методи досліджень. Для проведення експериментальних досліджень використовувалися: вуглекислий кальцій (ДСТ 4530-96), оксид алюмінію марки "ХЧ" (ТУ 6-09-426-95), моноклінний диоксид цирконію марки "ХЧ" (ТУ 6-09-965-93), кислота кремнева безводна (кремнію IV оксид) марки "ЧДА" (ДСТ 9428-90), крейда Белгородського родовища (ДСТ І498-94), технічний глинозем марки Г00 (ДСТ 6912-94), бадделейт Ковдорського родовища (порошок марки ПБ-2), пісок Нововодолажського родовища. Реактиви застосовувалися для синтезу матеріалів при вивченні субсолідусної будови системи та процесів фазоутворення, для інших досліджень використовувалася природна і технічна сировина.

Дослідження фазового складу продуктів випалу сировинних сумішей і гідратації в'язучого здійснювалося за допомогою методів ІЧ-спектроскопії (прилад Spexord M80), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500 D системи F.Paulik - J.Paulik - L.Erdey), рентгенофазового (Дрон-3М), петрографічного (поляризаційний мікроскоп NU-2E) аналізів.

Фізико-механічні іспити цементу здійснювалися згідно з методикою малих зразків М.І.Стрелкова, а оптимальні склади цементу випробувалися відповідно ДСТ З10.І-96 - З10.3-96, З10.4-91.

Технічні властивості розроблених матеріалів визначалися за стандартними методиками: вогнетривкість (ДСТ 4069-89), термостійкість (ДСТ 7875-93), температура початку деформації під навантаженням (ДСТ 4070-93).

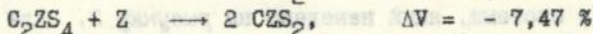
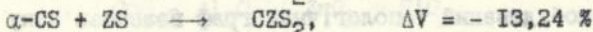
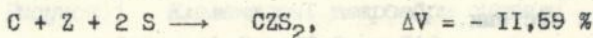
Температури і склади евтектик в перерізах системи були розраховані по формулам Епштейна - Хоуланда за допомогою спеціально розробленої для ПЕОМ програми.

Математична обробка даних для побудови діаграми "склад - властивість" з метою оптимізації фракційного складу заповнювачу здійснювалася з використанням методу симплекс-гратчастого планування експерименту за допомогою ПЕОМ.

Одержання жаростійкого цементу на основі системи CaO - Al₂O₃ - ZrO₂ - SiO₂. З метою дослідження та уточнення субсолідусної будови системи CaO - Al₂O₃ - ZrO₂ - SiO₂ нами були здійснені спроби синтезу нещодавно знайдених потрійних сполук. За літературними даними в системі припускалася наявність таких потрійних фаз: Ca₃ZrSi₂O₉, Ca₂ZrSi₄O₁₂, CaZrSi₂O₇, CaZrSi₆O₁₅, CaZrSiO₅.

За результатами проведених досліджень було підтверджено існування в системі потрійних сполук Ca₃ZrSi₂O₉ і Ca₂ZrSi₄O₁₂.

Сполуку складу CaZrSi₂O₇, яку знайдено в природі, нам в лабораторних умовах одержати не вдалося. Аналіз можливих реакцій утворення CaZrSi₂O₇ (ΔV - змінювання об'єму) *):



показує, що синтез сполуки CZS₂ повинен супроводжуватися значним зменшенням об'єму. Звідси можна зробити висновок про те, що для синтезу сполуки CZS₂ поряд з високою температурою потрібний підвищений тиск.

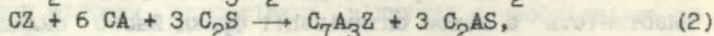
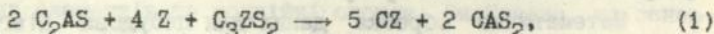
При випалі сумішей складу CZS₆ в інтервалі температур 1673+1773 К (витримка - 4 г) в продуктах випалу нами були виявлені ZS, C₂ZS₄, CS та скло, яке переважно містить S і має показник N_{ср} = 1,49. Певно дегідратований армстронгіт (CZS₆) є проміжним продуктом розкладу армстронгіту (який існує в природі) під час

*) Надалі: C - CaO; A - Al₂O₃; Z - ZrO₂; S - SiO₂

нагрівання і за нормальних умов нестабільний.

Експериментально не підтверджено існування цирконосилікату кальцію складу CZS.

З метою уточнення співіснування фаз в чотирикомпонентній системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ була розглянута можливість здійснення наступних супряжених реакцій:



для яких була розрахована залежність змінювання вільної енергії Гіббса від температури:

$$\Delta G_{(1)} = 178240 - 31,05 \cdot T \text{ (Дж/моль)}, \quad (1)$$

$$\Delta G_{(2)} = 56650 + 45,61 \cdot T \text{ (Дж/моль)}. \quad (2)$$

Термодинамічний аналіз даних реакцій показав, що в області субсолідусу (до температури 1430 K) стабільні такі комбінації фаз: $\text{C}_2\text{AS} - \text{Z} - \text{C}_3\text{ZS}_2$ та $\text{CZ} - \text{CA} - \text{C}_2\text{S}$.

Отримані нами результати дозволили уточнити будову системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

Під час розбивки системи в області субсолідусу були враховані 23 фази. Встановлено, що система розбивається на 31 елементарний тетраедр (рис. 1). Також були визначені об'єми елементарних тетраедрів системи.

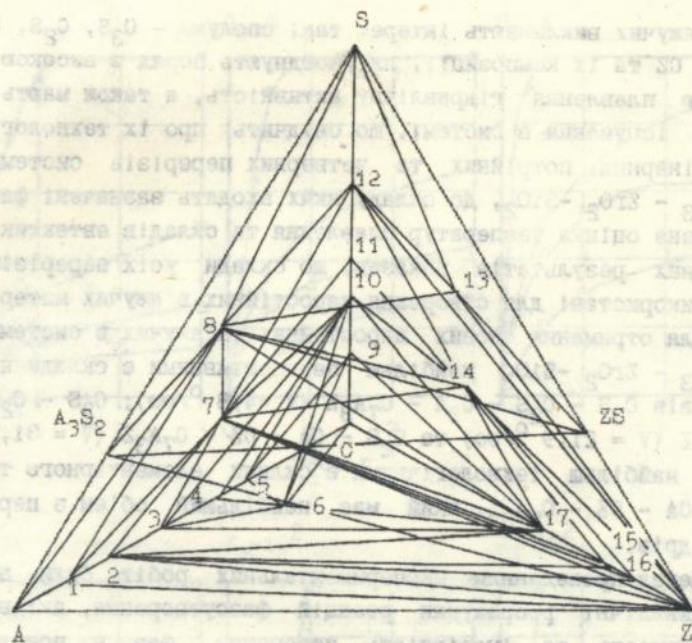
Був побудований топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи, який наведено на рисунку 2. Для припущаємої розбивки системи була розрахована кількість ребер топологічного графу, яка дорівнює 4I.

Таким чином, визначено, що в даній системі існує 4I комбінація фаз по 3, які не виходять безпосередньо із чотирьох складових частин її трикомпонентних підсистем.

Встановлено, що цей граф є плоским, без "уявних" перетинів ребер, у ньому відсутні "висячі" точки, але існує один "вставний" елементарний тетраедр (№ 20).

Нами також було дано геометро-топологічну характеристику і виявлено об'єми існування усіх 23 фаз системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

Визначено, що в дослідженій системі для технології жаростій-



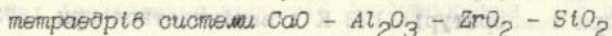
- 1 - CA_6 ; 2 - CA_2 ; 3 - CA ; 4 - $O_{12}A_7$; 5 - O_3A ; 6 - O_7A_3Z ;
 7 - O_2AS ; 8 - OAS_2 ; 9 - O_3S ; 10 - O_2S ; 11 - O_3S_2 ; 12 - OS ;
 13 - O_2ZS_4 ; 14 - O_3ZS_2 ; 15 - O_6Z_{19} ; 16 - OZ_4 ; 17 - OZ

Рисунок 1 - Елементарні тетраєдри системи



2	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	27	
			16					20	24	25	30	28
1	5	3	4		17	18	19					
				21		22		23		26	31	29

Рисунок 2 - Топологічний граф взаємозв'язку елементарних



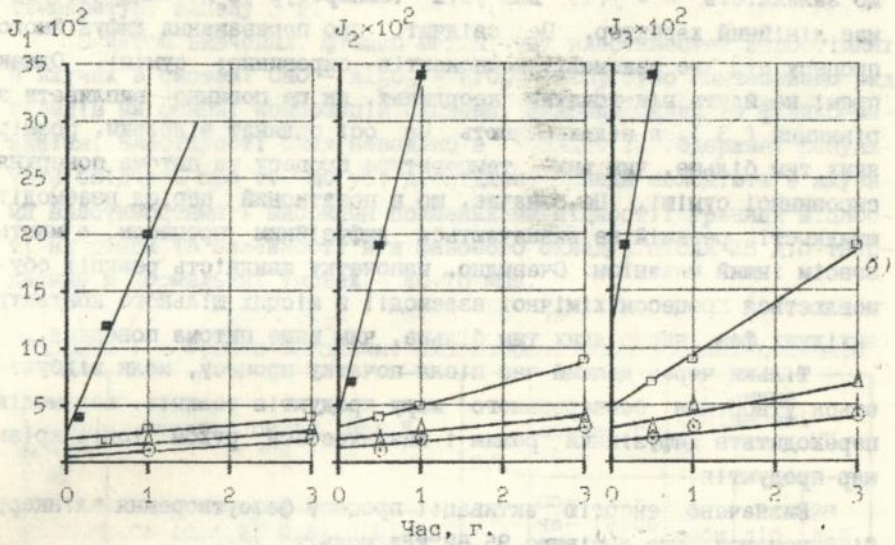
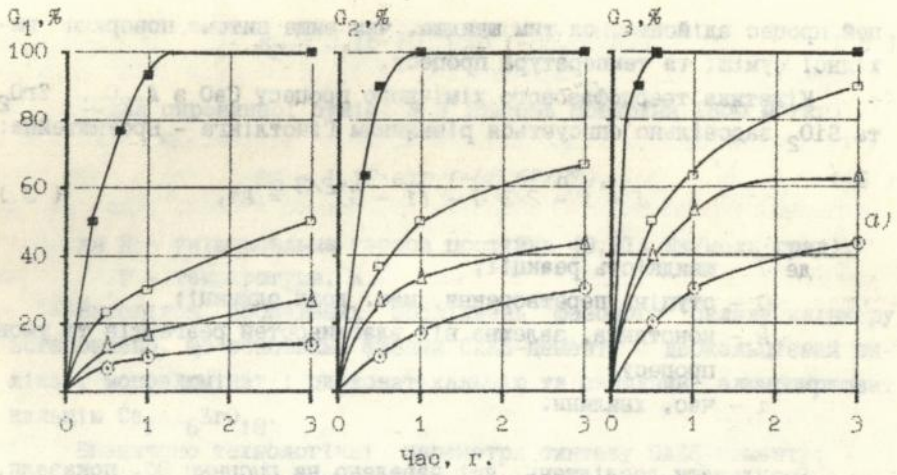
ких в'яжучих викликають інтерес такі сполуки - C_3S , C_2S , CA , CA_2 , C_7A_3Z , CZ та їх композиції, які поєднують поряд з високою температурою плавлення гідравлічну активність, а також мають значні об'єми існування в системі, що свідчить про їх технологічність. Для бінарних, потрійних та четверних перерізів системи $CaO - Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$, до складу яких входять зазначені фази, була здійснена оцінка температур плавлення та складів евтектик. Аналіз одержаних результатів показав, що склади усіх перерізів можуть бути використані для створення жаростійких в'яжучих матеріалів.

Для отримання нових жаростійких в'яжучих в системі $CaO - Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ найбільш перспективними є склади на основі перерізів $C_3S - C_2S - C_3A - C_7A_3Z$ ($V = 4,8 \text{ } ^\circ/\text{oo}$); $C_3S - C_2S - CZ - C_7A_3Z$ ($V = 21,9 \text{ } ^\circ/\text{oo}$) та $C_2S - CA - CZ - C_7A_3Z$ ($V = 31,7 \text{ } ^\circ/\text{oo}$). Однак, найбільш технологічними є склади елементарного тетраедру $C_2S - CA - CZ - C_7A_3Z$, який має найбільший об'єм з перелічених тетраедрів.

Перед проведенням експериментальних робіт були здійснені термодинамічні розрахунки реакцій фазоутворення, які визначили послідовність та імовірність утворення фаз в псевдосистемі $Ca_2SiO_4 - CaAl_2O_4 - CaZrO_3 - Ca_7Al_6ZrO_{18}$ під час випалу сировинної суміші, що складається з вуглекислого кальцію, глинозему, діоксидів кремнію і цирконію. Аналіз отриманих результатів показав, що первісно, напевно, відбувається одночасне утворення двокальцієвого силікату та моноалюмінату кальцію, потім утворюється потрійна сполука $Ca_7Al_6ZrO_{18}$, пізніше за всіх починає здійснюватися процес утворення цирконату кальцію.

Вивчення кінетики твердофазових реакцій в системі $CaO - Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ викликало безсумнівний інтерес для встановлення швидкості процесу фазоутворення клінкеру $CAZS$ -цементу. З урахуванням того, що на швидкість реакцій в порошкоподібних сумішах впливає ряд факторів, у тому числі розмір часток сировинних компонентів, були досліджені процеси, які здійснюються в сировинних сумішах з різними питомими поверхнями під час випалу при заданих температурах та часі витримки.

Процеси фазоутворення вивчалися по ступеню засвоєння оксиду кальцію (рисунком 3а). Як свідчать результати експериментальних досліджень, взаємодія оксиду кальцію з оксидом алюмінію, діоксидами цирконію та кремнію починає здійснюватися з помітною швидкістю вже при температурі 1173 К і закінчується при 1573 К, причому



а - ступінь засвоєння оксиду кальцію;
б - швидкість реакції.

Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{кг}$: 1 - 600; 2 - 1000; 3 - 1500.
Температура, К: ○ - 1173; △ - 1273; □ - 1473; ■ - 1573.

Рисунок 3 - Дослідження процесів фазоутворення CAZS-цементу

цей процес здійснюється тим швидше, чим вище питома поверхня вихідної суміші та температура процесу.

Кінетика твердофазового хімічного процесу CaO з Al_2O_3 , ZrO_2 та SiO_2 задовільно описується рівнянням Гінстлінга - Броунштейна:

$$J = 1 - 2/3 G - (1 - G)^{2/3} = k\tau, \quad (3)$$

де J - швидкість реакції;

G - ступінь перетворення, мас. доля одиниці;

k - константа, залежна від властивостей реагентів та умов процесу;

τ - час, хвилини.

Результати досліджень, які наведено на *рисунку 3б*, показали, що залежність $J = f(\tau)$ для усіх температур та питомих поверхнь має лінійний характер. Це свідчить про переважання дифузійного процесу під час взаємодії компонентів сировинної суміші. Однак прямі не йдуть від початку координат, як це повинно впливати з рівняння (3), а відокремлюють на осі ординат відрізки, розмір яких тим більше, чим вище температура процесу та питома поверхня сировинної суміші. Це означає, що в початковий період взаємодії швидкості реакцій не визначаються дифузійним процесом, а мають зовсім інший механізм. Очевидно, напочатку швидкість реакції обумовлюється процесом хімічної взаємодії в місцях щільного контакту вихідних фаз, число яких тим більше, чим вище питома поверхня.

Тільки через деякий час після початку процесу, коли відбувається утворення безперервного шару продуктів реакції, взаємодія переходить в дифузійний режим і визначається рухом іонів крізь шар продуктів.

Визначено енергію активації процесу фазоутворення клінкеру CAZS-цементу, яка дорівнює 85,62 кДж/моль.

Константи швидкості реакцій фазоутворення цементного клінкеру виражаються наступним чином:

- для сировинної суміші № 1 (питома поверхня 600 м²/кг)

$$k_1 = 1,41 \cdot 10^{-1} \exp(-85,62/RT), \quad (4)$$

- для сировинної суміші № 2 (питома поверхня 1000 м²/кг)

$$k_2 = 3,16 \cdot 10^{-1} \exp(-85,62/RT), \quad (5)$$

- для сировинної суміші № 3 (питома поверхня 1500 м²/кг)

$$k_3 = 1,12 \cdot \exp(-85,62/RT), \quad (6)$$

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

T - температура, К.

Внаслідок проведених досліджень фазового складу клінкеру встановлено, що основними фазами CAZS-цементу є двокальцієвий силікат, моноволімінат і цирконат кальцію та складний алюмоцирконат кальцію $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$.

Визначено технологічні параметри синтезу CAZS-цементу: температура випалу клінкеру - 1623 К з ізотермічною витримкою при температурі випалу 3 г.

З метою вивчення фізико-механічних властивостей жаростійких в'язучих в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ було синтезовано ряд складів на основі композицій системи, фазовий склад та фізико-механічні властивості яких наведено в таблиці 1. Одержані результати свідчать про те, що усі досліджені склади володіють в'язучими властивостями і високими показниками міцності: границя міцності на стиск (в залежності від фазового складу) після 28 діб тверднення в нормальних умовах - 40-70 МПа.

Таблиця 1 - Фізико-механічні властивості синтезованих цементів

№ склади	Фазовий склад, мас.%					В/ц	Тужавлення, г		Границя міцності на стиск, МПа		
							початок	кінець	3 доби	7 діб	28 діб
	CA	$\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$	C_3S	C_2S	CZ						
1	50	-	-	50	-	0,45	0,45	1,16	28,3	51,2	49,5
2	30	-	-	20	50	0,26	0,52	1,24	43,8	53,8	48,6
3	10	20	-	10	60	0,25	1,62	2,48	21,6	42,4	56,3
4	10	10	-	10	70	0,22	1,56	2,34	18,5	28,5	34,6
5	20	20	-	10	50	0,25	1,08	1,62	28,6	64,8	74,6
6	20	20	-	20	40	0,27	1,10	1,64	17,9	35,0	46,8
7	-	-	20	-	80	0,30	2,10	3,00	8,7	22,0	31,0
8	-	-	40	-	60	0,35	2,80	3,30	10,4	30,0	38,0
9	-	-	50	-	50	0,35	2,80	3,30	12,2	30,0	38,0
10	-	20	30	10	40	0,32	3,00	3,50	25,6	34,6	43,5
11	15	15	-	35	35	0,28	1,85	3,40	23,6	45,4	62,3

Дослідження процесів гідратації та продуктів тверднення CAZS-цементу. Внаслідок проведення комплексу фізико-хімічних досліджень встановлено, що основними продуктами гідратації CAZS-цементу є гідроалюмінати та гідросилікати кальцію, гідроксиди алюмінію і цирконію, як в кристалічному, так і в колоїдному стані, саме таке поєднання фаз забезпечує міцність цементного каменя. Виявлено, що підвищення міцності CAZS-цементу, до складу якого входить цирконат кальцію, пов'язано зі збагаченням продуктів тверднення гелем гідроксиду цирконію, який утворюється під час гідратації CaZrO_3 , та зниженням швидкості гідратації, внаслідок чого відбувається зменшення внутрішніх напружень, що виникають в процесі формування структури цементного каменя.

Внаслідок вивчення змінювання складу новоутворень, яке відбувається за час тверднення CAZS-цементу в нормальних умовах, встановлено, що міцність напочатку тверднення зумовлюється переважно гідратацією алюмінатів кальцію, а в більш пізніші строки - в основному за рахунок збільшування долі гідросилікатних фаз.

Застосування жаростійкого цементу для виготовлення бетонів. За допомогою математичного методу планування експерименту визначено кількісне співвідношення суміжних фракцій заповнювачу.

За наслідками експериментів були розраховані коефіцієнти поліномів, які відображають залежність міцності та увної поруватості від гранулометричного складу заповнювачу. Отримані результати дозволили побудувати діаграму "склад - властивість", за допомогою якої визначено оптимальне співвідношення суміжних фракцій заповнювачу.

Для отримання бетону високої міцності та мінімальної поруватості необхідна трифракційна суміш заповнювачу такого складу, мас. %:

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

$$(0,630+0,315) \cdot 10^{-3} \text{ м} - 10+30;$$

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

Бетони на основі CAZS-цементу та заповнювачу - корунду, бадделіту або цирконату кальцію, - характеризуються наступними показниками: поруватість - 15+16 %; механічна міцність - 50+60 МПа; термостійкість - > 30 теплоступнів; вогнетривкість - > 2000 К; температура початку деформації під навантаженням 0,2 МПа - 1700+1800 К.

Розроблений бетон пройшов апробацію в умовах ВАТ "УкрНДІВ" і був рекомендований до впровадження.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено та уточнено субсолідусну будову системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ з урахуванням термодинамічного аналізу су-
пряжених реакцій в системі, а також бінарних фаз CaZr_4O_9 та $\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$. Експериментально не підтверджено існування в системі
потрійних сполук $\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15}$ та CaZrSiO_5 , а сполуку $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$, яку знайдено в природі, при нормальному тиску синтезувати не вда-
лося. Здійснено повну розбивку системи на елементарні тетраедри та розраховано їх об'єми. Встановлено, що система розбивається на 31 елементарний тетраедр. Побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи, розраховано число його ребер, яке дорівнює 41. Дано геометро-топологічну характеристику фаз системи.

2. Визначено температури плавлення та склади евтектик в перерізах системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, які придатні для одержання жаростійких в'язучих матеріалів.

3. За допомогою термодинамічних розрахунків встановлено імовірність та послідовність здійснення реакцій фазоутворення в псевдосистемі $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$. Визначено, що первісно відбувається одночасне утворення двокальцієвого силікату та монсалмінату кальцію, потім утворюється потрібна сполука $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$, пізніше за всіх починає здійснюватися процес утворення цирконату кальцію.

4. Вивчено процеси фазоутворення клінкеру CAZS-цементу, одержаного на основі сполук перерізу $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaZrO}_3 - \text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$, в сировинних сумішах з різною питомою поверхнею. Встановлено, що твердофазові реакції синтезу клінкеру CAZS-цементу починають здійснюватися з помітною швидкістю при температурі 1173 К і процес утворення сполук повністю завершується при 1573 К. Напочатку швидкість твердофазових реакцій визначається швидкістю хімічної взаємодії компонентів сировинної суміші на межі розподілу фаз, яка залежить від ступеня дисперсності матеріалів. Тільки після утворення безперервного шару продуктів реакції, швидкість процесу визначається умовами дифузії. Встановлено константи швидкостей реакцій фазоутворення та енергію активації про-

цесу. Виявлено, що кінцевими продуктами синтезу є двокальцієвий силікат, моносолмінат кальцію, цирконат кальцію та складний алюмоцирконат кальцію $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$.

5. Розроблено склади жаростійких цементів на основі сполук системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, досліджено їх фізико-механічні властивості. Встановлено, що розроблені цементи належать до гідравлічних в'язучих і в залежності від фазового складу характеризуються водоцементним відношенням 0,25+0,35; границею міцності на стиск після 28 діб тверднення - 40+70 МПа.

6. Розглянуто фізико-хімічні аспекти тверднення CAZS-цементу. Доведено, що основними продуктами гідратації цементу є гідроалюмінати та гідросилікати кальцію, а також гідроксиди алюмінію і цирконію, як в кристалічному, так і в колоїдному стані, саме таке поєднання фаз забезпечує міцність цементного каменя. Вивчено змінування фазового складу новоутворень, яке відбувається з часом тверднення CAZS-цементу в нормальних умовах. Виявлено, що міцність на початку тверднення зумовлюється переважно гідратацією алумінатів кальцію, а в більш пізніші строки - в основному за рахунок збільшення долі гідросилікатних фаз.

7. Розроблено склади бетонів на основі CAZS-цементу та заповнювачу - корунду, бадделейту або цирконату кальцію, які характеризуються високою механічною міцністю (50+60 МПа), термостійкістю (> 30 теплостійкості), вогнетривкістю (> 2000 К).

8. Попередні випробування в умовах ВАТ "УкрНДІВ" показали, що розроблені матеріали задовольняють вимогам, що висуваються до вогнетривких матеріалів, і були рекомендовані до застосування.

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 // Тематический отраслевой сборник УГНИИО, Харьков, 1993, С.156-160.

2. Шабанова Г.Н., Скрылева М.В., Питак Я.Н., Тараненкова В.В. Исследование продуктов гидратации огнеупорных цементов на основе алюминатов, силикатов и цирконатов кальция // Тематический отраслевой сборник УГНИИО, Харьков, 1994, С.173-180.

3. Тараненкова В.В., Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Ткачева В.И. Огнеупорные цементы на основе составов псевдосистемы $\text{CA} - \text{C}_2\text{S} -$

CZ - C_7A_3Z // Сборник научных трудов "Качество огнеупоров - путь к энергосбережению и эффективности", Харьков, 1995, С.46-48.

4. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Ткачева Э.И., Семенченко Е.А. Огнеупорные цементы системы $CaO - ZrO_2 - SiO_2$ // В кн.: "Ресурсосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций", Белгород, 1993, Ч.1, С.83.

5. Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В. Расчетные методы построения диаграмм эвтектических систем с применением ЭВМ // Тезисы Международной научно-техн. конф. "Компьютер: наука, техника, технология, здоровье", Харьков - Мишкольц, 1993, Ч.3, С.142-143.

6. Бережной А.С., Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В. Использование ЭВМ для геометро-топологической характеристики системы $CaO - Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ // Тезисы Международной научно-техн. конф. "Компьютер: наука, техника, технология, здоровье", Харьков - Мишкольц, 1994, Ч.2, С.72.

7. Шабанова Г.Н., Илюха Н.Г., Тараненкова В.В., Ткачева Э.И., Питак Я.Н., Романовский А.Г. Коррозионностойкие материалы на основе алуминатов щелочноземельных элементов // Збірник матеріалів Міжнародн. конференції-виставки "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів", Львів, 1994, С.82.

8. Тараненкова В.В., Питак Я.Н., Шабанова Г.Н. Жаростойкие покрытия на основе тугоплавких неметаллических материалов // Тезисы семинара "Защитные металлические и неметаллические покрытия", Киев, 1994, С.85.

9. Тараненкова В.В., Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М. Физико-химические основы получения огнеупорных цементов на основе композиций системы $CaO - Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ // Тезисы Всероссийского совещания "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики", М.: 1995, С.27-28.

10. Тараненкова В.В., Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Семенченко Е.А., Васютин Ф.А. Использование отходов содового производства для получения огнеупорных цементов // В кн.: "Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций", Белгород, 1995, Ч.1, С.173-174.

11. Тараненкова В.В., Шабанова Г.Н., Семенченко Е.А., Питак Я.Н. Огнеупорные вяжущие материалы на основе вторичных ресурсов // Тезиси доповідей Міжнародної науково-технічної конференції

"Розвиток технічної хімії в Україні", Харків, 1995, С.34.

Особистий внесок автора.

Автором дано геометро-топологічну характеристику системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ (6), визначено температури та склади евтектик перерізів системи (1,5,9), розроблено нові склади жаростійких цементів на основі композицій системи (3,4,7,8), досліджено фізико-механічні та технічні властивості одержаних матеріалів (1,3,10,11), вивчено процеси тверднення та продукти гідратації жаростійких цементів (2).

Taranenkova V.V. Heat-resistant cements on the basis of system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

The thesis for a candidate's degree of technical science is submitted; speciality 05.17.11 - chemistry and technology of silicate and hard-melting nonmetallic materials, Kharkov Government Polytechnical University, Kharkov, 1997.

The manuscript and 11 scientific works are defended, they contain theoretical investigations of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ in order to elaborate of heat-resistant astringent, and also the results of the experimental investigations of zirconium-containing cement and concrete on its basis.

Тараненкова В.В. Жаростойкие цементы на основе системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

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

Защищается диссертация и 11 научных работ, которые содержат теоретические исследования системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ с целью разработки жаростойкого вяжущего, а также результаты экспериментальных исследований цирконийсодержащего цемента и бетона на его основе.

Ключові слова:

Система, субсолідусна будова, топологічний граф, евтектика, жаростійкість, гідралічна активність, цемент, заповнювач, бетон.

Підп. до друку 27.03.97 р. Формат 60×84/16. Папір друк.
Ум. друк. арк. 1,0. Тираж 100. Зам. 48-10.

Харківський державний політехнічний університет,
редакційно-видавничий відділ.
Надруковано на ризографі ХДПУ,
310002, м.Харків, вул.Фрунзе, 21

43.5980

AB 37379

AB 37.379

[Faint, illegible text from a document, possibly a bill or report, covering the majority of the page.]