

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Семенченко Олена Олександрівна

УДК 666.946

ЖАРОМІЦНІ ЦЕМЕНТИ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ

СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

05.17.11. - технологія тугоплавких неметалічних
матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 1997



00738253 (S)

AB 38.852

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалів Харківського державного політехнічного університету Міністерства освіти України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Пітак Ярослав Миколайович,
Харківський державний політехнічний університет, доцент

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор Ілюха Микола Григорович Українська інженерно - педагогічна академія, зав. кафедрою загальної неорганічної хімії

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Устиченко Володимир Андрійович, Відкрите Акціонерне Товариство "Український науково - дослідний інститут вогнетривів", зав. лабораторією.

Провідна установа:

Харківська державна академія міського господарства, кафедра технології будівельного виробництва та будівельних матеріалів Міністерство освіти України, м.Харків.

Захист відбудеться "4" грудня 1997р. о 12 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 ознайомитись у бібліотеці Харківського державного політехнічного університету (310002, м.Харків-2, МСП, вул.Фрунзе, 21).

Автореферат розісланий "30" жовтня 1997р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Гринь Г.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

У зв'язку зі зростаючими вимогами до якості та експлуатаційних властивостей в'язучих матеріалів, які використовуються для виготовлення жароміцних бетонів, виникає необхідність створення нових видів жаростійких цементів, спроможних забезпечити надійну та довготривалу роботу високотемпературних агрегатів. У теперішній час для виготовлення жаростійких бетонів застосовуються дефіцитні в'язучі матеріали, які одержуються з дорогокоштовної сировини. Основою для отримання жароміцних цементів можуть бути алюмінати та силікати кальцію в поєднанні з тугоплавкими бінарними сполуками. До сировинних матеріалів, які застосовуються для отримання спеціальних цементів, висуваються підвищені вимоги на наявність домішок, зокрема, присутність оксиду магнію повинна обмежуватися 1-3 мас.%, тому що перевищення цієї кількості призведе до помітного зниження фізико-механічних та технічних характеристик цементу.

Таким чином, виникає цілком актуальна проблема створення нових складів в'язучих матеріалів з високими експлуатаційними властивостями, а використання вторинних ресурсів дозволить поширити сировинну базу України. З цього погляду привертає увагу чотирикомпонентна система $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, до складу якої входять як гідралічноактивні сполуки, так і сполуки з високими температурами плавлення.

Робота виконувалась згідно з Постановою ДКНТ України N 52 від 22.03.94р. та договору N 2/1310-97 від 18 вересня 1997 р. за Наказом Міннауки України N 102 від 23 квітня 1997 р.

Мета і задачі дослідження. Отримання нових складів жаростійких цементів на основі сполук чотирикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ з високими та стабільними експлуатаційними характеристиками. Дослідження властивостей чотирикомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ з метою її використання для одержання в'язучих матеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- синтезувати та вивчити особливості процесу фазоутворення чотирикомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ (Фаз. Q);
- дослідити в'язучі властивості фази Q з метою одержання однофаз-

ного цементу:

-встановити основні гідратування та особливості процесу гідратації фази Q;

-визначити в системі $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ перспективні області складів, які придатні для одержання високоміцних жаростійких в'язучих матеріалів;

-встановити фазовий склад клінкеру та особливості процесу гідратації цементу, отриманого на основі сполук чотириккомпонентної системи;

-дослідити можливість використання відходів содової промисловості як кальцій- та магнійвміщуючої сировини;

-розробити нові склади жаростійких бетонів, вивчити їх фізико-механічні та технічні властивості;

-видати практичні рекомендації по виробництву та використанню розроблених складів цементу та бетону на його основі.

Наукова новизна одержаних результатів.

1.Теоретично обгрунтована та експериментально доведена можливість одержання чотириккомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ в сировинній суміші, яка складається з вуглекислого кальцію, оксидів магнію, алюмінію та кремнію.

2.Термодинамічно встановлена імовірність реакції фазоутворення з оксидів чотириккомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ (фаза Q).

3.Досліджено процеси фазоутворення фази Q', визначено константу швидкості твердофазової реакції та енергію активації процесу.

4.Виявлено основні гідратні новоутворення однофазного Q-цементу, які сприяють створенню міцної структури цементного каменя.

5.Встановлені в'язучі властивості фази Q та умови тверднення.

Практичне значення одержаних результатів.

- теоретично обгрунтована та експериментально доведена можливість одержання однофазного цементу на основі сполуки

$\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$:

- визначено області складів системи $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, які придатні для отримання жаростійких в'язучих матеріалів;

- розроблено склади цементів на основі чотириккомпонентної сполуки та магнезійної шпінелі, які мають стабільні експлуатаційні властивості;

- експериментально доведена можливість заміни традиційної

сировини, яка вміщує оксиди кальцію та магнію, відходами содового виробництва:

- здійснено випуск експериментальної партії цементу з використанням вторинної сировини в умовах Харківського цементного заводу;

- отримано жароміцні бетони з високими фізико-механічними та технічними властивостями; виготовлено вироби з розроблених цементів на ВАТ "Балцем", які задовольняють вимогам, що висуваються до жаростійких матеріалів та було рекомендовано їх впровадження.

Особистий внесок здобувача.

Синтезована та досліджена чотириккомпонентна сполука $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ з точки зору отримання на її основі в'язучих матеріалів. Доведена можливість отримання вогнетривких цементів на основі алумінатів та силікатів кальцію. Запропонована утилізація твердих відходів розсолочування кальцінованої соди для отримання в'язучих матеріалів. Дано геометро-топологічну характеристику псевдоперізу, вміщуючого алумінати кальцію. Досліджено фізико-механічні та технічні властивості одержаних матеріалів. Запропоновано використання методів математичного аналізу для оптимізації складів вогнетривких цементів. Вивчено процеси фазоутворення та продукти гідратації жаростійких цементів.

На захист виносяться наступні положення:

1. Термодинамічний та кінетичний аналіз фазоутворення чотириккомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$.

2. Результати дослідження в'язучих властивостей та фазовий склад продуктів гідратації однофазного Q-цементу.

3. Склади жаростійких цементів на основі сполук псевдоперізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$.

4. Наслідки дослідження фазового складу і структури клінкеру та процесів гідратації жаростійкого цементу.

5. Результати дослідження фізико-механічних та технічних властивостей розроблених цементів та бетонів на їх основі.

6. Використання вторинної сировини замість традиційних кальцій- та магнійвміщуючих речовин.

Апробація результатів дисертації.

Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на: Міжнародній конференції "Ресурсозберігаючі технології будівельних

матеріалів, виробів та конструкцій (м.Белгород, 1993 р.); конференції "Екологія і здоров'я людини. Захист повітряного та водного басейну" (м.Київ, 1995 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Розвиток технічної хімії в Україні" (м.Харків, 1995 р.); Міжнародній конференції "Ресурсо- та енергозберігаючі технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій"(м.Белгород, 1995 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Інформаційні технології наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м.Харків, 1996, 1997 р.р.)

Публікації: за темою дисертації опубліковано 10 робіт: 4 статті та 6 тезисів.

Структура дисертації: дисертація має вступ, 5 розділів основного змісту та додатки; викладена на 170 сторінках машинописного тексту, містить 196 найменувань праць вітчизняних та закордонних авторів. Ілюстрації викладено на 25, таблиці - на 20 і додатки - на 7 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ: обґрунтовано актуальність, наукову і практичну важливість питань, які складають предмет досліджень дисертаційної роботи, сформульовано мету та шляхи її досягнення.

Аналітичний огляд. Розглянуто літературні джерела, які присвячені огляду сучасних досліджень у напрямку розробки нових видів спеціальних цементів, які задовольняють основним вимогам до жаростійких матеріалів. У результаті проведеного літературного огляду встановлено, що дослідження системи $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ викликає безсумнівний інтерес, зважаючи на недостатню вивченість нових чотириккомпонентних фаз, існування яких в системі встановлено в останні роки. Крім того, в цій системі існують області складів, придатні до створення нових жаростійких цементів, які можуть використовуватися для виготовлення ефективних неформованих безвипалних матеріалів.

Аналіз стану питання в області використання вторинної сировини в технології в'язучих матеріалів показав актуальність проблеми, що спрямована на розробку нових складів спеціальних цементів з комплексом заданих властивостей. Доведено, що використання вторинних ресурсів дозволить поширити вітчизняну сировинну базу та покращити екологічну ситуацію в Україні, що і визначило вибір

напрямку досліджень дисертаційної роботи.

Характеристика сировини і методи досліджень.

Для проведення експериментальних досліджень використовувалися: вуглекислий кальцій (ДСТ 4530-96), кислота кремнева безводна (кремнію IV оксид) марки "ЧДА" (ДСТ 9428-90), оксид алюмінію марки "ХЧ" (ДСТ 4526-75), крейда Белгородського родовища (ДСТ 1498-94), технічний глинозем марки Г00 (ДСТ 6912-94), пісок Нововодолажського родовища та тверді відходи розсолочіщення кальцінованої соди хіткомбінату (м.Первомайськ).

Реактиви застосовувалися для дослідження процесів фазоутворення фази Q, для інших експериментів використовувалася природна та технічна сировина.

Дослідження фазового складу продуктів випалу та гідратації в'язучого здійснювалося за допомогою методів ІЧ-спектроскопії (прилад Specord M-80), диференційно - термічного (дериватограф Q-1500D системи F.Paulik - J.Paulik - L.Erdey), рентгенофазового (Дрон -3М) аналізів.

Фізико-механічні іспити цементу здійснювалися згідно з методикою малих зразків М.І.Стрелкова, а оптимальні склади цементу визначались згідно ДСТ:310.1-96 - 310.3-96, 310.4-91; вогнетривкість-методом падіння піроскопу (ДСТ 4069-89).

Температури і склади евтектик в перерізі системи були розраховані по формулам Епштейна-Хоулєнда.

Математична обробка даних для побудови діаграм "склад-властивість" з метою оптимізації складів цементу здійснювалася з використанням методу симплекс-гратчастого планування експерименту. Усі розрахунки виконані за допомогою ПЕОМ.

Дослідження чотириккомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ (фаза Q).

У зв'язку з недостатньою вивченністю нещодавно відкритої чотириккомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ нами були вперше проведені термодинамічні розрахунки, які дозволили встановити основні термодинамічні константи фази Q, а також температурну залежність теплоємності в інтервалі температур 300-1700K:

$$c_p = 2711,98 + 317,85 \cdot 10^{-3}T - 629,6 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (1).$$

Розрахунок залежності змінення вільної енергії Гіббсу від температури призводився з урахуванням поліморфних перетворень β -

кварц \rightarrow α -кварц \rightarrow α -тридиміт, та γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 ;

$$\Delta G_T = -2234 \cdot 10^3 - 576 T \ln T + 250 \cdot 10^{-3} T^2 + 223 \cdot 10^5 T^{-1} + 3881 T \quad (2)$$

$$\Delta G_T = -2271 \cdot 10^3 - 649 T \ln T + 211 \cdot 10^{-3} T^2 + 303 \cdot 10^5 T^{-1} + 4506 T \quad (3)$$

$$\Delta G_T = -2239 \cdot 10^3 - 546 T \ln T + 221 \cdot 10^{-3} T^2 + 240 \cdot 10^5 T^{-1} + 3653 T \quad (4)$$

$$\Delta G_T = 1939 \cdot 10^3 + 55 T \ln T + 3,2 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,2 \cdot 10^5 T^{-1} - 564 T \quad (5).$$

Термодинамічні розрахунки дозволили виявити принципову можливість та переважну імовірність протікання реакції утворення фази Q в сировинній суміші, яка складається з вуглекислого кальцію, оксидів магнію, алюмінію та кремнію.

З метою вивчення швидкості та послідовності реакції фазоутворення чотириккомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ була дана кінетична оцінка протікання твердофазових реакцій. Результати кінетичних досліджень наведено на рис.1. Як свідчать результати експериментальних досліджень, реакція фазоутворення з помітною швидкістю починає здійснюватися вже при температурі 1373K та закінчується при 1573K.

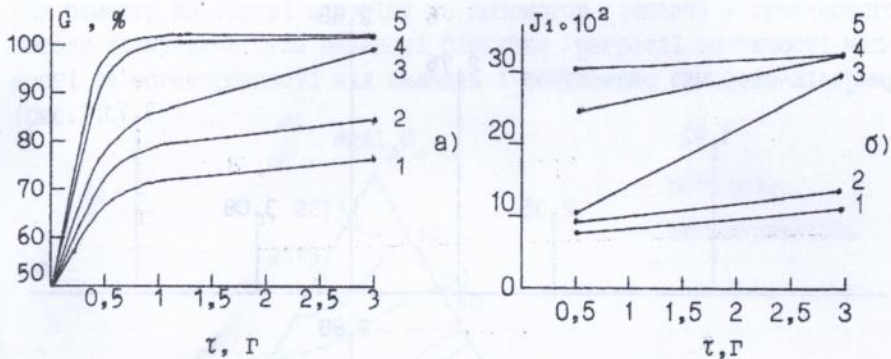
У початковий період швидкість реакції обумовлюється процесом хімічної взаємодії оксидів, після чого відбувається утворення безперервного шару продуктів реакції і взаємодія визначається рухом іонів крізь шар продуктів. Залежність $I = f(\tau)$ для усіх температур має лінійний характер, що свідчить про перевагу дифузійного процесу над хімічним.

Визначено енергію активації процесу фазоутворення чотириккомпонентної сполуки з оксидів, яка дорівнює 18,9 кДж/моль та запропоновано рівняння константи швидкості $k = 5,47 \cdot e^{-18,9/RT}$, де R-універсальна газова постійна, T - температура, K.

Внаслідок проведених досліджень встановлено, що утворення фази Q йде безпосередньо з оксидів, які входять до її складу, що підтверджується рентгенофазовим методом аналізу (рис.2).

За допомогою фізико-хімічних методів аналізу досліджено структуру утворення фази Q та встановлено, що іони Si^{4+} та Al^{4+} в структурі даної сполуки утворюють комплекси четвертої координації, а частина збагачена алюмінієм близька за будовою до CaAl_2O_4 . Визначено технологічні параметри синтезу фази Q: температура випалу 1520-1570 K, ізотермічна витримка 3 години.

Встановлено, що чотириккомпонентна сполука має в'язучі власти-



а) ступінь засвоєння оксиду кальцію
б) швидкість реакції фазоутворення

1.-1173К ; 2.-1273К ; 3.-1373К ; 4.-1473К ; 5.-1573К

Рис.1. Дослідження процесів фазоутворення $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$

вості, а отриманий монофазний Q-цемент належить до гідравлічних в'язучих матеріалів з низьким водоцементним відношенням (0,26-0,29), є швидкоотжувачим (початок - 0,4 г, кінець - 0,9 г), швидкоотвердіючим (R_{CT} за одну добу тверднення більш 30 МПа), високоміцним (межа міцності при стиску за 28 діб тверднення 60 МПа).

За допомогою рентгенографічного, ІЧ-спектрографічного і термографічного методів аналізу були визначені продукти гідратації Q-цементу. Встановлено, що гідратація дослідженої сполуки починається зразу ж після зачинення її водою, крім цього в процесі тверднення має місце як кризьрозчинний, так і топохімічний механізми. Внаслідок проведення фізико-хімічних досліджень встановлено, що основними продуктами гідратації є гідратні новоутворення алюмінатів кальцію різної основності, гідроксили алюмінію і магнію, як в кристалічному, так і в колоїдному стані, саме таке поєднання фаз забезпечує міцність цементного каменя.

Отримання жароміцного цементу

Оцінка бінарних евтектик, а також аналіз властивостей утворюючих систему фаз довели, що найбільш перспективними для одержання спеціальних в'язучих матеріалів з підвищеними характеристиками є композиції перерізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$. З

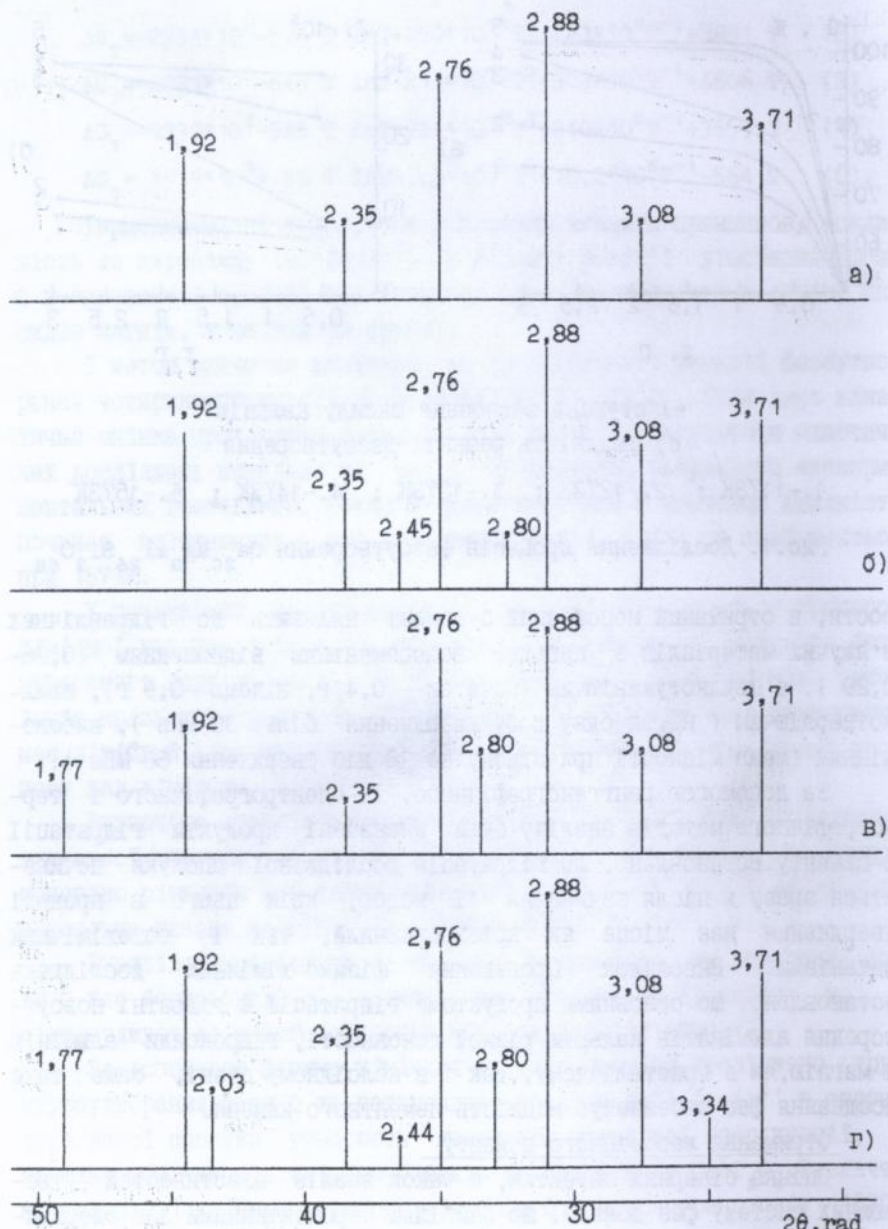


Рис.2. Штрих-рентгенограммы синтезованого $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$
 при температурі: 1373 К - а) $\tau = 0,5$ Г; б) $\tau = 3$ Г;
 1573 К - в) $\tau = 0,5$ Г; г) $\tau = 3$ Г.

метою прогнозування і попередньої оцінки механічної міцності складів цементу на основі перерізу за допомогою симплекс - гратчастого методу планування були виведені рівняння регресії залежності міцності та вогнетривкості від складів і побудовано симплекс-діаграму (рис.3).

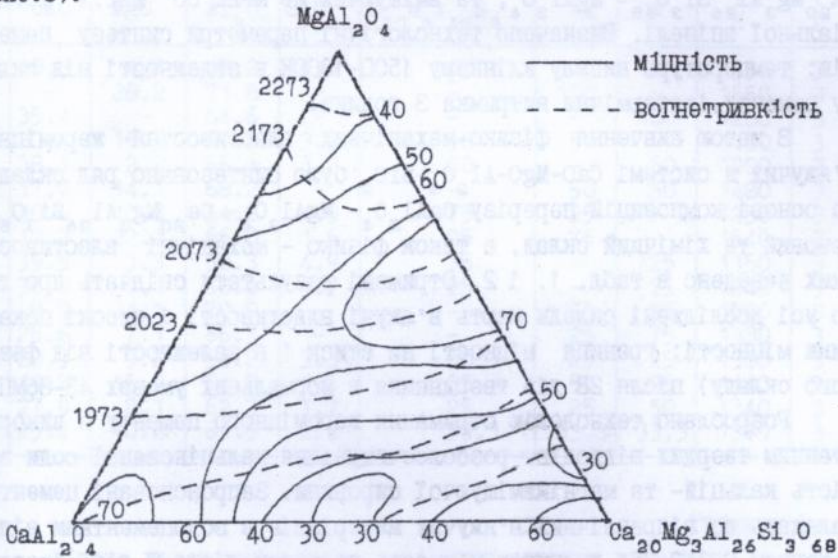


Рис.3. Діаграма "склад-властивість" перерізу CaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$

Рівняння регресії мають вигляд:

$$\begin{aligned}
 y_{\text{міцн.}} = & 64 x_1 + 56 x_2 + 344 x_1 x_2 - 128 x_1 x_3 + 168 x_2 x_3 - \\
 & - 26,67 x_1 x_2 (x_1 - x_2) + 76 x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \\
 & + 426,67 x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 - 42,67 x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 - \\
 & - 565,3 x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 - 399,3 x_1^2 x_2 x_3 - \\
 & - 1852 x_1 x_2^2 x_3 - 837 x_1 x_2 x_3^2 \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 y_{\text{вогн.}} = & 1605 x_1 + 2105 x_2 + 1395 x_3 - 388 x_1 x_2 + 24 x_2 x_3 + \\
 & + 517,33 x_1 x_2 (x_1 - x_2) + 517,33 x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 - \\
 & - 10,67 x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 - 106,67 x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 - 32 x_1^2 x_2 x_3 + \\
 & + 4010,66 x_1 x_2^2 x_3 - 570,66 x_1 x_2 x_3^2, \quad (7)
 \end{aligned}$$

де x_1, x_2, x_3 - відносне вмішування $\text{CaAl}_2\text{O}_4, \text{MgAl}_2\text{O}_4,$

$\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ відповідно.

З приведених симплекс-діаграм виявлено, що найбільшу міцність та вогнетривкість мають склади, які розташовані біля коноди $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, та вмішуваних не менш 50 мас.% магnezіальної шпінелі. Визначено технологічні параметри синтезу цементів: температура випалу клінкеру 1500-1800K в залежності від складу цементу, ізотермічна витримка 3 години.

З метою вивчення фізико-механічних властивостей жаромішних в'язучих в системі $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ було синтезовано ряд складів на основі композицій перерізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$, фазовий та хімічний склад, а також фізико-механічні властивості яких наведено в табл. 1. 1 2. Отримані результати свідчать про те, що усі досліджені склади мають в'язучі властивості і високі показники міцності: границя міцності на стиск (в залежності від фазового складу) після 28 діб тверднення в нормальних умовах 43-86МПа.

Розроблено технологію отримання жаромішного цементу з використанням твердих відходів розсолочування кальцінованої соди замість кальцій- та магнійвмішувачої сировини. Запропоновані цементи належать до гідравлічних в'язучих матеріалів з водоцементним відношенням 0,3-0,35; границею міцності на стиск після 7 діб тверднення 50-70 МПа. Розглянуто фізико-хімічні аспекти тверднення цементу, вмішувачого чотириккомпонентну сполуку та магnezіальну шпінель. Виявлено, що основними продуктами гідратациі є гідроалюмінати та гідроалюмосилікати кальцію, та гідроксили, алюмінію та кремнію які відрізняються від гідратних новоутворень чистої фази Q. Також присутні вторинні карбонати та складні кристалогідрати, саме таке поєднання фаз і забезпечує міцність та гідравлічну активність, а присутність магnezіальної шпінелі підвищує вогнетривкі властивості розробленого цементу.

Застосування жаростійкого цементу для виготовлення бетонів.

За допомогою математичного методу планування експерименту визначено кількісне співвідношення суміжних фракцій заповнювача. За наслідками експериментів були розраховані коефіцієнти поліномів, які відображають залежність міцності від гранулометричного складу заповнювача. Отримані результати дозволили побудувати діаграму "склад-властивість", за допомогою якої визначено оптимальне співвідношення суміжних фракцій заповнювача. Для отримання бетону

Таблиця 1.

Хімічний та фазовий склад клінкеру та параметри синтезу.

NN	Хімічний склад, мас.%				Фазовий склад, мас.%			Параметри синтезу	
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C ₂₀ M ₃ A ₁₃ S ₃	MA	CA	T, К	τ, Г
1.	40,8	4,4	48,2	6,6	100	-	-	1350	3
2.	-	28.2	71.8	-	-	100	-	1650	3
3.	35.4	-	64,6	-	-	-	100	1280	3
4.	20,4	16.3	60.0	3.3	50	50	-	1400	3
5.	38,1	2.2	56.4	3.3	50	-	50	1200	3
6.	17.7	14.1	68.2	-	-	50	50	1480	3
7.	30.6	10.3	54.2	4.9	75	25	-	1250	3
8.	10.2	22.2	66.0	1.6	25	75	-	1540	3
9.	39.5	3.3	52.3	4.9	75	-	25	1150	3
10.	36.8	1.1	60.4	1.7	25	-	75	1240	3
11.	8.9	21.1	70.0	-	-	75	25	1580	3
12.	26.6	7.1	66.3	-	-	25	75	1380	3
13.	29.3	9.2	58.2	3.3	50	25	25	1300	3
14.	19.2	15.2	64.0	1.6	25	50	25	1440	3
15.	27.9	8.1	62.3	1.7	25	25	50	1340	3
16.	25.4	10.8	61.5	2.3	33.3	33.3	33,3	1360	3

Таблиця 2.

Фізико-механічні властивості синтезованих цементів.

NN	В/Ц	Строки тужавіння, Г		Границя міцності на стиск, МПа,			
		початок	кінець	1 доба	3 доби	7 діб	28 діб
1	0.26	0.40	0.90	40	54	60	78
2	-	-	-	-	-	-	-
3	0.30	0.40	1.12	46	52	64	76
4	0.27	0.40	1.95	56	69	82	86
5	0.50	0.50	1.00	23	26	28	40
6	0.33	0.30	1.50	38	51	54	60
7	0.46	0.10	0.60	15	18	28	43
8	0.25	0.48	1.42	13	28	38	51
9	0.54	0.60	1.17	41	48	54	56
10	0.35	0.70	1.46	30	51	55	60
11	0.30	0.42	1.56	25	28	33	45
12	0.54	0.30	0.96	41	53	58	60
13	0.23	0.80	2.35	25	38	46	58
14	0.28	0.35	1.80	38	50	65	73
15	0.31	0.39	1.48	30	43	50	62
16	0.35	0.75	1.98	40	48	55	60

високої міцності необхідна трифракційна суміш заповнювача.

Розглянуто вплив різноманітних методів формування на механічну міцність бетонів. На основі проведених досліджень виявлено, що кращим є метод вібрुकладення, пресування можливо при виготовленні штучних виробів.

В даній роботі як заповнювач використовувалися електроплавленний корунд, периклаз та магнезіальна шпінель. Досліджувався вплив умов тверднення на механічні характеристики бетонів. З отриманих результатів виявлено, що жаропрочні бетони, вміщуючи як заповнювач корунд, мають найбільші показники міцності, що свідчить про спорідненість матрічного складу цементу та заповнювача. Тепловолога обробка при температурі 448 К та тиску 0,8 МПа прискорює процес тверднення бетону.

Розроблені нові склади жаростійких бетонів на основі цементу, вміщуючого вторинну сировину, характеризуються високою механічною міцністю (40-50 МПа) та вогнетривкістю > 1850 К.

Внаслідок проведених досліджень виготовлено експериментальну партію цементу марки "600" з використанням вторинних ресурсів в умовах Харківського цементного заводу. На його основі вироблено бетонні блоки, які витримали попередні іспити в промислових умовах відкритого акціонерного товариства "Балцем" і були рекомендовані до застосування.

ВИСНОВКИ

1. Вперше розроблено фізико-хімічні основи отримання жароміцних цементів на основі чотирикомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ (фаза Q).

2. Дана термодинамічна і кінетична оцінки, а також виявлені особливості реакції фазоутворення складної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ у сировинній суміші, яка складається з вуглекислого кальцію, оксидів магнію, алюмінію та кремнію. Встановлено, що твердофазові реакції синтезу фази Q починають здійснюватися з помітною швидкістю при температурі 1373К і процес утворення сполуки повністю завершується при 1573К. Визначено константи швидкості реакції фазоутворення та енергію активації процесу, яка дорівнює 18,9 кДж/моль.

3. Вперше досліджено в'язучі властивості та продукти гідратації чотирикомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$. Доведено, що основними продуктами процесу гідратації є гідратні новоутворення

алюмінатів кальцію, різної основності та гідроксили алюмінію і магнезії, саме таке поєднання фаз і забезпечує високу міцність цементного каменя.

4. Виявлена оптимальна область складів системи $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ придатна для одержання жароміцних цементів. Визначено температури плавлення та склади евтектик в перерізі $\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$.

5. Побудовано симплекс-діаграму міцності та вогнетривкості, що дозволило оптимізувати склади жаростійких цементів.

6. Розроблені нові склади жароміцного цементу на основі сполук перерізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ системи $\text{CaO-MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ з використанням твердих відходів розсолочування кальцінованої соди замість кальцій- та магнійвміщуючої сировини. Встановлено, що розроблені цементи належать до гідравлічних в'язучих матеріалів і в залежності від фазового складу характеризуються водоцементним відношенням 0,27-0,32; границею міцності на стиск після 7 діб тверднення 50-70 МПа.

7. Розглянуто фізико-хімічні аспекти тверднення одержаного цементу. Встановлено, що основними продуктами гідратації є гідроалюмінати та гідроалюмосилікати кальцію, а також гідроксили алюмінію та кремнію, як у колоїдному так і кристалічному стані.

8. Розроблено нові склади жаростійких бетонів на основі цементу, отриманого з використанням нетрадиційної сировини та заповнювачу - корунду, периклазу і магнезійної шпінелі, які характеризуються високою механічною міцністю (40-50 МПа) та вогнетривкістю (> 1850K).

9. Виготовлено експериментальну партію розробленого цементу марки "600" з використанням твердих відходів содового виробництва в умовах Харківського цементного заводу у розмірі 300 кг.

10. Попередні випробування в умовах ВАТ "Балцем" показали, що виготовлені вироби на основі розроблених цементів задовольняють вимогам, що висуваються до жаростійких матеріалів і були рекомендовані до застосування.

Основні матеріали дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Огнеупорные цементы на основе алюминатов, силикатов и цирконатов кальция. /Семенченко Е.А., Питак Я.Н., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Зеленцов С.З., Проскурня Е.М. - Тематич. отр. сборн.

УГНИИО. - Харьков-1993. - С. 156-160.

2. Рециркуляция вторичных ресурсов в технологии огнеупорных вяжущих материалов. / Е.А.Семенченко, Г.Н.Шабанова, Я.Н.Питак, А.О.Нагорный / Тем.отр.сборн.ОАО "УГНИИО" "Научные и практические результаты в технологии и службе огнеупоров" -Харьков -1996.- с.184-188

3. Семенченко Е.А., Шабанова Г.Н., Питак Я.Н. Комплексное использование отходов содового производства в строительной индустрии. // Цемент.-1997.-N 1.-с.27-29.

4. Семенченко Е.А., Шабанова Г.Н., Питак Я.Н., Проскурня Е.М. Оптимизация составов огнеупорного цемента с применением современного метода моделирования. // Труды Междунар. научно-техн. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье". - Харьков- Мишкольц-Магдебург.-1997.-ч.4.-с.164-166.

5. Semenchenko E.A., Shabanova G.N., Savenkov A.S., Nagornyy A.O. Secondary resources -are the perspective raw for refractory cement production. // 12th International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA'96. -Praha.-1996.-p.449.

6. Семенченко Е.А., Шабанова Г.Н., Савенков А.С. Утилизация твердых отходов рассолоочистки в технологии каустической и кальцинированной соды. // Тез.докл. конф. "Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейна".-Киев.-1995.-с.93-94.

7. Семенченко Е.А., Шабанова Г.Н., Питак Я.Н., Тараненкова В.В. Огнеупорные вяжущие материалы на основе вторичных ресурсов. // Тез. Міжнар. науково-техн. конф. "Розвиток технічної хімії в Україні". -Харків.-1995.-с.34.

8. Е.А.Семенченко, Г.Н.Шабанова, Я.Н.Питак, В.В.Тараненкова Ф.А.Васютин Использование отходов содового производства для получения огнеупорных цементов. // Тез.Междунар.конф."Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций".-Белгород -1995.-ч.1.-с.173-174.

9. Семенченко Е.А., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Ткачева З.И. Огнеупорные цементы системы CaO-ZrO-SiO_2 // Междунар.конф."Ресурсосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций".-Белгород.-1993.-ч.1-с.83.

10. Е.А.Семенченко, Г.Н.Шабанова, Я.Н.Питак, Е.М.Проскурня Геометрическая характеристика элементов системы $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ //Тез.Междунар.научно-техн.конф. "Информационные технологии: наука,

техника, технология, образование, здоровье". - Харьков - Мишкольц-
- Магдебург. - 1996. - с.152.

Семенченко О.О. Жароміцні цементи на основі композицій системи $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. - Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 - технологія тугоплавких неметалічних матеріалів, Харківський державний політехнічний університет, Харків, 1997 р.

Дисертація присвячена питанням отримання жароміцного цементу на основі чотирикомпонентної сполуки $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ (фаза Q) та магнезійної шпінелі. У роботі приведені теоретичні та експериментальні дослідження нещодавно відкритої фази Q з точки зору використання її в виробництві в'язучих матеріалів. Установлено, що дана сполука подібно фазі CaAl_2O_4 (CA) є гідралічноактивною та має високу міцність. На основі дослідженого монофазного в'язучого матеріалу був отриман жаростійкий цемент з використанням вторинних ресурсів замість кальцій- та магнійвміщуючої сировини. Запропоновано технологію виробництва жароміцних бетонних виробів на основі розроблених складів цементу та різноманітних заповнювачів. Випущено експериментальну партію блоків і одержані рекомендації до застосування.

Ключові слова: система, чотирикомпонентна сполука, жаростійкість, гідралічна активність, заповнювач, в'язуче, вторинна сировина, бетон.

Семенченко Е.А. Жаропрочные цементы на основе композиций системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. - Рукопись.

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

Диссертация посвящена вопросам получения жаропрочного цемента на основе четырехкомпонентного соединения $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ - (фаза Q) и магнезильной шпинели. В работе приведены теоретические и экспериментальные исследования недавно обнаруженной фазы Q с точки зрения использования ее в производстве вяжущих материалов. Установлено, что данное соединение подобно CaAl_2O_4 обладает гидрав-

лической активностью в сочетании с высокими прочностными характеристиками. На основе исследованного монофазного вяжущего был получен жаростойкий цемент с использованием вторичных ресурсов в качестве кальций- и магнийсодержащего сырья. Предложена технология производства жаропрочных бетонных изделий на основе разработанных составов цементов с различными заполнителями. Выпущена экспериментальная партия блоков и получены рекомендации к применению.

Ключевые слова: система, четырехкомпонентное соединение, жаростойкость, гидравлическая активность, заполнитель, вяжущее, вторичное сырье, бетон.

Sementchenko E.A. Hot-resistant cements on the base of $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system compositions.

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

The thesis is devoted to handle topics the quaternary compound $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}$ (Q-phase) and magnesium spinel hot-resistant cement obtaining. The theoretical and experimental investigations of Q-phase found to use it in binders manufacture are made. It is established that compound given similar CaAl_2O_4 and has good hydraulicity in combination with the high strength properties. Single-phased binder developed hot-resistant cement with secondary resources as calcium-and magnesium-containing raw using has been obtained. The different aggregates hot-resistant cement production technology on the base of cement contents developed is proposed. An experimental lot of blocks has been produced and it is advisable to use its.

Key words: system, quaternary combination, hot-resistance, hydraulicity, aggregate, binder, secondary resources, concrete.

Автор висловлює ширю подяку за неоціненні поради та допомогу, які було надано під час роботи над дисертацією, к.т.н., ст. наук. співробітнику кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалів Харківського державного політехнічного університету Шабановій Галині Миколаївні.

Отпечатано на ризографе ООО «Либра»
Формат 60x84 1/16. Объем 5. п. л.
Тираж 100 экз.
310002 Харьков, ул. Чернышевского, 41, оф. 205

434480

