УДК 666.762.16:621.8

Канд. техн. наук В. В. Песчанская[1], Ю. А. Онасенко[1],
д-р техн. наук Я. Н. Питак[2]
([1]Национальная металлургическая академия Украины,
г. Днепропетровск, Украина;
[2]НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)

Исследование структурно-фазовых превращений в композиции «высокоглиноземистый цемент — микрокремнезем»

Введение

К активным реагентам матричной части низкоцементных алюмосиликатных бетонов относятся высокоглиноземистый цемент, микрокремнезем и глиноземсодержащие добавки, которые в условиях высокотемпературного нагрева участвуют в синтезе новых фаз. Состав и количество образующихся фаз (муллит, анортит, ортосиликат кальция и кристобалит), а также аморфной фазы определяется соотношением реакционных компонентов и оказывает влияние на изменение свойств бетона в условиях температур эксплуатации [1—5]. Химический и гранулометрический состав микрокремнезема, морфологические особенности частиц существенно влияют на характер протекания процессов гидратации цемента, реотехнологические свойства бетона и минералогический состав новообразований в условиях высокотемпературного нагрева [2; 6—9]. Исследованиями фазового состава алюмосиликатных бетонов на шамотном заполнителе при соотношении «высокоглиноземистый цемент — микрокремнезем» 1 : 1 в интервале температур 900—1300 °С установлено образование кристобалита, анортита, геленита и стеклофазы, обеспечивающей спекание композита, уплотнение и упрочнение бетона [2]. С увеличением количества микрокремнезема (при соотношении 1 : 3) фазовый состав характеризуется образованием тридимита и кристобалита [10].

Учитывая неоднозначность фазового состава новообразований композиции «высокоглиноземистый цемент — микрокремнезем» и определяющее влияние этих новообразований на особенности формирования структуры связующей межзеренного пространства заполнителя, исследование процессов структуро- и фазообразования является актуальным для проектирования бетонов с эффективной структурой.

Материалы и методы исследований

Для проведения исследований использовали микрокремнезем (шламовые отходы Стахановского завода ферросплавов), высокоглиноземистый цемент Gorkal-70 (Польша), шамот марки ШКВ-2 по ТУУ 322-7-00190503-083-97 (ПАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат»). По данным петрографического анализа микрокремнезем представлен аморфным кремнеземом с незначительными примесями железа, углеродсодержащих веществ и кристаллического кварца. Частицы микрокремнезема сферической и удлиненной формы с размерами до 4 мкм (преимущественно менее 1 мкм) соединены в сегрегированные конгломераты [6; 7]. Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов, %

Материал	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	C
Цемент Gorkal-70	0,32	70,72	—	0,96	28,00	—	—	—	—
Микрокремнезем	88,63	1,68	0,01	3,25	1,21	1,29	0,52	0,62	2,79
Шамот ШКВ-2	59,97	36,00	1,15	1,02	0,61	0,47	0,38	0,40	—

Исследование процессов фазо- и структурообразования проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3), электронной микроскопии (растровый микроскоп РЭМ-106И) на образцах, изготовленных из смесей «высокоглиноземистый цемент (Ц) — микрокремнезем (МК)» при соотношении Ц : МК = 3 : 1; 1 : 1; 1 : 3, увлаженных водой (водотвердое отношение 0,40) и обожженных при температурах 1300 и 1450 °С с выдержкой 5 ч. Экспериментальные образцы-кубы с размером ребра 70 мм изготавливали методом виброформования (частота 50 Гц, амплитуда 0,5 мм) из масс влажностью 8,5 % следующего состава: шамот фр. 6—3 мм — 20 %, фр. 3—0,088 мм — 40 %, матричный компонент — 40 % (шамот фр. <0,088 мм — 30 %, цемент и микрокремнезем в количестве 10 %). В качестве дефлокулянта использовали триполифосфат натрия — 0,15 % (сверх 100 %). Сформованные образцы выдерживали на воздухе в течение 2 суток, после чего подвергали сушке и обжигу при 1450 °С. Исследование структуры низкоцементного шамотного бетона проводили на поляризационном микроскопе МИН-8. Определение показателей свойств бетона — кажущейся плотности, открытой пористости, предела прочности при сжатии — проводили в соответствии с ГОСТ 2409—95 и ГОСТ 4071.1—94.

Экспериментальная часть

Согласно диаграмме состояния системы $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ [11] в области исследуемых составов композиций «цемент—микрокремнезем» их фазовый состав представлен жидкой и кристаллическими фазами. По результатам теоретических расчетов (табл. 2.) твердая фаза представлена: $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (CA_6); $2CaO \cdot Al_2O_3$ SiO_2 (C_2AS); $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (CAS_2); SiO_2 (кристобалит); $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (A_3S_2).

Таблица 2

Фазовый состав исследуемых композиций

Состав, %		Соотношение Ц : МК	Жидкая фаза, %	Твердая фаза, %	В том числе в твердой фазе				
Ц	МК				CA_6	CAS_2	C_2AS	SiO_2	A_3S_2
75	25	3:1	65,0	35,0	6,7	16,4	11,9	—	—
50	50	1:1	24,5	75,5	—	52,8	—	11,2	11,5
25	75	1:3	82,6	17,4	—	7,4	—	9,0	1,1

Дифракционные картины образцов композиций после обжига при 1300 °С (рис. 1) указывают на присутствие моно- и диалюмината кальция (для СА и CA_2 $d \cdot 10^{-10}$, м = 2,97; 2,92; 2,37; 2,19; 2,12; 1,92 и $d \cdot 10^{-10}$, м = 4,46; 2,76; 2,607; 2,52 соответственно), анортита ($d \cdot 10^{-10}$, м = 6,32; 4,05; 3,5; 3,2; 3,14; 3,08; 2,86; 2,64; 2,06; 1,93; 1,76; 1,52) и геленита ($d \cdot 10^{-10}$, м = 4,13; 3,73; 3,22).

Кроме доминирующих кристаллических фаз идентифицированы рефлексы, относящиеся к α-кварцу ($d \cdot 10^{-10}$, м = 4,48; 4,27; 2,22; 1,42), тридимиту ($d \cdot 10^{-10}$, м = 3,79; 2,49) и муллиту ($d \cdot 10^{-10}$, м = 3,36; 2,12; 1,84).

На рентгенограмме композиции Ц : МК = 3 : 1 (рис. 1, *а*) отмечена наибольшая интенсивность пиков геленита, моно- и гексаалюмината кальция ($d \cdot 10^{-10}$, м = 2,03; 1,53; 1,38); дифракционный максимум ($d \cdot 10^{-10}$, м = 4,05) является результатом наложения пиков кристобалита и анортита. На дифрактограмме композиции Ц : МК = 1 : 1 (рис. 1, *б*) количество и интенсивность рефлексов соответствующих анортиту превалирует над остальными кристаллическими фазами (муллит, кристобалит, геленит, моно- и диалюминат кальция). Характер изменения дифракционной картины композиции Ц : МК = 1 : 3 (рис. 1, *в*) указывает на увеличение аморфного фона в области 2θ: 15—20° и 45—54° при одновременном снижении интенсивности пиков кристаллических фаз.

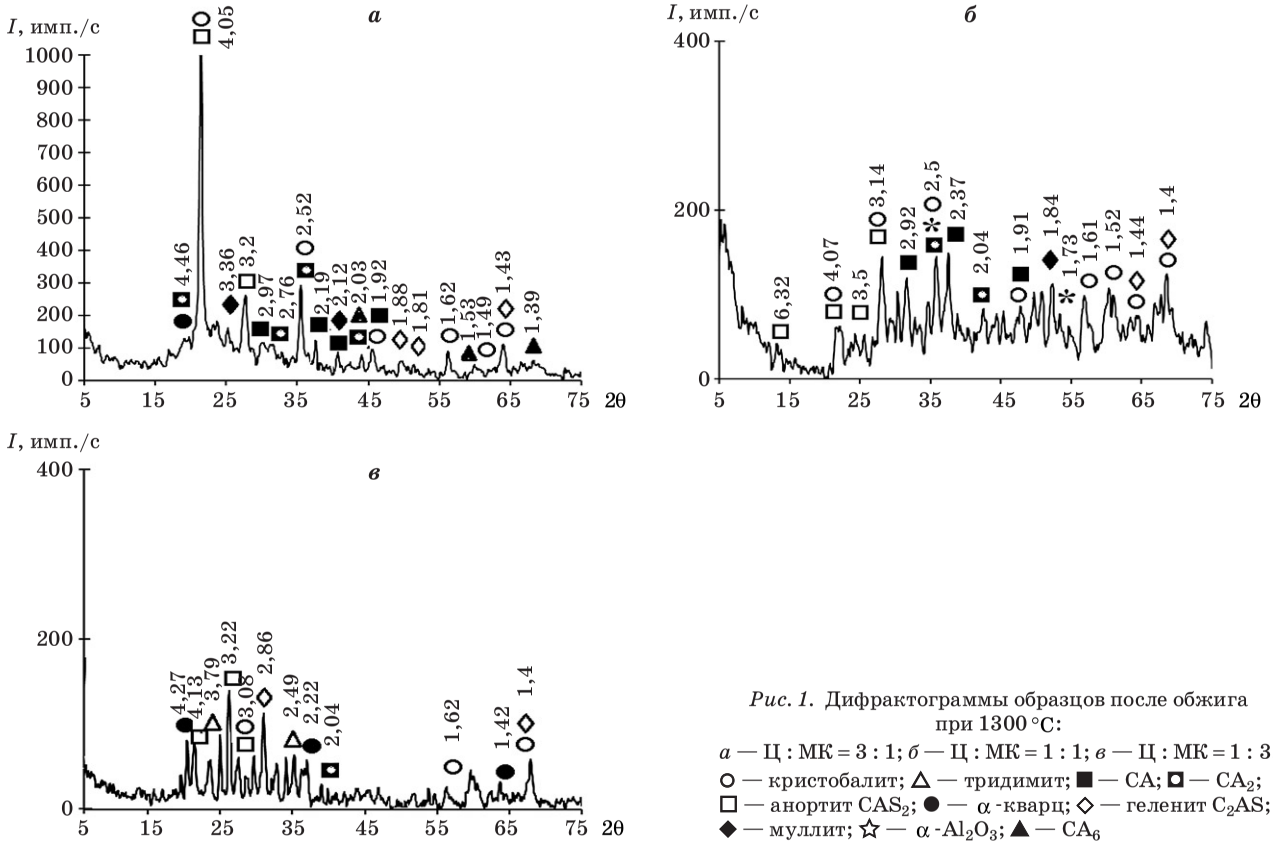

Рис. 1. Дифрактограммы образцов после обжига при 1300 °С:

а — Ц : МК = 3 : 1; *б* — Ц : МК = 1 : 1; *в* — Ц : МК = 1 : 3;
○ — кристобалит; △ — тридимит; ■ — CA; ◘ — CA_2;
□ — анортит CAS_2; ● — α-кварц; ◇ — геленит C_2AS;
◆ — муллит; ☆ — α-Al_2O_3; ▲ — CA_6

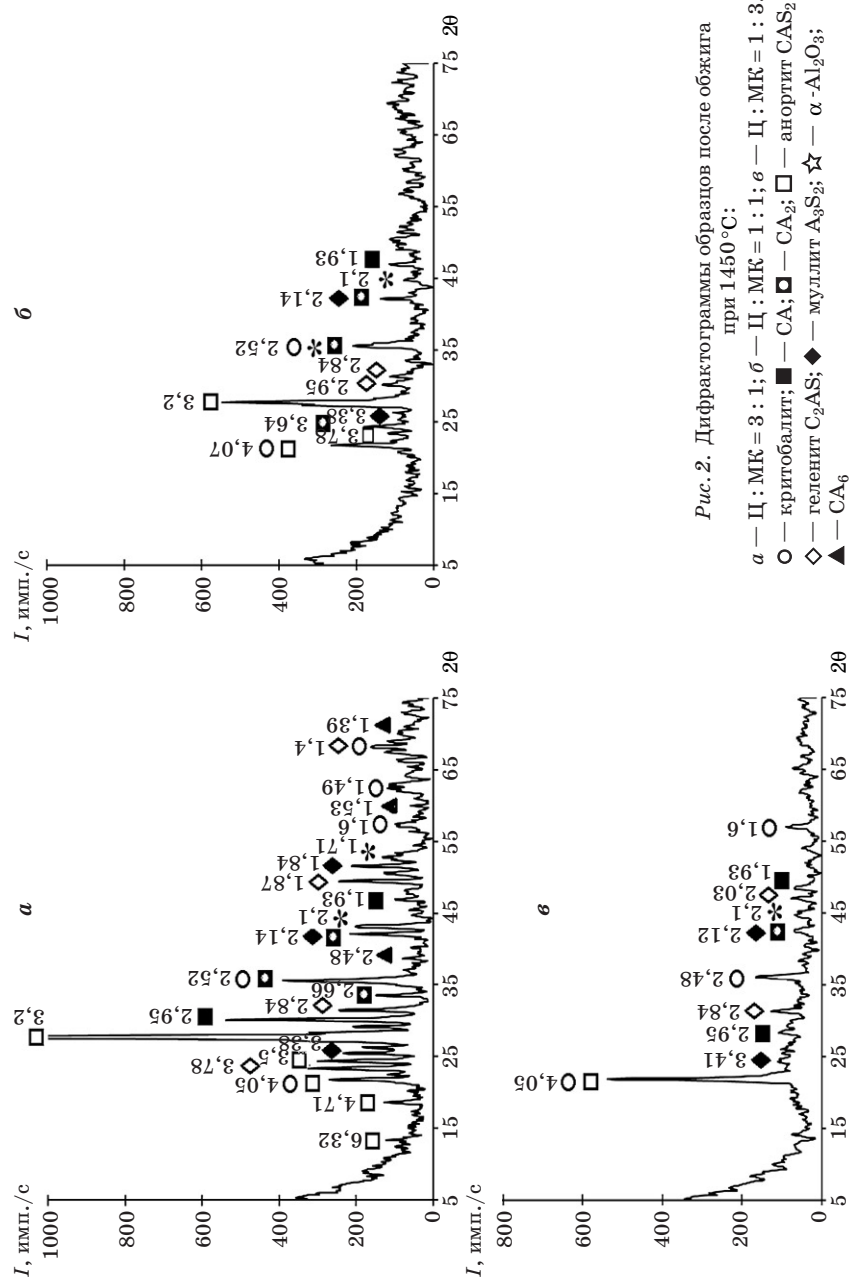

Рис. 2. Дифрактограммы образцов после обжига при 1450 °С:

а — Ц : МК = 3 : 1; *б* — Ц : МК = 1 : 1; *в* — Ц : МК = 1 : 3.

○ — критобалит; ■ — СА; ◘ — CA_2; □ — анортит CAS_2;

◇ — геленит C_2AS; ◆ — муллит A_3S_2; ☆ — α-Al_2O_3;

▲ — CA_6

Сопоставительный анализ дифрактограмм образцов композиций, обожженных при температурах 1450 °С (рис. 2) и 1300 °С (рис. 1), указывает на увеличение интенсивности и количества дифракционных максимумов муллита ($d \cdot 10^{-10}$, м = = 3,38; 2,14;1,84), анортита ($d \cdot 10^{-10}$, м = 6,32; 4,71; 4,05; 3,5; 3,2), геленита ($d \cdot 10^{-10}$, м = 3,78; 2,84; 1,87; 1,4), α-кристобалита ($d \cdot 10^{-10}$, м = 4,07; 2,52), моно- и диалюминатов кальция ($d \cdot 10^{-10}$, м = 2,95; 1,93; $d \cdot 10^{-10}$, м = 2,66; 2,52; 2,14), а изменение соотношения Ц : МК от 3 : 1 до 1 : 3 сопровождается повышением количества аморфной фазы в области 2θ 10—20° и 55—75°.

Изменение дифракционной картины образцов композиций, обожженных при 1300 и 1450 °С, показывает, что по мере увеличения содержания микрокремнезема возрастает количество аморфной фазы, что является результатом присутствия в составе микрокремнезема примесей и обусловливает различия фазового состава по результатам теоретических расчетов (табл. 2) и рентгенофазового анализа (рис. 1 и 2).

Электронномикроскопические исследования выявили различия в структуре образцов композиций, обожженных при температуре 1450 °С (рис. 3—5).

На микрофотографиях образца композиции Ц : МК = 3 : 1 (рис. 3, *а*, *б*) наблюдаются мелкие кристаллы анортита удлинненной дендритной формы диаметром 5—10 мкм в поперечнике и длиной 30—100 мкм, срощенные в кристаллические древовидные

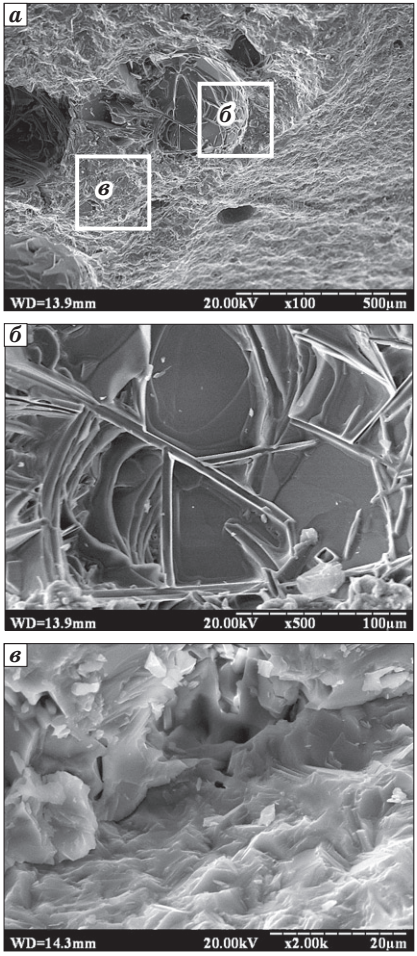

Рис. 3. Микрофотографии излома образца композиции Ц : МК = 3 : 1

сростки, скрепленные стекловидными пленками. Кристаллы таблитчатой и призматической формы размером 2—10 мкм (рис. 3, *в*), подобные гелениту, характеризуются прорастанием в аморфную фазу. Структура образца отличается наличием пор размером 100—200 мкм и участков стекловидной фазы, оконтуренной сеткой иглоподобных кристаллов анортита; наблюдаются изолированные участки аморфной фазы.

Поверхность излома образца композиции Ц : МК = 1 : 1 (рис. 4) отличается уплотненной структурой, с плотно

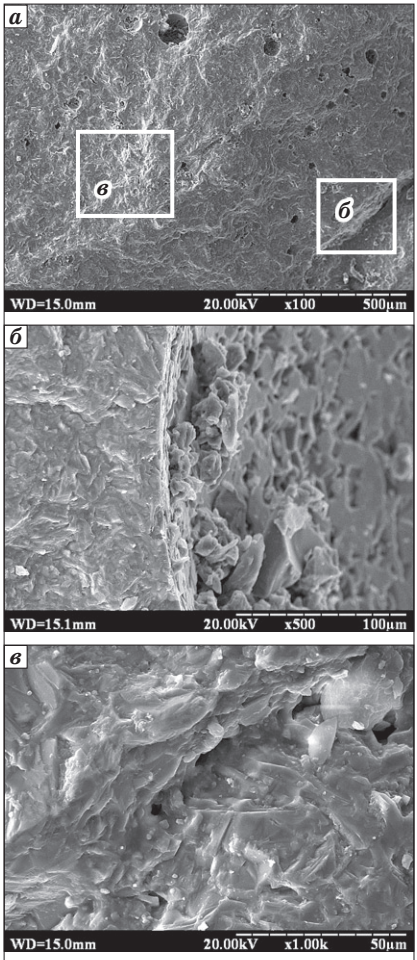

Рис. 4. Микрофотографии излома образца Ц : МК = 1 : 1

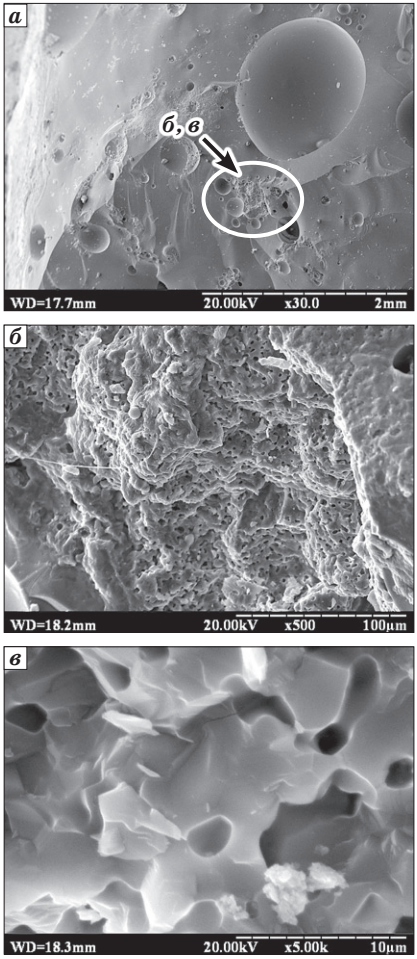

Рис. 5. Микрофотографии излома образца композиции Ц : МК = 1 : 3

прилегающими конгломератами из таблитчатых кристаллов геленита размером 5—10 мкм (рис. 4, *б*, *в*) и скоплений кристаллов анортита (рис. 4, *в*); отмечено образование мелких коротко-призматических кристаллов муллита (размером менее 5 мкм) на участках аморфной фазы.

Отличительной особенностью образца композиции Ц : МК = 1 : 3 является губчатая структура, сформированная из чередующихся фрагментов монолитной аморфной фазы, окружающей многочисленные поры размером 10—20 мкм (рис. 5).

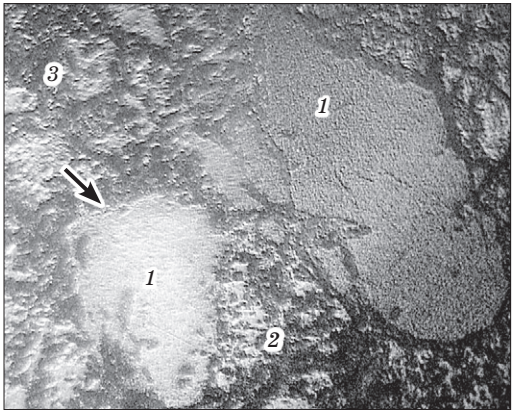

Рис. 6. Микроструктура низкоцементного шамотного бетона (Ц : МК = 1 : 1): *1* — шамот, *2* — связка, *3* — поры (черное)

Соотношение новообразующихся фаз в процессе высокотемпературных взаимодействий микрокремнезема и минералов цемента, взаимное распределение фаз оказывают определяющее влияние на плотность и прочность контактов новообразований с заполнителем. При этом соотношение Ц : МК = = 1 : 1 в матричной части бетона является наиболее эффективным и обеспечивает формирование низкопористой и прочной структуры бетона (табл. 4, рис. 6).

Таблица 4

Показатели свойств бетонных образцов после обжига при 1450 °С

Соотношение Ц : МК в матрице	Кажущаяся плотность, г/см^3	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, Н/мм^2
3 : 1	2,22	16,4	43,4
1 : 1	2,25	15,8	55,8
1 : 3	2,27	14,2	29,8

Микростуктура бетона характеризуется плотным контактом зерен шамота округлой формы со связкой и незначительным количеством пор размером 0,025—2 мм. Связующее вещество представлено в основном моноалюминатом кальция, муллитом, кристаллами анортита с размером 4—6 мкм, армирующими стеклофазу.

Выводы

Проведенными исследованиями показано, что соотношение цемента и микрокремнезема в матрице шамотного бетона в условиях высокотемпературного нагрева определяет форму и размеры кристаллических новообразований, распределение жидкой и твердой фазы в структуре материала связки между зернами заполнителя. Установлено эффективное соотношение цемента и микрокремнезема (1 : 1), обеспечивающее формирование прослоек аморфной фазы, армированной кристаллами анортита, что способствует упрочнению и уплотнению микроструктуры бетона в условиях высоких температур.

Библиографический список

1. *Страхов В. И.* Об изменении фазового состава матриц огнеупорных бетонов $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ при термическом воздействии / В. И. Страхов, В. В. Коржиков, Е. А. Павлова [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2007. — № 8. — С. 3—7.

2. Влияние качества микрокремнезема на реологию цементного теста и характеристики низкоцементного жаростойкого бетона на шамотном заполнителе / [Гоберис С., Антонович В., Пундене И., Стонис Р.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 5.— С. 41—46.

3. *Myhre B.* Microsilica in refractory castables. — How does microsilica quality influence perfomance? / B. Myhre // Proc. UNITECR´05, New Orleans, USA, Nov. 8—11, 2005. — Orlando, Florida, USA, 2005. — P. 191—195.

4. *Myhre B.* Substitution of Reactive Alumina with Microsilica in Low Cement and Ultra Low Cement Castables. Part I: Properties Related to Installation and Demoulding / B. Myhre, Aase M. Hundere // Proc. UNITECR´97, New Orleans, USA, Nov. 4—7, 1997. — New Orleans, 1997. — P. 91—100.

5. *Gogtas C.* Preparation and characterization of self-flowing refractory material containing 971U type microsilica / C. Gogtas, N. Unlu, A. Odabasi [etc.] // Advances in Applied Ceramics. — 2010.— Vol. 109, No 1. — P. 6—11.

6. *Шевцов Р. Н.* Влияние микрокремнезема на свойства низкоцементных огнеупорных бенов / Р. Н. Шевцов, Ю. А. Онасенко, О. С. Наумов // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. — № 111. — С. 154—160.

7. *Песчанская В. В.* Исследования процессов гидратации в системе «алюминаткальциевый цемент — микрокремнезем» / В. В. Песчанская, Ю. А. Онасенко // Вестник НТУ «ХПИ». — 2012. — № 48. — С. 146—156.

8. *Онасенко Ю. А.* Высокотемпературные процессы фазообразования в системе «цемент «Gorkal-70» — микрокремнезем» / Ю. А. Онасенко, В. В. Песчанская // Технологический аудит и резервы производства. — 2013. — № 1/2 (9). — С. 25—28.

9. *Гоберис С.* Исследование термостойкости низкоцементных жаростойких бетонов / С. Гоберис, И. Пундене // Огнеупоры и техн. керамика. — 2001. — № 2. — С. 34—38.

10. *Гоберис С. Ю.* Влияние микросилиция на свойства жаростойкого бетона с заполнителем из лома шамота / С. Ю. Гоберис, И. И. Пундене // Огнеупоры и техн. керамика. — 1998. — № 9. — С. 13—16.

11. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — К. : Наук. думка, 1970. — 544 с.

Рецензент к. т. н. Хончик И. В.