

*Канд. техн. наук В. В. Мартиненко,  
канд. техн. наук Н. М. Казначеева,  
д-р техн. наук Я. М. Пітак, В. Г. Дубовіс,  
канд. техн. наук В. В. Варганов, Т. Г. Тишина  
(ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
м. Харків, Україна)*

## **Дослідження фазоутворення в анортитових теплоізоляційних бетонах, що призначені для печей з вуглецьвмісним середовищем**

### **Вступ**

Футерівки агрегатів для підготовки металу перед прокатом, печей відпалу металічних заготовок, реакторів риформінгу або конверсії природного газу, трубчастих печей і колекторів технологічних ліній виробництва аміаку піддаються дії складних за сполуками відновлювальних середовищ за температур від 500 до 1300 °С з високими швидкостями газових потоків [1]. Відпал металічних заготовок деталей, які застосовують в автомобіле-, моторо-, машинобудуванні та інших галузях промисловості, виконують зазвичай у вуглецьвмісному середовищі з метою захисту їхньої поверхні від окислення. Основним агресивним агентом такого відновлюваного середовища є монооксид вуглецю. До матеріалів, що піддаються дії відновників, висувають підвищені вимоги до обмеженого вмісту домішок  $Fe_2O_3$  (не більше 1 %) і вільного (не зв'язаного у сполуки)  $SiO_2$ , схильних до відновлення, що призводить до руйнування футерівки в процесі служби [2; 3]. Тому для футерівки цих печей використовують легковагі вогнетриви корундові марки КЛ-1,3 або мулітокремнеземисті марки МКРЛ-0,8, які містять мінімальну кількість таких домішок. Окрім дії вуглецьвмісного середовища, робочий шар футерівки піддається термоудару під час завантаження у піч та вивантаження з печі металевих деталей, тому перевагу слід віддати теплоізоляційним бетонам, які порівняно з формованими легковагими вогнетривами мають високу термостійкість внаслідок характерної фрагментованої структури [4].

На світовому ринку є широкий асортимент вогнетривких теплоізоляційних бетонів від шамотних до корундових з температурами служби від 900 до 1800 °С, які працюють як у пові-

тряному, так і відновлюваному середовищі [5—8]. Для роботи у відновлювальних умовах у ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО» спеціально розроблено бетони на анортитових [9; 10] заповнювачах. Новітні бетони поєднують високу стійкість до відновлення та ефективну теплоізоляційну здатність внаслідок мікропористої структури заповнювачів. Виготовляють теплоізоляційні бетони на анортитовому мікропористому заповнювачі за ТУ У 26.21-00190503-344:2011 двох марок: САНБТ-0,8 та САНБТ-1,3 з уявною щільністю 0,8 і 1,3 г/см<sup>3</sup>, границею міцності при стисненні не менше 1,5 та 3,5 Н/мм<sup>2</sup>, теплопровідністю за середньої температури 350 °С — 0,18 і 0,30 Вт/(м·К) відповідно [9]. Зміну фізико-механічних властивостей цих бетонів у вуглецевмісному середовищі за температури 1200 °С з витримками 20, 50 та 80 год вивчено в роботі [11] та показано, що зі збільшенням витримки до 80 год хімічний склад зразків залишається незмінним, а міцність зростає практично без зміни уявної щільності зразків бетонів.

Склади теплоізоляційних бетонів на основі анортитового легковагого заповнювача та високоглиноземистого цементу містять добавки спученого перліту, а бетон марки САНБТ-1,3 — ще й добавку тонкомеленого дистенсиліманітового концентрату. Взаємодію основних оксидів, які складають названі бетони, описує діаграма стану системи CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, яку детально розглянуто в роботах [12; 13].

Аналіз діаграми стану системи CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> показує, що з двох потрійних сполук — геленіту (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>AS)<sup>1</sup> та анортиту (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> = CAS<sub>2</sub>) — із приблизно рівними температурами плавлення для виробництва вогнетривких матеріалів кращим є анортит, оскільки в даній системі він співіснує з найбільш вогнетривкими сполуками. Перевага анортиту полягає також в його низькому коефіцієнті теплового розширення [12], що позитивно позначається на термостійкості вогнетривких матеріалів. Автори [14] вказують, що в системі CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> хід реакцій при нагріванні суміші оксидів (або суміші CaCO<sub>3</sub> з кремнеземом та глиноземом) залежить від співвідношення компонентів та первинно синтезуються β-C<sub>2</sub>S і CA, тобто продукти, характерні для двокомпонентних систем. Лише після починається утворення потрійних фаз — C<sub>2</sub>AS та CAS<sub>2</sub>. Геленіт виникає переважно при взаємодії беліту та глинозему за реакцією 2CS + A = C<sub>2</sub>AS. Значно повільніше йде реакція C<sub>2</sub>AS + 2S = CAS<sub>2</sub> + CS, що призводить до утворення анортиту ра-

<sup>1</sup> Тут і далі прийнято умовні позначення: CaO = C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = A, SiO<sub>2</sub> = S, H<sub>2</sub>O = H.

зом з псевдоволластонітом. Вважаємо, що утворення останнього як низькотемпературної фази вельми не бажано у вогнетривких бетонах.

Однак вогнетривкі бетони складаються не з вільних оксидів, а мають поліфазовий склад, тому представляє науковий інтерес розгляд можливих твердофазових реакцій між компонентами, перш за все у тонкодисперсній сполучній частині, більш активній до взаємодії внаслідок її високої питомої поверхні.

Метою даної роботи є дослідження взаємодії компонентів поліфазового складу анортитових теплоізоляційних бетонів, результати яких можуть бути цілеспрямовано використані для більш ефективного виводу бетонів на робочий режим і в умовах служби. Тому в задачі роботи покладено виконання термодинамічного аналізу твердофазових реакцій між компонентами тонкодисперсної сполучної частини бетону, більш активної, як зазначено вище, до взаємодії внаслідок її високої питомої поверхні, та вивчення фазоутворення під час нагрівання до температури служби.

### Теоретичні розрахунки

Термодинамічний аналіз твердофазових реакцій дозволяє вирішити питання стійкості окремих фаз і сполук, а також встановити найбільш загальні закономірності протікання хімічної взаємодії в твердій фазі [15, с. 237].

У системі  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  простежується можливість протікання твердофазових реакцій в інтервалі температур  $298-1785 \text{ K}^1$  і утворення бінарних і потрійних сполук (анортиту та геленіту). Розрахунок імовірності утворення сполук виконано для основних фаз компонентів сполучної частини бетону, тому що саме сполучну частину представлено тонкодисперсними матеріалами, схильними до взаємодії.

Сполучна частина теплоізоляційної бетонної суміші складається з високоглиноземистого цементу, дистенсиліманітового концентрату струминного помелу та спученого перліту. Основними фазами високоглиноземистого цементу є ді- та моноалюмінат кальцію —  $\text{CA}_2$  і  $\text{CA}$ . Основними фазами дистенсиліманітового концентрату є дистен (кіаніт) —  $\text{AS(k)}$  — та силіманіт —  $\text{AS(s)}$ . Перліт є вулканічним склом, термодинамічні характеристики для якого відсутні, тому в розрахунках його не враховано.

<sup>1</sup> У даному розділі значення температури наведено за шкалою Кельвіна, як це прийнято для термодинамічних розрахунків.

Розрахунок виконано для чотирьох варіантів реакцій взаємодії ківаніту і моноалюмінату / діалюмінату кальцію з утворенням небажаного в нашому випадку геленіту або переважного анортиту, а також чотирьох аналогічних реакцій взаємодії силіманіту і моноалюмінату / діалюмінату кальцію:

- 1)  $AS(k) + 2CA = C_2AS + 2A;$
- 2)  $2AS(k) + CA = CAS_2 + 2A;$
- 3)  $AS(k) + 2CA_2 = C_2AS + 4A;$
- 4)  $2AS(k) + CA_2 = CAS_2 + 3A;$
- 5)  $AS(s) + 2CA = C_2AS + 2A;$
- 6)  $2AS(s) + CA = CAS_2 + 2A;$
- 7)  $AS(s) + 2CA_2 = C_2AS + 4A;$
- 8)  $2AS(s) + CA_2 = CAS_2 + 3A.$

Однак при затворенні бетонної суміші водою високоглиноземний цемент реагує з водою із утворенням гідроалюмінатів кальцію. За даними [16] при твердінні  $CA_2$  аж до 28 діб склад продуктів гідратації представлено гідроалюмінатами кальцію  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$  та  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$  ( $CAH_{10}$  й  $C_2AH_8$ ) і гідроксидом алюмінію ( $Al(OH)_3 = \frac{1}{2} AH_3$ ), гідратований  $CA$  —  $CAH_{10}$  та  $C_2AH_8$ . При нагріванні до  $\sim 600$  К за даними ДТА гідрати розкладаються, послідовно в 2 етапи втрачаючи молекули кристалогідратної води. Термодинамічний розрахунок за участю гідроалюмінатів кальцію виконували із урахуванням переходу води з рідкого стану в газоподібний за температури 373 К для наступних реакцій:

- 9)  $AS(k) + 2CAH_{10} = C_2AS + 2AH_3 + 14H;$
- 10)  $2AS(k) + CAH_{10} = CAS_2 + 2AH_3 + 4H;$
- 11)  $AS(k) + C_2AH_8 = C_2AS + AH_3 + 5H;$
- 12)  $4AS(k) + C_2AH_8 = 2CAS_2 + 2AH_3 + AH + H;$
- 13)  $AS(s) + 2CAH_{10} = C_2AS + 2AH_3 + 14H;$
- 14)  $2AS(s) + CAH_{10} = CAS_2 + 2AH_3 + 4H;$
- 15)  $AS(s) + C_2AH_8 = C_2AS + AH_3 + 5H;$
- 16)  $4AS(s) + C_2AH_8 = 2CAS_2 + 2AH_3 + AH + H.$

Для розрахунку термодинамічні характеристики сполук обрано з [17] і подано в табл. 1.

Розрахунок зміни вільної енергії реакцій ( $\Delta G$ ) проводили за порядком, який надано у [15]. Результати розрахунків, що виконані за допомогою ПЕОМ у програмному додатку Excel 2010 до Microsoft Office 2010 для Windows 7, наведено на рис. 1 і 2.

Таблиця 1

Термодинамічні характеристики фаз, що враховані в розрахунку

Формула сполуки	Теплота утворення із елементів $\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	Вільна енергія утворення з елементів $\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$C_p = f(T)$ , Дж/(моль · К)			Інтервал температур, К
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$Al_2O_3-\alpha$	-1676,73	-1583,45	114,84	12,81	-35,46	298—1800
$Al(OH)_3$	-1292,88	-1154,72	36,22	190,92	0,00	298—425
$AlO(OH)-\gamma$	-988,46	-913,81	60,42	17,58	0,00	298—500
СА	-2328,61	-2209,37	150,77	41,78	-33,33	298—1800
$CA_2$	-4007,02	-3797,85	276,71	22,94	-74,53	298—1800
$C_2AH_8$	-5439,49	-4821,27	286,29	642,46	0,00	—
$CAH_{10}$	-5323,10	-4620,97	284,07	763,92	0,00	—
$C_2AS$	-4007,19	-3808,31	266,87	33,49	-63,64	298—1700
$CAS_2$	-4242,61	-4016,82	269,71	57,36	-70,72	298—1700
AS(k)	-2596,28	-2453,09	171,87	29,22	-52,17	298—1500
AS(s)	-2590,92	-2444,04	164,54	33,66	-46,14	298—1500
$H_2O$ г	-241,98	-228,74	30,56	10,30	0,00	298—2750
$H_2O$ ж	-286,02	-237,34	52,96	49,53	7,24	273—373

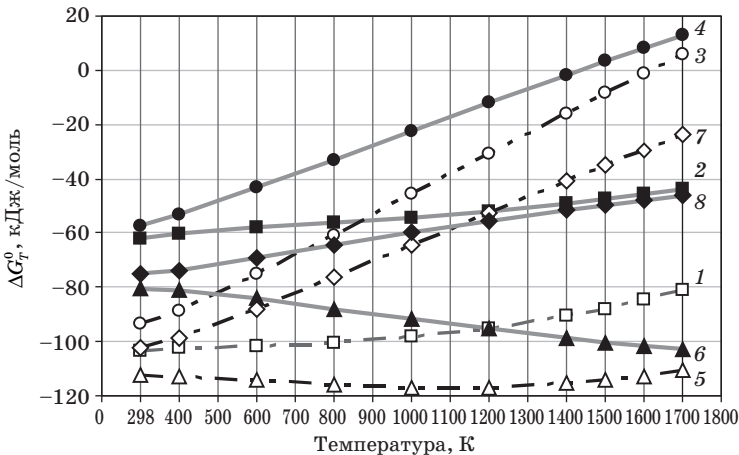


Рис. 1. Залежність зміни енергії Гіббса від температури для реакцій № 1—8

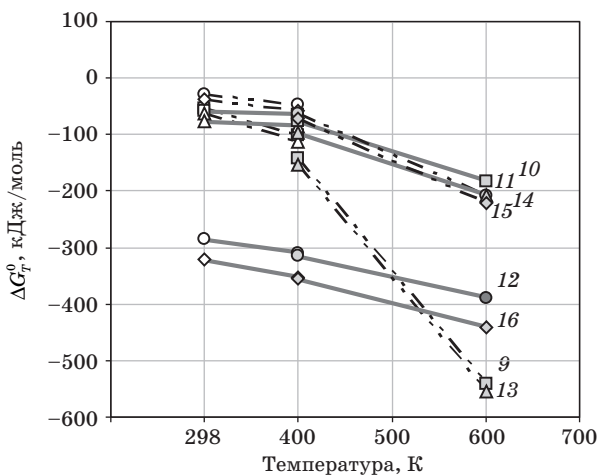


Рис. 2. Залежність зміни енергії Гіббса від температури для реакцій № 9—16

З поданих на рис. 1 розрахункових даних випливає, що ймовірність проходження всіх розглянутих реакцій № 1—8 існує більшою чи меншою мірою до температури 1400 К, оскільки всі значення зміни енергії Гіббса мають негативний знак. Однак із підвищенням температури для реакцій № 1—4, 7, 8 абсолютні значення  $\Delta G_T^0$  зменшуються і, отже, ймовірність зазначених реакцій знижується. Проходження реакції № 4 стає неймовірним вище 1400 К, а для реакції № 3 — вище 1600 К. Максимальне негативне значення  $\Delta G_T^0$  належить утворенню геленіту за реакцією № 5, тобто ймовірність його утворення у стехіометричній суміші силіманіту і моноалюмінату кальцію максимальна в усьому вивченому діапазоні температур, що збігається з даними роботи [14] про першочергове утворення геленіту. Але із підвищенням температури збільшується ймовірність утворення анортиту за реакцією № 6, і за температури 1700 К абсолютне значення  $\Delta G_T^0$  реакції № 6 майже досягає значення  $\Delta G_T^0$  для реакції № 5, тобто у стехіометричній суміші силіманіту і моноалюмінату кальцію із підвищенням температури до 1700 К із однаковою ймовірністю можливе утворення як геленіту, так і анортиту.

Представлені на рис. 2 дані свідчать про те, що за реакціями № 9—16 взаємодія гідроалюмінатів кальцію, які утворюються у результаті гідролізу  $CA$  і  $CA_2$  у ВГЦ, із кіанітом і силіманітом є більш ймовірною, до того ж із зростанням температури до 600 К така ймовірність збільшується. Найбільш ймовірним є утворення анортиту за реакціями № 12 і 16, проте із зростанням

температури від 400 до 600 К можливим є також утворення геленіту за реакціями № 9 і 13.

Таким чином, із термодинамічної точки зору в усіх розглянутих стехіометричних реакціях імовірність утворення і анортиту і геленіту є високою, при цьому у низькотемпературній області ймовірнішою є взаємодія кіаніту і силіманіту із гідроалюмінатами кальцію.

### Експериментальна частина

З огляду на використання природних матеріалів, що містять деяку кількість домішок, і відхилення від стехіометрії анортиту в складі сировинної суміші, досліджено процес фазоутворення у зразках теплоізоляційної бетонної суміші, а саме, у його сполучній частині, під час нагрівання до температури служби.

Для проведення експериментальних досліджень використано наступні сировинні матеріали:

— цемент високоглиноземистий марки ВГЦ-73 за ТУ У 23.2-00190503-408:2015;

— пісок перлітовий спучений марки 150 за ГОСТ 10832—91;

— дистенсиліманітовий концентрат струминного помелу марки КДСП за ТУ У 14-10-017-98.

Високоглиноземистий цемент марки ВГЦ-73, який виготовлено на дослідному виробництві ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», використано з питомою поверхнею 6100 см<sup>2</sup>/г та нормальними строками тужавлення. Петрографічними дослідженнями встановлено, що високоглиноземистий цемент марки ВГЦ-73 складається з Са<sub>2</sub> — 95—97 об. %; Са — 3—5 об. % та слідів кристалографічної фази.

Пісок перлітовий спучений марки 150 виробництва ЗАТ «Берегівський кар'єр» використано з насипною щільністю не більше 0,15 г/см<sup>3</sup>, дистенсиліманітовий концентрат виробництва Верхньодніпровського гірничо-металургійного комбінату з переважним розміром часток 4—10 мкм.

Результати хімічного аналізу сировинних матеріалів використаних партій подано у табл. 2.

Фізико-механічні характеристики (уявну щільність, зерновий склад, границю міцності при стисненні) визначали за відповідними стандартами.

Фазовий склад та структуру матеріалів досліджували петрографічним і рентгенофазовим методами аналізу. Петрографічні дослідження виконували на шліфах під оптичним мікроскопом

## Хімічний склад сировини

Найменування матеріалу	Масова частка, %								
	$\Delta m_{\text{прк}}$	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Цемент ВГЦ-73	0,87	2,46	73,7	0,11	0,56	21,9	0,18	0,22	—
Пісок перлітовий спучений	1,75	74,3	13,3	0,20	2,13	0,48	—	3,1	4,74
КДСП	0,32	35,4	60,1	2,07	1,03	ZrO <sub>2</sub> 0,85	0,13	0,10	Слиди

МІН-8, а також на репліках в імерсійних препаратах. Рентгенофазові дослідження виконували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-1,5 в діапазоні кутів сканування  $2\theta = 4 \div 60^\circ$ . Використовувалося фільтроване (Ni-фільтр)  $K\alpha_{1,2}$ -випромінювання Си-аноду. Для співставлення результатів запис рентгенограм проводили в однаковому масштабі.

Зразки для дослідження готували з урахуванням співвідношення компонентів зв'язки (ВГЦ, КДСП, перліт) у бетонних сумішах. Для порівняння із сировинних матеріалів було виготовлено також зразки з чистих вихідних компонентів ВГЦ і КДСП. Склади зразків подано у табл. 3.

Таблиця 3

## Склади зразків для вивчення процесів фазаутворення у сполучній частині теплоізоляційної бетонної суміші

№ складу	Масова частка компоненту, %			Вологість маси, %
	ВГЦ-73	КДСП	перліт	
1	100	—	—	27,9
2	—	100	—	—
3	72,7	27,3	—	26,6
4	88,9	—	11,1	28,9
5	66,7	25,0	8,3	30,8

Зразки складів № 1, 3—5 (табл. 3) після додавання води перемішували та відливали в розбірні металеві форми кубів із ребром 20 мм. Вологість для зразка № 1 добирали за нормальною густиною цементного тіста за стандартом, для зразків № 3—5 — індивідуально за легкоукладальністю. Зразки із добавками цементу (№ 1, 3—5) витримували за кімнатної температури у вологих умовах до 7 діб та сушили за 110 °С до постійної ваги. Зразки складу № 2 (з чистого КДСП) у вигляді порошку засипали в корундові тигли та сушили за 110 °С до постійної ваги. Обпалювали всі зразки разом в електричній печі за температур 800, 1000 і 1200 °С з витримками за кінцевих температур 2 год.



## Результати та їх обговорення

Фізико-механічні властивості зразків № 1, 3—5 після сушіння та випалу подано в табл. 4.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості зразків сполучної частини теплоізоляційного бетону після сушіння та випалу

№ складу	Уявна щільність, г/см <sup>3</sup> , після термообробки за температури, °С				Границя міцності при стисненні, Н/мм <sup>2</sup> , після термообробки за температури, °С				Зміна лінійних розмірів (усадка), %, після термообробки за температури, °С		
	110	800	1000	1200	110	800	1000	1200	800	1000	1200
1	1,77	1,54	1,49	1,53	38,4	22,0	16,7	14,3	1,95	2,66	3,47
3	1,81	1,63	1,56	1,61	53,5	23,8	18,2	22,9	1,91	1,94	2,77
4	1,69	1,49	1,47	1,52	34,6	19,8	19,7	22,7	2,05	2,90	4,49
5	1,54	1,32	1,23	1,20	14,9	13,0	8,7	10,7	2,54	2,15	3,37

Із наведених у табл. 4 даних видно, що фізико-механічні властивості зразків цілком закономірно змінюються зі збільшенням температури випалу. Розміри зразків не є стандартними для таких визначень, обрано їх із метою економії матеріалів, але такі розміри є достатніми для зіставлення властивостей та простеження загальних закономірностей їх зміни. Так, введення добавки КДСП у ВГЦ-73 (зразок № 3) дозволяє підвищити щільність та міцність композиції. Добавка перліту та перліту спільно із КДСП (зразки № 4 і 5) зменшує уявну щільність, але збільшує зі зростанням температури випалу усадку під час термообробки.

Рентгенограми зразків до та після випалу подано на рис. 3—7.

Рентгенофазовими дослідженнями встановлено, що у зразку зі складу № 1 з гідратованого, а потім частково дегідратованого під час сушіння цементу марки ВГЦ-73 (рис. 3) основною кристалічною фазою є  $CA_2$ . Сліди гідратних фаз видно на малих кутах у вигляді невеликого піку. Сліди інших фаз рентгенографічно не фіксуються. Після випалів зі збільшенням температури спостерігається зростання інтенсивності рентгенівських дифракційних ліній, що пов'язано із процесами збиральної кристалізації. Поліпшення кристалізації зі збільшенням температури також виявляє присутність  $CA$ , кількість якого за даними петрографічних досліджень складає 3—5 об. %.

Петрографічними дослідженнями встановлено, що у зразку № 1 — гідратованому цементному камені (після зачинення

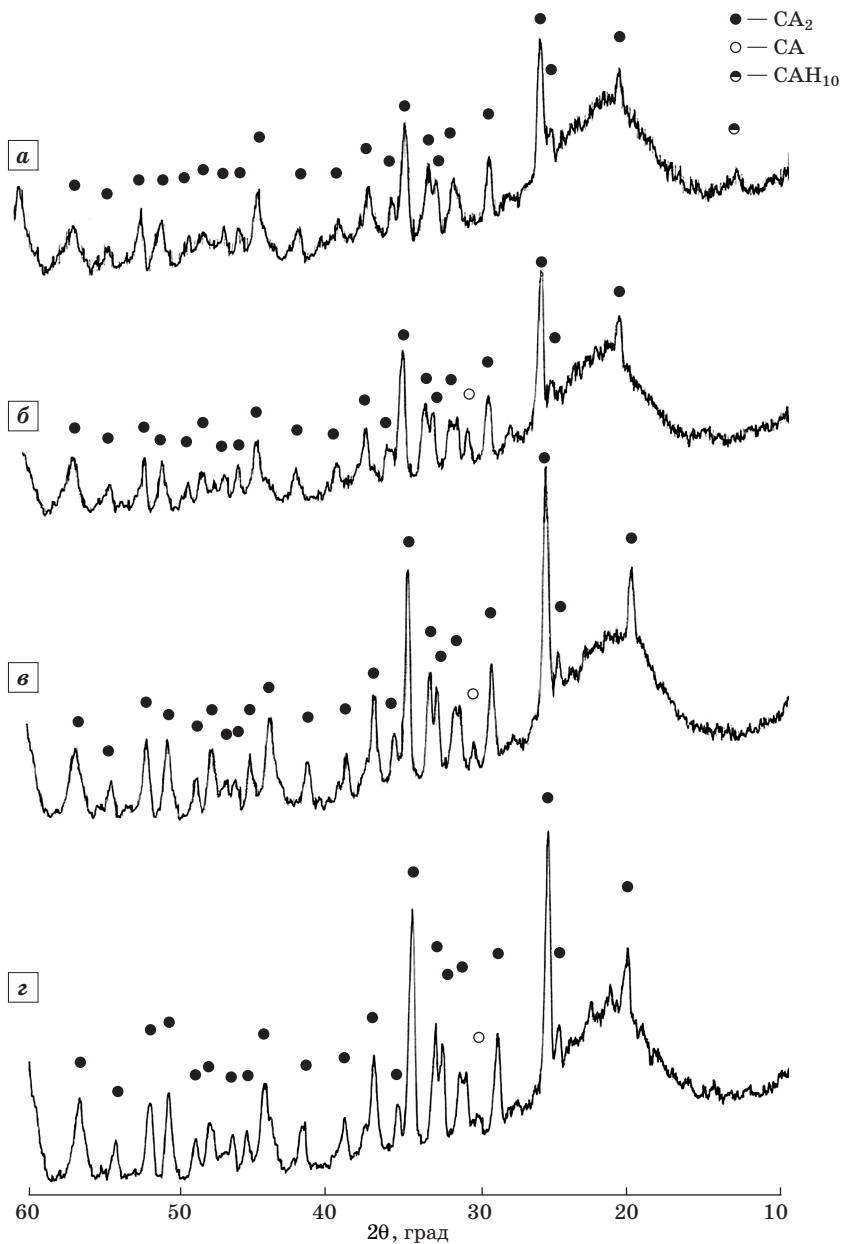


Рис. 3. Рентгенограми зразків високоглиноземистого цементу марки ВГЦ-73 (№ 1) після сушіння (а) та випалів за температур 800°C (б), 1000°C (в) та 1200°C (г)

цементу водою та сушіння) спостерігаються реліктові зерна і агрегати ВГЦ ( $CA + CA_2$ ) з плівками навколо зерен і між зернами ВГЦ гідроалюмінатів кальцію, а також кріптокристалічна речовина (гелеподібна) з показником світлозаломлення  $1,480 \leq N_{\text{сум}} \leq 1,610$ , що свідчить про вельми широкий перемінний склад гідроалюмінатів кальцію. Вміст: ВГЦ (зерна, які залишилися і не прореагували) —  $\sim 40\text{—}45$  об.%; гідроалюмінати кальцію —  $\sim 55\text{—}60$  об.%. Після випалу за температури  $800^\circ\text{C}$  зразок характеризується тим, що у більш крупних агрегатах ВГЦ, які не прореагували з водою, зникають плівки гідроалюмінатів. Кріптокристалічна речовина має показник світлозаломлення  $1,615 \leq N_{\text{сум}} \leq 1,660$ , кількість її зменшується на  $\sim 10\text{—}15$  об.%, тобто цілком імовірно, що пройшла дегідратація і розпочалася рекристалізація, яку фіксує РФА. З підвищенням температури до  $1000^\circ\text{C}$  «вторинний» ВГЦ є тонкодисперсним, кількість кріпторечовини зменшується до  $\sim 15\text{—}20$  об.%. Інших змін у зразку не видно. Після випалу за температури  $1200^\circ\text{C}$  кріптокристалічна речовина зберігається у кількості  $\sim 5\text{—}10$  об.%, «вторинний» ВГЦ, що утворюється під час гідратації та наступної дегідратації у випалі, залишається у тонкодисперсному стані.

Із рис. 4 видно, що в зразку складу № 2 — дистенсиліманітового концентрату марки КДСП — основними кристалічними фазами є кіаніт і силіманіт. Сліди інших фаз рентгенографічно не фіксуються. З ростом температури спостерігається зростання інтенсивності рентгенівських дифракційних ліній, що пов'язано із процесами збиральної кристалізації. Мулітизації кіаніту аж до  $1200^\circ\text{C}$  не виявлено, що, можливо, пов'язано з малим вмістом і надто дрібною кристалізацією новоутворень.

За даними петрографічних досліджень, до випалу зразок № 2 — КДСП складається з силіманіту, дистену (кіаніту) та акцесорних мінералів. КДСП є меленим, максимальний розмір зерен становить  $100$  мкм, переважний —  $4\text{—}10$  мкм. Силіманіт спостерігається у вигляді безбарвних зерен неправильної кутуватої форми, які часто близькі до ізометричних. Дистен спостерігається у вигляді безбарвних довгувато-призматичних (табличчастих) зерен, часто зі сходиноким сколом на кінцевих краях, що обумовлено спайністю мінералу. Деякі зерна дистену і силіманіту вміщують газово-рідкі і вуглисті дрібні включення (менше  $4$  мкм). Акцесорії представлено цирконом ( $ZrSiO_4$ ), рутилом ( $TiO_2$ ), тонкодисперсними зернами лейкоксену (суміш мінералів  $TiO_2$  — рутил, брусит, анатаз), псевдобрутитом

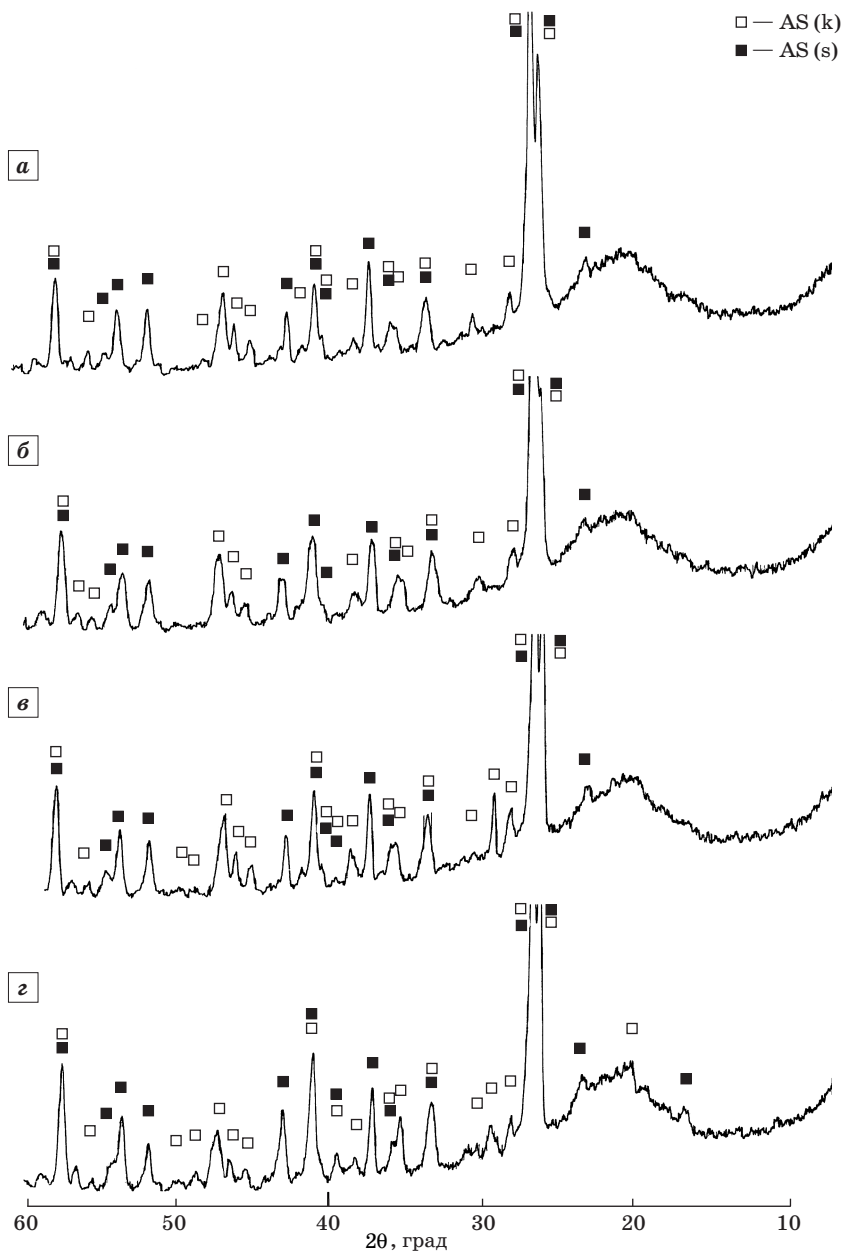


Рис. 4. Рентгенограми зразків дистенсиліманітового концентрату марки КДСП (№ 2) після сушіння (а) та випалів за температур 800°C (б), 1000°C (в) та 1200°C (г)

( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ) та ільменітом ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ). Після випалу за температур 800 і 1000 °С у зразках жодних змін немає. Після випалу за температури 1200 °С навколо переважної більшості зерен дистену утворюються щонайтонші, буквально ниткоподібні, плівки-облямівки, тобто спостерігається початок розпаду дистену — переродженню у муліт.

Із рентгенограм, які подано на рис. 5, видно, що у суміші цементу марки ВГЦ-73 і концентрату марки КДСП (склад № 3) основними кристалічними фазами є  $\text{CA}_2$ , кіаніт і силіманіт як до випалу, так і після випалу за температур 800 та 1000 °С, із тією різницею, що інтенсивність рентгенівських рефлексів із ростом температури збільшується, що свідчить про процеси інтенсифікації кристалізації. Після випалу за температури 1200 °С на рентгенограмі (рис. 5, з) з'являються сліди анортиту.

У суміші цементу та перліту (склад № 4) основною кристалічною фазою є  $\text{CA}_2$  (рис. 6), оскільки перліт є вулканічним склом, яке для рентгенівського випромінювання аморфне. Сліди інших фаз у початковому стані і після випалу за температур 800 і 1000 °С рентгенографічно не фіксуються. Після випалу за температури 1200 °С на рентгенограмі (рис. 6, з) з'являються сліди анортиту, що свідчить про початок взаємодії перліту із цементом.

Із рентгенограм, які подано на рис. 7, видно, що у суміші цементу марки ВГЦ-73, концентрату марки КДСП і перліту (склад № 5) основними кристалічними фазами є  $\text{CA}_2$ , кіаніт і силіманіт. Сліди інших фаз у початковому стані і після випалу за температури 800 °С рентгенографічно не фіксуються. Після випалу за температури 1000 °С на рентгенограмі (рис. 7, в) видно дуже слабкі сліди анортиту. Після випалу за температури 1200 °С на рентгенограмі (рис. 7, з) з'являються чіткі дифракційні лінії анортиту.

Петрографічні дослідження зразків із сумішей (№ 3—5) показали, що в усіх зразках присутня кріптокристалічна тонкодисперсна речовина у різних кількостях.

Показники світлозаломлення її коливаються, але в усіх випадках після термообробки  $N_{\text{сум}} > 1,1595$  та  $N_{\text{сум}} \leq 1,660$ , тобто більше, ніж у анортиту, але менше, ніж у геленіту (для анортиту  $N_g = 1,588$ ; геленіту  $N_g = 1,669$ ). У всіх випалених зразках з сумішей методом петрографії не встановлено яких-небудь новоутворень. Основні зміни відбуваються з ВГЦ: дегідратація та вторинна кристалізація (рекристалізація) того, що дегідратувалося.

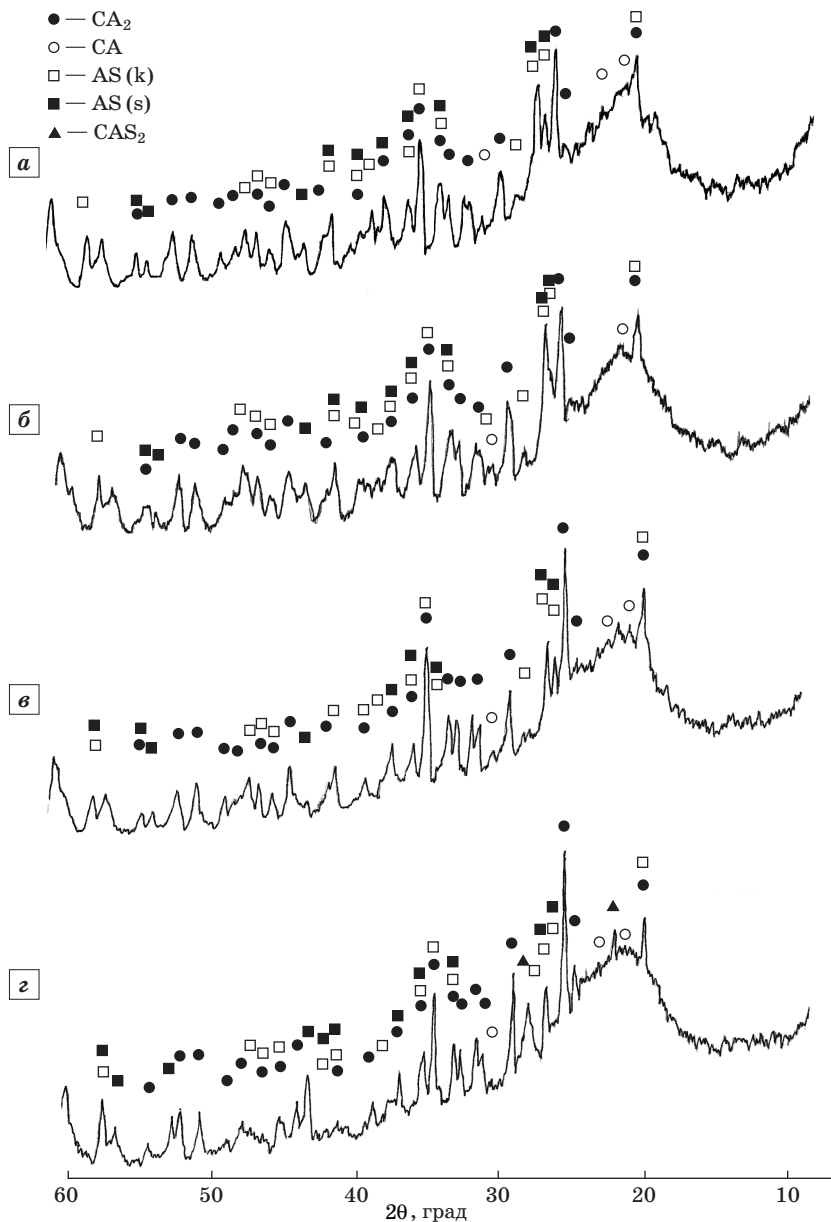


Рис. 5. Рентгенограми зразків із суміші цементу марки ВГЦ-73 та дистенсиліманітового концентрату марки КДСП (№ 3) після сушіння (а) та випалів за температур 800°C (б), 1000°C (в) та 1200°C (г)

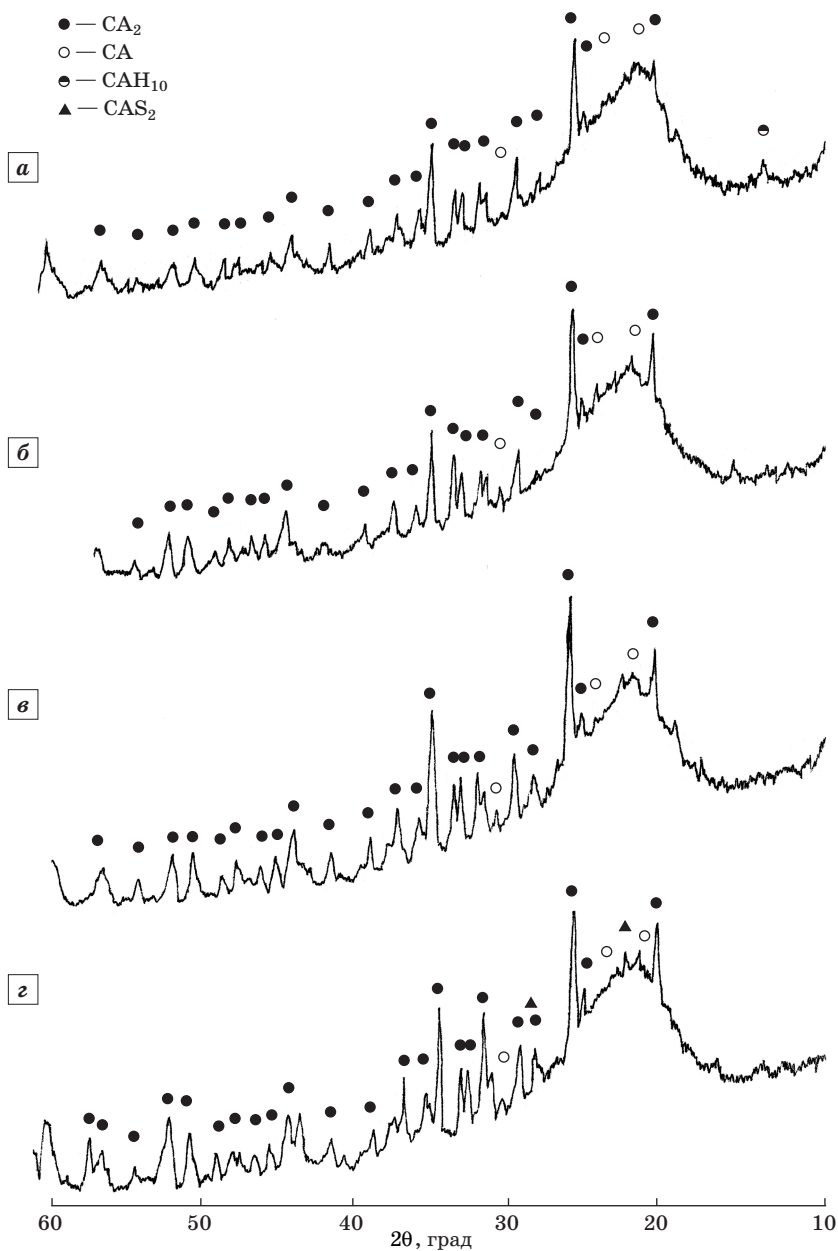


Рис. 6. Рентгенограми зразків із суміші цементу марки ВГЦ-73 та перліту (№ 4) після сушіння (а) та випалів за температур 800°C (б), 1000°C (в) та 1200°C (г)

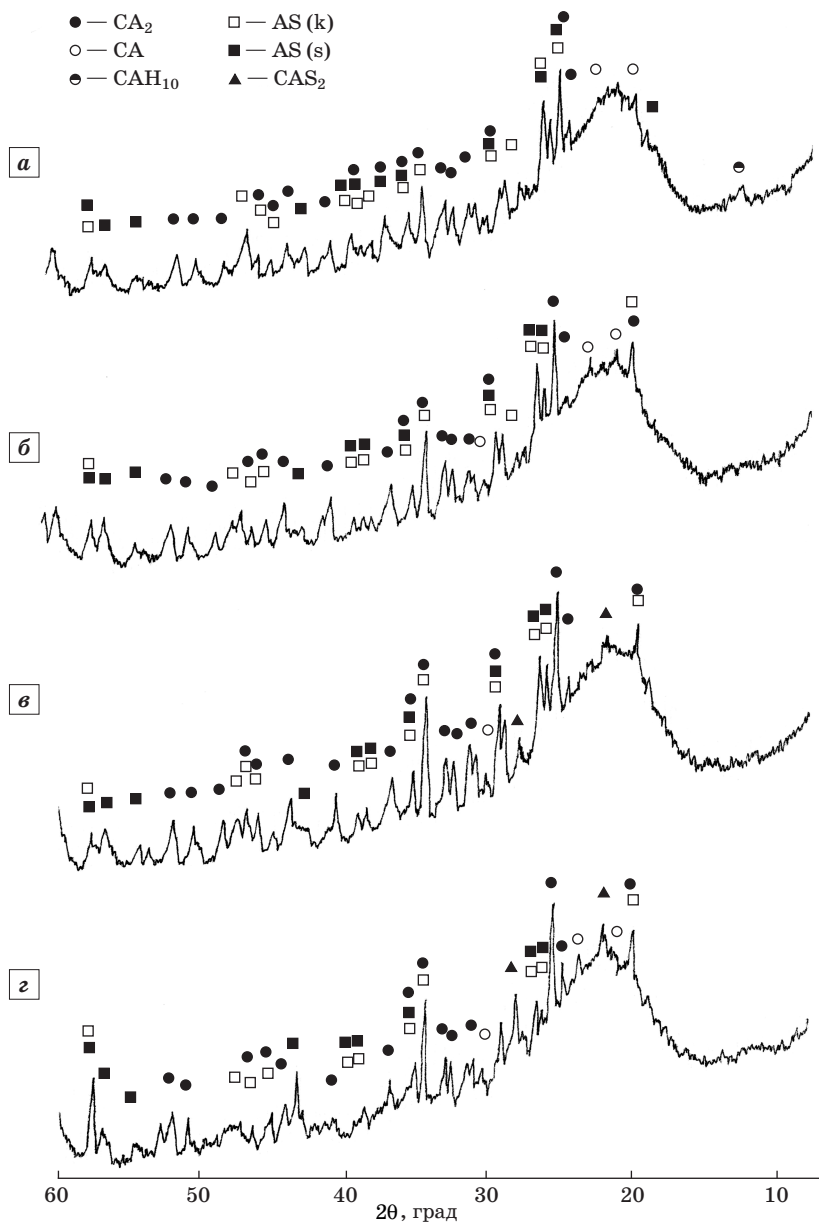


Рис. 7. Рентгенограми зразків із суміші цементу марки ВГЦ-73, дистенсиліманітового концентрату марки КДСП та перліту (№ 5) після сушіння (а) та випалів за температур 800°C (б), 1000°C (в) та 1200°C (з)



У зразках з добавками перліту (№ 4, 5) після випалу за температур 800, 1000, 1200 °С спостерігається поява між кристалами ВГЦ тонких плівок, можливо, склофази. Розміри кристалів ВГЦ і «склофази» є занадто малими, тому оцінити їх кількість складно. Оскільки на рентгенограмах зразків № 4 і 5 (рис. 6, з; 7, в, г) встановлено присутність ліній анортиту, то «склофаза» є сумішшю діалюмінату кальцію, який утворився після дегідратації, та анортиту.

Таким чином, за результатами досліджень процесів фазоутворення при термообробці сполучної частини теплоізоляційної бетонної суміші встановлено, що у суміші гідратованого цементу марки ВГЦ-73 з дистенсиліманітовим концентратом марки КДСП та у суміші гідратованого цементу марки ВГЦ-73 з перлітом за температури 1200 °С починається помітна взаємодія з утворенням анортиту. У трикомпонентній суміші гідратованого цементу марки ВГЦ-73 із дистенсиліманітовим концентратом марки КДСП і перлітом взаємодія з утворенням анортиту відбувається вже за 1000 °С.

## Висновки

Виконано термодинамічний розрахунок для чотирьох варіантів реакцій взаємодії кіаніту і моноалюмінату / діалюмінату кальцію з утворенням геленіту або анортиту, а також чотирьох аналогічних реакцій взаємодії силіманіту і моноалюмінату / діалюмінату кальцію.

Аналогічний розрахунок виконано для 8 реакцій взаємодії кіаніту і силіманіту з гідроалюмінатами кальцію. Встановлено, що з термодинамічної точки зору в усіх розглянутих стехіометричних реакціях імовірність утворення і анортиту і геленіту є високою, при цьому в низькотемпературній області більш імовірною є взаємодія кіаніту і силіманіту з гідроалюмінатами кальцію.

За результатами досліджень процесів фазоутворення під час термообробки сполучної частини теплоізоляційної бетонної суміші встановлено, що в сумішах гідратованого цементу марки ВГЦ-73 із дистенсиліманітовим концентратом марки КДСП і гідратованого цементу марки ВГЦ-73 із перлітом за температури 1200 °С починається взаємодія із утворенням анортиту. У трикомпонентній суміші гідратованого цементу марки ВГЦ-73 із дистенсиліманітовим концентратом марки КДСП і перлітом утворення анортиту відбувається вже за 1000 °С.

## Бібліографічний список

1. Огнеупоры и их применение : пер. с япон. / Под ред. Я. Инамуры. — М. : Металлургия, 1984. — 448 с.
2. *Питак Н. В.* Служба алюмосиликатных огнеупоров при термоциклировании в разных газовых средах / Н. В. Питак // Формование огнеупоров и их служба : сб. тр. УкрНИИО. — М. : Metallurgia, 1984. — С. 42—46.
3. *Буслович Н. М.* Футеровочные материалы для электропечей с контролируемыми атмосферами / Н. М. Буслович, Л. А. Михайлов. — М. : Энергия, 1975. — 72 с.
4. *Стрелов К. К.* Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Metallurgia, 1985. — 480 с.
5. Статистика производства и потребления огнеупоров в Японии в 2010—2011 гг. Обзор // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 67.
6. *Гоберис С.* Неформованные огнеупоры на комплексном связующем / С. Гоберис, В. Антонович // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 63—65.
7. Повышение эффективности и улучшение качества футеровочных конструкций из жаростойкого бетона / [Хлыстов А. И., Божко А. В., Соколова С. В., Рязов Р. Т.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2004. — № 3. — С. 26—31.
8. *Кондратьев Е. А.* Перспективные технологии огнеупоров неформованного типа для различных тепловых агрегатов / Е. А. Кондратьев, М. А. Валиулина, И. Н. Кирпищикова // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 23—29.
9. Современные огнеупорные легковесные изделия и бетоны с микропористой структурой / [Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Казначеева Н. М., Костырко И. Ю.] // Металлургическая и горнорудная пром-сть. — 2009. — № 2. — С. 93—96.
10. High-performance heat insulating castable with microporous anorthite aggregate / V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, L. A. Derghaputskaia [etc.] // Proc. Unified Int. Tech. Conf. on Refractories UNITECR-2007, Dresden, Germany, 18—21.09.07. — P. 125—129.
11. The research of heat insulation castable with microporous anorthite aggregate after thermal treatment in carboncontaining atmosphere / V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, N. M. Kaznacheyeva [etc.] // Proc. Unified Int. Tech. Conf. on Refractories UNITECR-2009, Salvador, Brazil, 13—16.10.09. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. — 115.pdf.
12. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — К. : Наук. думка, 1970. — 544 с.
13. Фізико-хімічні системи тугоплавких, неметалічних і силікатних матеріалів : Навчальний посібник / [Бережной А. С., Питак Я. М., Пономаренко О. Д., Соболев Н. П.] — К. : НМК ВО, 1992. — 172 с.
14. *Ларионова З. М.* Петрография цементов и бетонов / З. М. Ларионова, Б. Н. Виноградов. — М. : Стройиздат, 1974. — 347 с.
15. *Бобкова Н. М.* Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений / Н. М. Бобкова. — Минск : Вышэйшая школа, 1984. — 256 с.
16. *Кузнецова Т. В.* Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. — М. : Стройиздат, 1988. — 268 с.
17. *Бабушкин В. И.* Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. — М. : Стройиздат, 1986. — 408 с.

*Рецензент канд. техн. наук Савіна Л. К.*