

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-2-84-93

^{1,*}Трубицын М.А., ¹Япрынцев М.Н., ¹Фурда Л.В., ¹Воловичева Н.А.,
²Кузин В.И., ²Зубащенко Р.В.

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет

²ЗАО «ПКФ «НК»,

*E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА КАЛЬЦИЙ-АЛЮМИНАТНЫХ ФАЗ В ТЕХНОЛОГИИ ОСОБО ЧИСТОГО ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Аннотация. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по изучению процессов фазообразования CaAl_2O_4 (CA) и CaAl_4O_7 (CA_2) из порошковых смесей $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1250–1450 °С. При расчете содержания сырьевых компонентов в шихте, исходили из критерия получения высокоглиноземистого клинкера с содержанием Al_2O_3 71–72 масс. % и CaO 27–28 масс.%. Данное массовое соотношение в диаграмме состояния системы $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ предполагает наличие двух кальций-алюминатных фаз CA и CA_2 . Проектируемый фазовый состав клинкера – 64 мольных % CaAl_2O_4 (CA) и 36 мольных % CaAl_4O_7 (CA_2). В качестве прекурсоров использованы мел марки М-90 и технический глинозем марки Г-0. Исходную шихту подвергали термообработке при температурах 1250, 1300, 1350, 1450 °С и времени изотермической выдержки 1 и 2 часа. Высказано предположение, что синтезу целевых фаз CA и CA_2 предшествует стадия формирования с последующим разрушением метастабильной фазы, обогащенной кальцием – C_{12}A_7 . Данное предположение подтверждается результатами термогравиметрического и рентгенофазового анализов, а также сканирующей электронной микроскопии. Процесс формирования целевых продуктов CA и CA_2 из дисперсных порошков оксида алюминия и карбоната кальция с увеличением температуры и времени изотермической выдержки определяется преимущественно диффузией более подвижных катионов Ca^{2+} , высвобождаемых в процессе деградации фазы C_{12}A_7 в области высоких концентраций оксида алюминия.

Ключевые слова: термообработка, моноалюминат кальция, диалюминат кальция, высокоглиноземистый цемент, фазообразование, механоактивация, диффузия.

Введение. В последние годы, как за рубежом, так и в России, широкое распространение получили теплотехнические композиционные материалы нового поколения (как неформованные (бетоны), так и формованные), базирующиеся на использовании матричных систем, содержащих в небольших количествах гидравлические вяжущие, прежде всего, особо чистые кальций-алюминатные цементы с высоким содержанием оксида алюминия (более 70 %). Такие цементы по ГОСТ 969-2019 относят к категории высокоглиноземистых цементов (ВГЦ). Согласно принятой международной классификации в зависимости от содержания оксида кальция в композиционном материале различают: низкоцементные (low cement castable) – 1–2,5 масс. % CaO и ультранизкоцементные (ultra low cement castable) – 0,2–1,0 масс. % CaO . Содержание ВГЦ в таких теплотехнических композитах составляет от 3 до 6 масс. % [1, 2].

Существует два основных способа производства высокоглиноземистых цементов (ВГЦ): 1 – полное плавление сырьевой смеси; 2 – спекание, где образование клинкера происходит преимущественно за счет реакций в твердой фазе [3,

4]. Особо чистые высокоглиноземистые цементы получают спеканием во вращающихся печах (в случае многотоннажного производства), а также в туннельных или камерных печах (при среднетоннажном производстве) [5, 6].

Разработка состава и технологии получения особо чистого ВГЦ предполагает проведение исследований процесса синтеза клинкерных минералов, выявление факторов, определяющих условия формирования и температурные области устойчивости целевых фаз CA и CA_2 , определение технологических и физико-механических характеристик готового продукта.

Мировым лидером в производстве кальций-алюминатных цементов, включая высокоглиноземистые цементы, является компания Imerys Aluminates (Kerneos) (Франция). Среди российских предприятий, где организовано крупнотоннажное производство высокоглиноземистого цемента, можно назвать Пашийский металлургическо-цементный завод (ПМЦЗ) и Боровичский комбинат огнеупоров (БКО) [7, 8]. Однако эта продукция производится ограниченными партиями, а высокоглиноземистые цементы АО «БКО»

преимущественно используются для собственных нужд при выпуске огнеупорных бетонов.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов фазообразования CaAl_2O_4 (СА) и CaAl_4O_7 (СА₂) из порошковых смесей CaCO_3 – Al_2O_3 в интервале температур 1250–1450 °С.

Методология. При расчете содержания сырьевых компонентов в шихте, исходили из критерия получения высокоглиноземистого клинкера с содержанием Al_2O_3 71 – 72 масс. % и СаО 27 – 28 масс.%. Данное массовое соотношение в диаграмме состояния системы СаО - Al_2O_3 предполагает наличие двух кальций-алюминатных фаз СА и СА₂ [9, 10]. Проектируемый фазовый

состав клинкера – 64 мольных % CaAl_2O_4 (СА) и 36 мольных % CaAl_4O_7 (СА₂).

В качестве сырьевых материалов в работе использовали мел марки М-90 и технический глинозем марки Г-0. В качестве связующего при формовании образцов шихты использовали добавку высокоглиноземистого цемента марки НК-СЕМ 72 в количестве 5 масс.%.

Химический состав исходных сырьевых компонентов представлен в таблице 1.

По минералогическому составу глинозем Г-0 представлен преимущественно кристаллической фазой γ - Al_2O_3 . Морфология зерен глиноземистого сырья представлена на рисунке 1.

Таблица 1.

Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Массовая доля, %						
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	СаО	MgO	Na_2O	Другие
Глинозем Г-0	98,60	0,02	0,015	следы	следы	0,10	1,26
Мел М-90	0,1	0,1	0,08	CaCO_3 – 98,60		следы	1,12
Цемент НК-СЕМ 72	70,50	0,08	0,05	27,85	следы	0,07	1,45



Рис. 1. СЭМ-микрофотографии глинозема Г-0

Основную массу глинозема Г-0 составляют высокопористые сферолиты размером порядка 150 мкм, которые сложены кристаллитами пластинчатой формы, стопкообразно соединенными между собой.

По минералогическому составу мел марки М-90 представлен преимущественно кальцитом CaCO_3 . Морфология зерен мела представлена на рисунке 2.

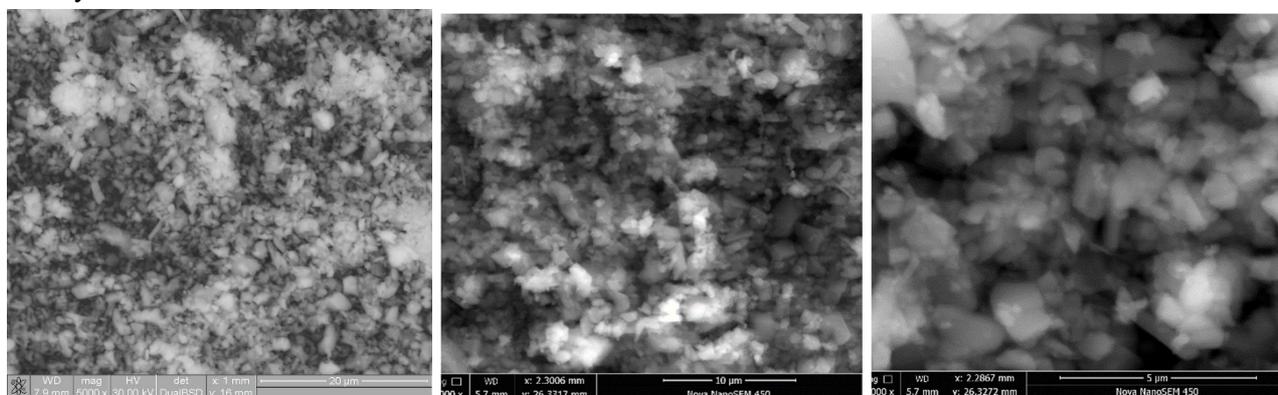


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии мела М-90

Мел характеризуется довольно мелкодисперсным составом со средним размером зерен 1,5 мкм. Отдельные частицы представляют собой пластинки неправильной остроугольной формы.

Термогравиметрические исследования проводили с использованием комбинированного термоанализатора SDT Q 600, позволяющего

проводить одновременно термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализы. Определения проводились в инертной атмосфере в интервале температур 20–1400 °С при скорости нагрева 10 град/мин.

Фазовый состав материалов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Ultima IV (Rigaku Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), схема съемки Брэгга-Брентано, со скоростью сканирования 2 град/мин в диапазоне углов 2θ от 10 до 70, с шагом сканирования $0,02^\circ$. Идентификация пиков проводилась с использованием базы данных PDF-2. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы PDXL (Rigaku corporation) с уточнением по методу Ритвельда. Соотношение фаз рассчитывали методом корундовых чисел.

Морфологические исследования материалов проводили на растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Изображения получали с использованием детектора обратно-рассеянных электронов в режиме низкого вакуума. Давление в камере 80 Па, ускоряющее напряжение 30 кВ. Для исследования в сканирующем режиме образцы наклеивались на медную подложку с помощью проводящего углеродного клея.

Дозировку компонентов осуществляли весовым методом путем порционного взвешивания на лабораторных технических весах. Гомогенизацию сырьевой смеси проводили путем ее перемешивания в барабане лабораторной шаровой мельницы рабочим объемом 2 л в течение 60 мин.

Сухую порошковую смесь после гомогенизации переносили в емкость. При постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной лопастной мешалки, используя объемный дозатор, равномерными порциями добавляли необходимое количество воды (25 масс. %). Полное время перемешивания 10 мин.

После гомогенизации увлажненную массу порциями помещали в полипропиленовые формы и методом вибротитля формовали образцы-брикеты диаметром 40 мм и высотой ~ 40 мм на лабораторном вибростолу. Полученный сырец оставляли на 8 часов при комнатной температуре. Далее брикеты извлекали из форм и сушили в лабораторном сушильном шкафу с принудительной конвекцией при температуре 120 °С в течение 2 часов.

Высушенные образцы-брикеты помещали в высокотемпературную печь Nabertherm LHT 02/17 на корундовую плиту-подложку и подвергали термообработке по следующему режиму:

скорость нагрева 250 °С в час, первая изотермическая выдержка при температуре 900 °С в течение 30 мин, вторая изотермическая выдержка при заданных максимальных температурах в течение 1 или 2 часа. После обжига клинкер подвергали грубому измельчению в щековой дробилке до полного прохода через сито 2,5 мм, а затем тонкому помолу в лабораторной шаровой мельнице (проход через сетку 008 не менее 90 %).

Основная часть. На первом этапе исследования были выполнены предварительные термогравиметрические исследования экспериментальной кальций-алюминатной шихты – кривые ТГ и ДТГ представлены на рисунке 3. Полученные результаты свидетельствуют о протекании двух процессов, сопровождающихся потерей массы:

- эффект потери 2,3 % массы образца при температуре 222 °С, вероятнее всего, связан с удалением физически связанной и кристаллизационной воды из исследуемого образца;

- более выраженный (потеря 18,1 % массы) при 750 °С обусловлен разложением карбоната кальция (мела) с образованием оксида кальция.

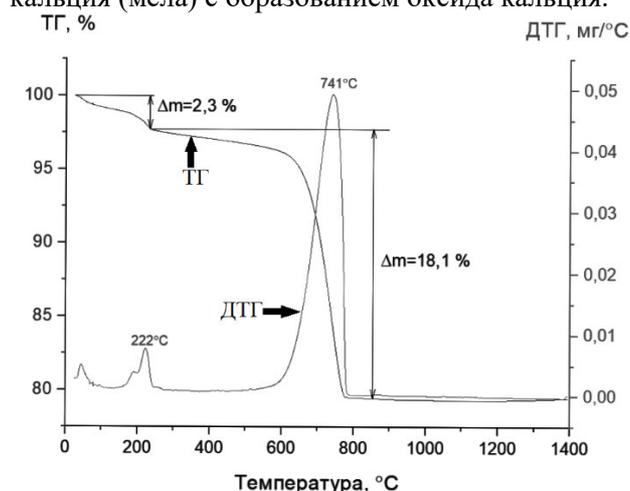


Рис. 3. Кривые ТГ и ДТГ для образца исходной шихты

При дальнейшем увеличении температуры изменения массы образца не наблюдается вплоть до 1400 °С.

Данные ТГ и ДТГ также подтверждаются результатами ДТА. При 220 и 750 °С наблюдаются эндотермические эффекты. В интервале температур от ~1050 до 1250 °С наблюдается широкий слабовыраженный эндотермический эффект, обусловленный протеканием процессов без изменения массы образца (рис. 4). Природа этого эффекта требует дополнительных исследований.

Результаты исследования образцов, подвергнутых термообработке при температурах 1250, 1300, 1350, 1450 °С и времени изотермической выдержки 1 и 2 часа, приведены соответственно на рисунках 5 и 6, а также в таблице 2.

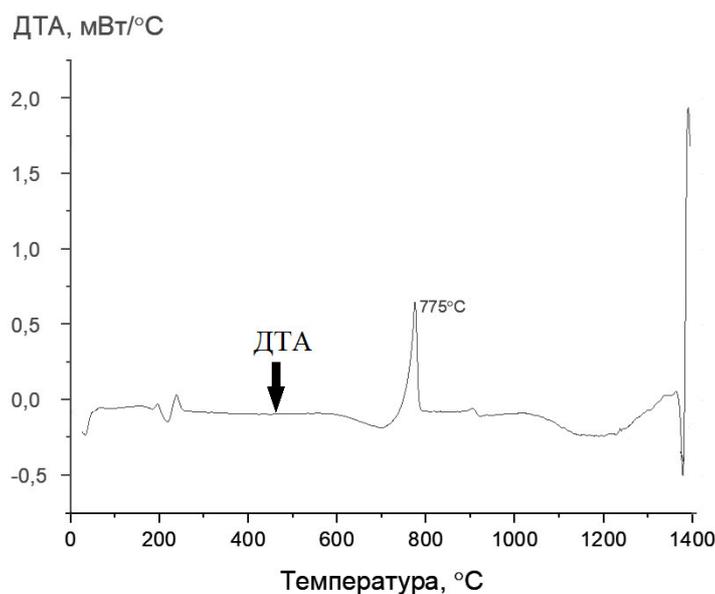


Рис. 4. Кривые ДТА для образца исходной шихты без термообработки

Таблица 2

Влияния режимов термообработки на фазовый состав образцов

Максимальная температура термообработки, °С	Время изотермической выдержки, ч	Содержание фаз, % масс.				
		СА	СА ₂	С ₁₂ А ₇	А ₂ О ₃	СаО
1250	1	54,4	27,0	-	16,5	2,4
1250	2	48,4	35,3	9,7	7,2	-
1300	1	63,4	21,1	8,1	8,2	-
1300	2	67,0	18,0	8,7	6,7	-
1350	1	62,5	21,5	6,9	9,1	-
1350	2	75,1	21,3	3,6	-	-
1400	2	69,2	30,0	0,8	-	-
1450	2	64,0	36,0	-	-	-

В случае термообработки в течение 1 час и температуре 1250 °С основными компонентами получаемых образцов являются целевые фазы (СА и СА₂), а также в образцах сохраняются фазы, соответствующие прекурсорам и продуктам их разложения (А₂О₃ и СаО). При увеличении температуры обработки до 1300 °С суммарное содержание фаз СА и СА₂ остается неизменным, но их относительные количества изменяются в сторону увеличения содержания фазы СА. При температуре 1300 °С исследуемый образец уже не содержит заметных количеств оксида кальция, одновременно с этим происходит снижение содержания оксида алюминия и образования фазы (СаО)₁₂(А₂О₃)₇ (С₁₂А₇). Это свидетельствует о взаимодействии оксида кальция и оксида алюминия с образованием кальций-алюминатных фаз, обогащенных кальцием. Увеличение температуры обработки до 1350 °С с сохранением времени выдержки равным 1 ч, не приводит к существенному изменению фазового состава, в

сравнении с образцами, термообработанными при 1300 °С. Данный факт может свидетельствовать о том, что химический процесс образования целевых фаз СА и СА₂ является кинетически ограниченным.

Далее были проведены исследования влияния режимов термообработки на процесс синтеза кальций-алюминатных фаз при температурах аналогичных вышеописанным (1250, 1300 и 1350 °С), но с увеличением времени выдержки до 2 часов. Также образцы в аналогичных условиях были термообработаны при 1400 и 1450 °С. При температурах 1250 и 1300 °С суммарное содержание целевых фаз СА и СА₂ остается постоянным, а при увеличении максимальной температуры до 1350 °С их содержание увеличивается. Во всем диапазоне температур наличие непрореагировавшего кальция в исследуемых образцах не наблюдалось. Одновременно с увеличением максимальной температуры изотермической вы-

держки происходит снижение содержания оксида алюминия. Количество фазы $C_{12}A_7$ имело максимальное значение при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ – 9,7 %, а дальнейшее повышение температуры вело к уменьшению ее содержания до 0,8 % при $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Полная трансформация прекурсоров в целевые фазы CA и CA_2 была достигнута после термообработки при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой в течение 2 часов, а фактические мольные соотношения этих фаз почти соответствовали проектным значениям – 64 и 36 %.

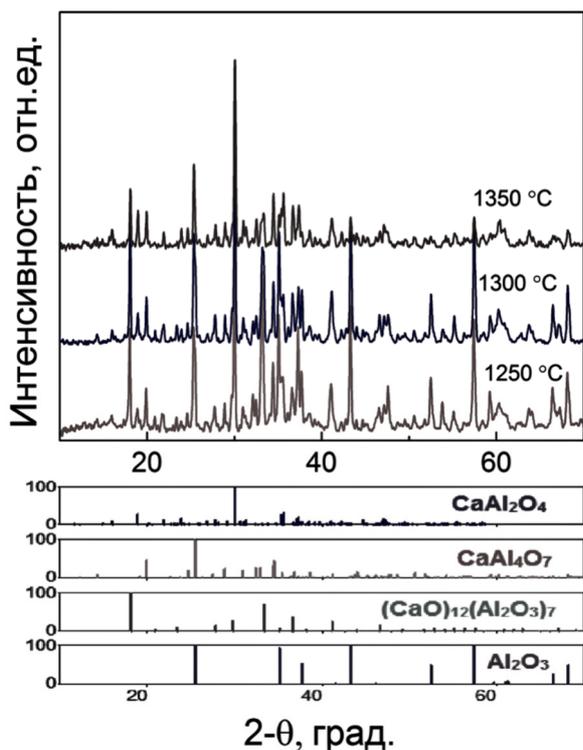


Рис. 5. Порошковые рентгеновские дифрактограммы, полученные на образцах клинкера, выдержка в течение 1 часа при температурах 1250, 1300 и $1350\text{ }^\circ\text{C}$

Исходя из результатов исследования влияния режимов термообработки на процесс синтеза кальций-алюминатных фаз, а также данных представленных в научной литературе [11–15] можно сделать предположение, что формирование целевых фаз CA и CA_2 происходит за счёт формирования и последующего разрушения метастабильной фазы, обогащенной кальцием – $C_{12}A_7$.

Данное предположение косвенно подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 7 и 8). Полученные данные СЭМ хорошо согласуются с результатами термогравиметрического и рентгенофазового анализов. При температуре $1250\text{ }^\circ\text{C}$ независимо от времени выдержки наблюдаются крупные частицы с морфологией, сходной с морфологией зерен исходного оксида алюминия, покрытые мелкодисперсными частицами, образованными

продуктами разложения карбоната кальция – CaO . При максимальной температуре обработки, равной $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 1 час, также наблюдается присутствие мелкодисперсной фазы в межзеренном пространстве. Но при увеличении времени выдержки до 2 часов содержание дисперсной фазы уже значительно меньше.

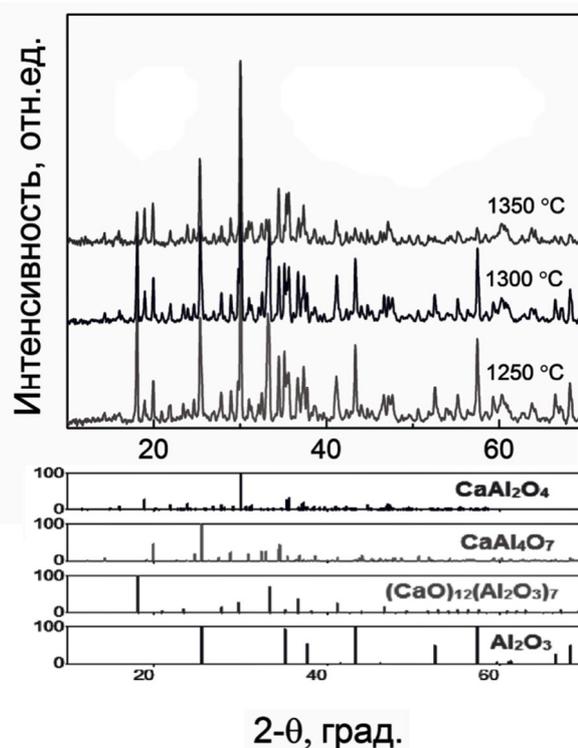
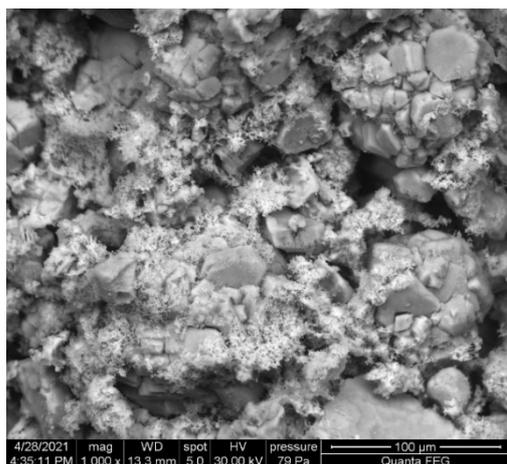
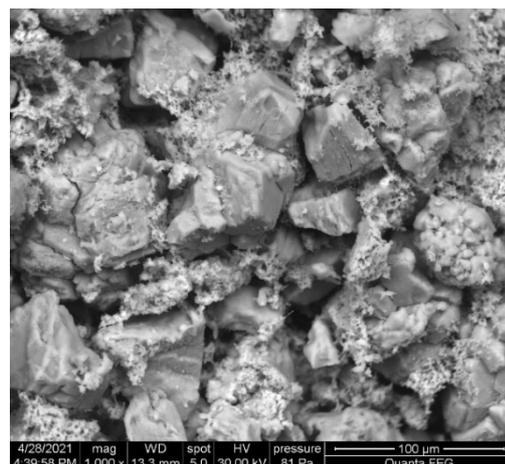


Рис. 6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы, полученные на образцах клинкера, выдержка в течение 2 часов при температурах 1250, 1300 и $1350\text{ }^\circ\text{C}$

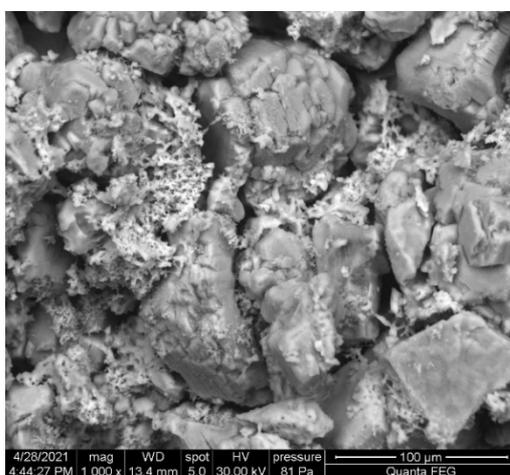
При температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 2 часа на поверхности частиц с морфологией, характерной для исходного оксида алюминия, наблюдается образование «плотной» оболочки, соответствующей новой фазе (рис. 8). Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии образцов, термически обработанных при максимальной температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$, независимо от времени выдержки в сочетании с данными рентгенофазового анализа, позволяют предположить, что формирование целевых продуктов обусловлено диффузным взаимодействием продуктов разложения мела (CaO) и поверхности частиц исходного оксида алюминия с образованием частиц типа ядро-оболочка, в которых на поверхности зерен формируется оболочка из фазы богатой оксидом кальция ($C_{12}A_7$), а ядро представлено фазой обогащенной оксидом алюминия (CA_2).



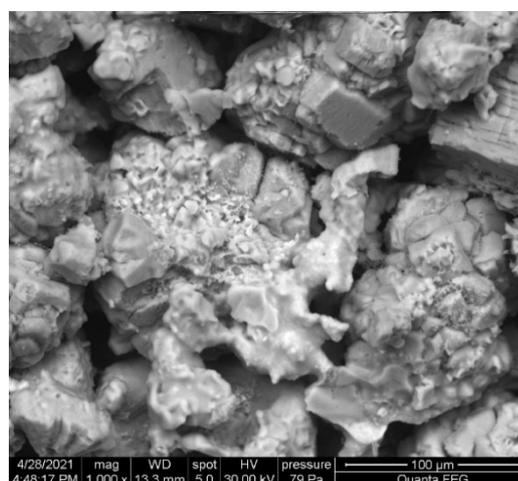
1250 °C 1 ч



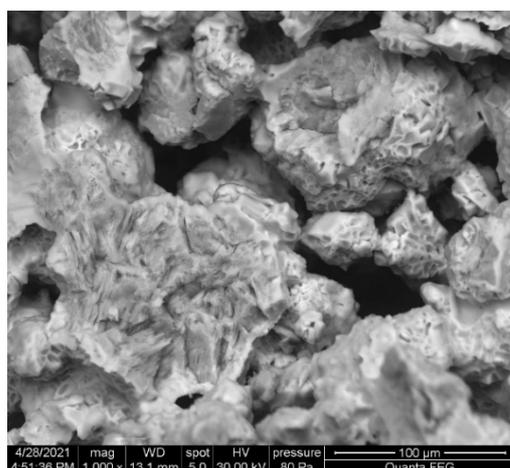
1250 °C 2 ч



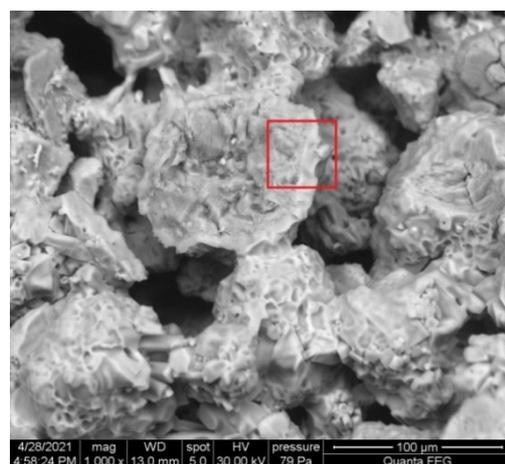
1300 °C 1 ч



1300 °C 2 ч



1350 °C 1 ч



1350 °C 2 ч

Рис. 7. СЭМ изображения поверхностей сколов образцов клинкера, обработанных при максимальных температурах 1250 – 1350 °C

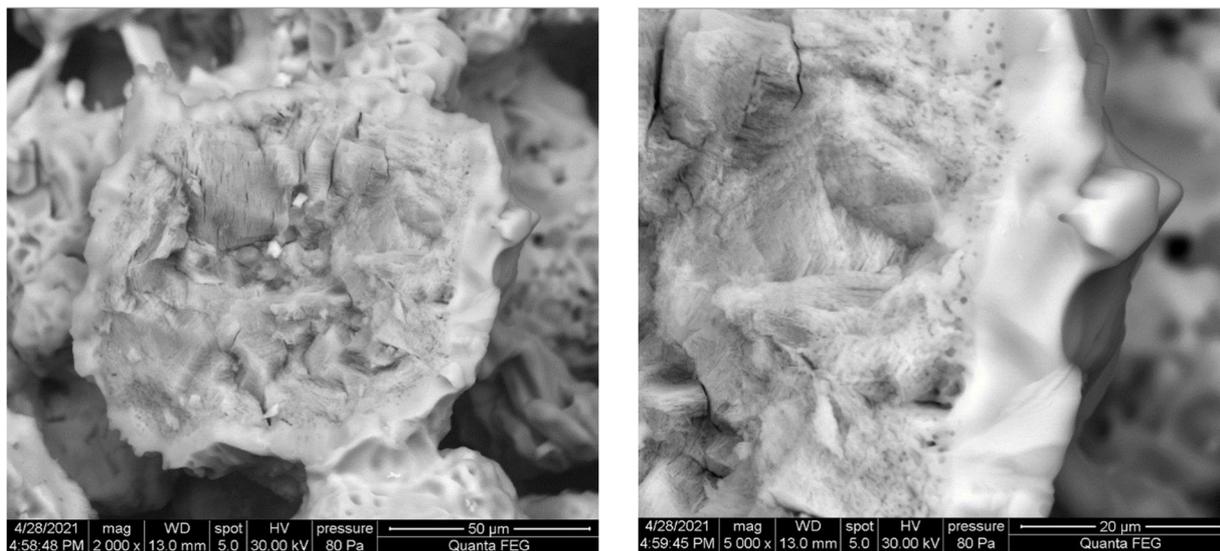


Рис. 8. СЭМ изображения поверхностей сколов образцов клинкера, обработанных при температуре 1350 °С в течении 2 часов

После термообработки образцов кальций-алюминатной шихты при 1450 °С (выдержка 2 часа) как следует из СЭМ-изображений на рис. 9 переходная зона, обогащенная кальцием, уже от-

сутствует. Во всем объеме отчетливо видны хорошо сформированные первичные кристаллы моноалюмината и диалюмината кальция (СА и СА₂). Это подтверждает факт завершения процессов фазообразования в исследуемой системе.

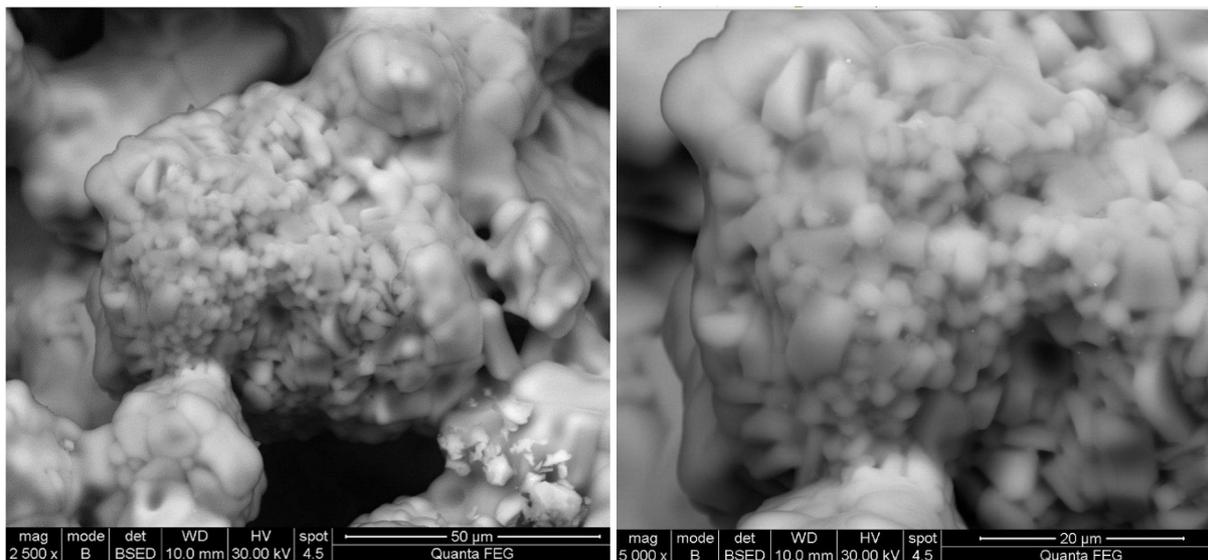


Рис. 9. СЭМ изображения поверхностей сколов образцов клинкера, обработанных при температуре 1450 °С в течении 2 часов

Выводы.

Процесс формирования целевых продуктов СА и СА₂ из дисперсных порошков оксида алюминия и карбоната кальция с увеличением температуры и времени изотермической выдержки определяется преимущественно диффузией более подвижных катионов Ca²⁺, высвобождаемых в процессе разложения фазы C₁₂A₇, в области высоких концентраций оксида алюминия.

Взаимодействие между твердыми фазами преимущественно будет определяться следующими стадиями:

- перенос наиболее подвижной фазы оксида кальция к поверхности раздела;

- физическое взаимодействие оксида алюминия и оксида кальция на поверхности исходных частиц оксида алюминия;

- химическая реакция между исходными компонентами с образованием фазы, обогащённой кальцием;

- кристаллизационные процессы (разрушение кристаллической решетки исходных веществ и образование новой кристаллической решетки продуктов реакции).

Для интенсификации процессов образования целевых фаз СА и СА₂ с требуемым мольным соотношением необходимо минимизировать

влияние факторов, затрудняющих либо замедляющих процесс диффузии. Увеличение скорости диффузии может быть достигнуто путем реализации нескольких подходов: проведение механоактивации, совместный помол исходных компонентов, введение модифицирующих добавок-минерализаторов, способствующих значительному ускорению диффузионных процессов.

Источник финансирования. Работа выполнена в НИУ БелГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 о реализации комплексного проекта «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. №218.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Bhattacharyya S., Prasad B. Studies on phase formation in high alumina cement by varying manufacturing parameter and effect of those phases in refractory castable. Rourkela, 2013. 66 p.
2. Кузьменков М.И., Куницкая Т.С. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе. Минск.: УО «БГТУ», 2003. 218 с.
3. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 272 с.
4. Krivoborodov Yu., Samchenko S. Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 687. №2. Pp 1–7.
5. Штиннесен И., Бур А., Кокеджей-Лоренц Р. Высокоочищенный высокоглиноземистый цемент; производство и свойства // Новые огнеупоры. 2003. № 8. С. 22–27.
6. Migal' V.P., Skurikhin V.V., Gershkovich S.I. et al. Production and Equipment High-Alumina Cembor Cements for Low-Cement Refractory Concretes// Refractories and Industrial Ceramics. 2012. Vol. 53. №1. Pp. 4–8.
7. Маргишвили А.П., Русакова Г.В., Гвоздева И.А., Алексеев П.А., Кузнецова О.С. Новые низко- и ультранизкоцементные огнеупорные бетоны производства ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» для металлургии и стекольной промышленности // Новые огнеупоры. 2008. №3. С. 121–126.
8. Илякин А.В., Баранов П.А., Поспелова Е.И., Амурзаков А.Н. Новое поколение магнезиальных торкрет-масс ООО «Группа «Магнезит» // Новые огнеупоры. 2008. №7. 17 с.
9. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system // Ceramics International. 2001. №27. Pp. 25–28.
10. Hai-yan Yu, Yong-pan Tian, Xiaolin Pan, Gan-feng Tu. Mineral transition and formation mechanism of calcium aluminate compounds in CaO-Al₂O₃-Na₂O system during high-temperature sintering // International Journal of Minerals Metallurgy and Materials. 2020. Vol. 27. №7. Pp. 925–932.
11. Zawrah M.F., Shehata A.B, Kishar E.A., Yamani R.N. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications // Comptes Rendus Chimie. 2011. Vol.14. № 6. Pp. 611–618.
12. Park Y.J., Kim Y.J. Effects of crystals structures on luminescent properties of Eu doped Ca-Al-O systems // J. Ceram. Int. 2007. 2843.
13. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and CaAl₂O₄: Implications for astronomical environments// Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68. № 21. Pp. 4485–4503.
14. Iftekhhar S., Grins J., Svensson G. et al. Phase formation of CaAl₂O₄ from CaCO₃-Al₂O₃ powder mixtures // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. Pp. 747–756.
15. Rades S., Hodoroba V.-D., Salge T., Wirth T., Lobera M.P., Labrador R.H., Natte K., Behnke T., Grossa T., Unger W. E. S. High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles // RSC Advances. 2014. Vol. 91. №4. Pp. 49577–49587.

Информация об авторах

Трубицын Михаил Александрович, кандидат технических наук, профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии НИУ «БелГУ». E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85

Япрынец Максим Николаевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ЦКП «Технологии и материалы НИУ «БелГУ». E-mail: yarprintsev@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85

Фурда Любовь Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии НИУ «БелГУ». E-mail: furda@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85

Воловичева Наталья Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии НИУ «БелГУ». E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, д.85

Кузин Владислав Игоревич, генеральный директор ЗАО «ПКФ «НК», Россия, 309515, г. Старый Оскол, пл-ка Монтажная, проезд Ш-6, зд. 1.

Зубашенко Роман Вячеславович, кандидат технических наук, заместитель директора по науке. E-mail: zromann7777@mail.ru. ЗАО «ПКФ «НК», Россия, 309515, г. Старый Оскол, пл-ка Монтажная, проезд Ш-6, зд. 1.

Поступила 19.10.2021 г.

© Трубицын М.А., Япрынцеv М.Н., Фурда Л.В., Воловичева Н.А., Кузин В.И., Зубашенко Р.В., 2022

^{1,*}*Troubitsin M.A., ¹Yapryntsev M.N., ¹Furda L.V., ¹Volovicheva N.A.,*

²*Kuzin V.I., ²Zubashenko R.V.*

¹*Belgorod National Research University*

²*ZAO «PKF «NK»*

**E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru*

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT MODES ON THE PROCESS OF SYNTHESIS OF CALCIUM-ALUMINATE PHASES IN THE TECHNOLOGY OF SPECIAL HIGH PURITY ALUMINUM CEMENT

Abstract. The results of experimental studies on the phase formation of CaAl_2O_4 (CA) and CaAl_4O_7 (CA_2) from CaCO_3 – Al_2O_3 powder mixtures in the temperature range 1250–1450 °C are presented. In order to calculate the content of raw materials in the charge, the criterion of obtaining high-alumina clinker with Al_2O_3 content of 71–72 wt. % and CaO 27–28 wt. % is proceeded. This mass ratio in the CaO – Al_2O_3 system state diagram suggests the presence of two calcium-aluminate phases CA and CA_2 . The projected phase composition of clinker is 64 mol. % CaAl_2O_4 (CA) and 36 mol. % CaAl_4O_7 (CA_2). As precursors chalk grade M-90 and technical alumina grade G-0 are used. The initial charge is heat-treated at temperatures of 1250, 1300, 1350, 1450 °C and isothermal stage times of 1 and 2 hours. It is supposed that the synthesis of target phases CA and CA_2 is preceded by formation stage followed by degradation of calcium-enriched metastable phase C_{12}A_7 . This assumption is confirmed by the results of thermogravimetric and X-ray phase analyses and by scanning electron microscopy. The process of formation of CA and CA_2 target products from dispersed powders of aluminum oxide and calcium carbonate with increasing temperature and time of isothermal exposure is determined mainly by diffusion of more mobile Ca^{2+} cations released in the process of C_{12}A_7 phase degradation in the area of high concentrations of aluminum oxide.

Keywords: heat treatment, calcium monoaluminate, calcium dialuminate, high alumina cement, phase formation, mechanical activation, diffusion.

REFERENCES

1. Bhattacharyya S., Prasad B. Studies on phase formation in high alumina cement by varying manufacturing parameter and effect of those phases in refractory castable. Rourkela, 2013. 66 p.
2. Kuz'menkov M.I., Kunickaya T.S. Astringents and technology for the production of products based on them [Vyazhushchie veshchestva i tekhnologiya proizvodstva izdelij na ih osnove]. Minsk.: UO «BGTU», 2003. 218 p. (rus)
3. Kuznecova T.V., Talaber J. Alumina cement [Glinozemistyj cement]. M.: Strojizdat, 1988. 272 p. (rus)
4. Krivoborodov Yu., Samchenko S. Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 687. No. 2. Pp 1–7.
5. Shtinnessen I., Bur A., Kokedzhej-Lorenc R. High purity high alumina cement; production and properties [Vysokochistyj vysokoglinozemistyj cement; proizvodstvo i svoystva]. New refractories. 2003. No. 8. Pp. 22–27. (rus)
6. Migal' V.P., Skurikhin V.V., Gershkovich S.I. et al. Production and Equipment High-Alumina Cembor Cements for Low-Cement Refractory Concretes. Refractories and Industrial Ceramics. 2012. Vol. 53. No. 1. Pp. 4–8.
7. Margishvili A.P., Rusakova G.V., Gvozdeva I.A., Alekssev P.A., Kuznecova O.S. New low- and ultra-low-cement refractory concretes produced by JSC «Borovichi Refractory Plant» for metallurgy and glass industry [Novye nizko- i ul'tranizkoementnye ogneupornye betony proizvodstva OAO

«Borovichskij kombinat ogneporov» dlya metalurgii i stekol'noj promyshlennosti]. New refractories. 2008. No. 3. Pp. 121–126. (rus)

8. Ilyakin A.V., Baranov P.A., Pospelova E.I., Amurzakov A.N. New generation of magnesia gunning mixes of «Group «Magnezit» [Novoe pokolenie magnezial'nyh torkret-mass OOO «Gruppa «Magnezit»]. New refractories. 2008. No. 7. Pp. 17. (rus)

9. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system. Ceramics International. 2001. No. 27. Pp. 25–28.

10. Hai-yan Yu, Yong-pan Tian, Xiaolin Pan, Gan-feng Tu. Mineral transition and formation mechanism of calcium aluminate compounds in CaO-Al₂O₃-Na₂O system during high-temperature sintering. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials. 2020. Vol. 27. No. 7. Pp. 925–932.

11. Zawah M.F., Shehata A.B., Kishar E.A., Yamani R.N. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications. Comptes Rendus Chimie. 2011. Vol. 14. No. 6. Pp. 611–618.

12. Park Y.J., Kim Y.J. Effects of crystals structures on luminescent properties of Eu doped Ca-Al-O systems. J. Ceram. Int. 2007. 2843.

13. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and CaAl₂O₄: Implications for astronomical environments. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68. No. 21. Pp. 4485–4503.

14. Iftekhar S., Grins J., Svensson G. et al. Phase formation of CaAl₂O₄ from CaCO₃-Al₂O₃ powder mixtures. Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. Pp. 747–756.

15. Rades S., Hodoroba V.-D., Salge T., Wirth T., Lobera M.P., Labrador R.H., Natte K., Behnke T., Grossa T., Unger W. E. S. High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles. RSC Advances. 2014. Vol. 91. No. 4. Pp. 49577–49587.

Information about the authors

Troubitsin, Mikhail A. PhD, Professor of the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of the National Research University «BelSU». E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru. Belgorod National Research University Russia, 308015, Belgorod, st. Pobedy, 85

Yaprintsev, Maksim N. PhD, researcher of Center «Technologies and materials of the NRU «BelSU». E-mail: yaprintsev@bsu.edu.ru. Belgorod National Research University Russia, 308015, Belgorod, st. Pobedy, 85

Furda, Lyubov V. PhD, Assistant professor of the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of the National Research University «BelSU». E-mail: furda@bsu.edu.ru. Belgorod National Research University Russia, 308015, Belgorod, st. Pobedy, 85

Volovicheva, Natalya A. PhD, Assistant professor of the Department of General Chemistry, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of the National Research University «BelSU». E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru. Belgorod National Research University Russia, 308015, Belgorod, st. Pobedy, 85

Kuzin, Vladislav I. General Director of ZAO «PKF «NK», Russia, 309515 Stary Oskol, f. Montagnaya, Sh-6, 1.

Zubashenko, Roman V. PhD, Deputy Director for Science of ZAO «PKF «NK». E-mail: zromann7777@mail.ru. Russia, 309515 Stary Oskol, f. Montagnaya, Sh-6, 1.

Received 19.10.2021

Для цитирования:

Трубицын М.А., Япрынцеv М.Н., Фурда Л.В., Воловичева Н.А., Кузин В.И., Зубашенко Р.В. Влияние режимов термообработки на процесс синтеза кальций-алюминатных фаз в технологии особо чистого высокоглиноземистого цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. № 2. С. 84–93. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-2-84-93

For citation:

Troubitsin M.A., Yaprintsev M.N., Furda L.V., Volovicheva N.A., Kuzin V.I., Zubashenko R.V. Influence of heat treatment modes on the process of synthesis of calcium-aluminate phases in the technology of special high purity aluminum cement. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2022. No. 2. Pp. 84–93. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-2-84-93