

УДК 666.974.2

**Т. П. КИЦЕНКО, В. Б. МАРТЫНОВА, К. Т. БОРОДАЙ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ,  
ПРОИСХОДЯЩИХ В КАМНЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И  
КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ЖИДКОСТЕКОВЫХ ВЯЖУЩИХ ПРИ  
ТВЕРДЕНИИ И НАГРЕВЕ**

Приведены результаты исследований структурно-фазовых изменений, происходящих в камне алюмосиликатных и кремнеземистых жидкостекловых вяжущих при твердении и нагреве. Установлено, что твердение алюмосиликатных жидкостекловых или алюминатных вяжущих композиций происходит в результате синтеза гидронефелина, который после обжига при 800 °С превращается в нефелин. Твердение кремнеземистых вяжущих систем происходит за счет образования низкоосновного гидросиликата кальция –  $m\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , который после обжига при 800 °С переходит в волластонит.

**структурно-фазовые изменения, алюмосиликатные вяжущие, кремнеземистые вяжущие, жидкое стекло****ВВЕДЕНИЕ**

Носителем огнеупорных свойств бетонов являются заполнители. Роль вяжущего сводится к обеспечению прочностных свойств, необходимых для транспортирования, монтажа и первого разогрева после твердения и сушки.

В отечественной промышленности одними из наиболее распространенных являются огнеупорные вяжущие и бетоны на основе растворимого силиката натрия или жидкого стекла [1–3]. Недостатком жидкостекловых бетонов является то, что отвердители жидкого стекла (кремнефторид натрия, металлургические шлаки) содержат 0,5–5,0% плавней. Поэтому в разработках [4, 5] в качестве отвердителя жидкого стекла в алюмосиликатных композициях предлагается использовать термоактивированный каолин (ТАК). Однако вяжущие с использованием ТАК имеют два существенных недостатка: он требует предварительный обжиг при температуре 600–750 °С и характеризуется высокой водопотребностью, что увеличивает расход жидкого стекла, стоимость бетона и ввод в него плавня – оксида натрия.

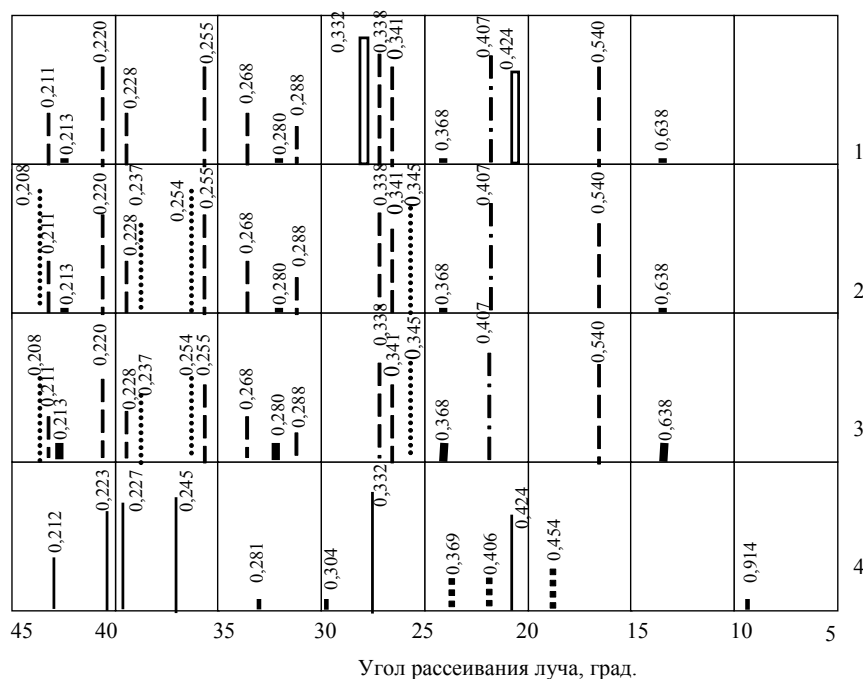
В то же время известно, что при обжиге кускового шамота образуется значительное количество шамотно-каолиновой пыли (ШКП), осаждаемой на электрофильтрах вращающихся печей. Учитывая опыт обжига во вращающихся печах извести, порландцементного клинкера, можно было предположить, что процессы дегидратации и минералообразования в пыли-унос не соответствуют конечной температуре обжига шамота (около 1 400 °С), некоторая ее часть по морфологии близка к термоактивированному каолину и будет проявлять такое же структурообразующее влияние на жидкостекловых композициях.

В кремнеземистых жидкостекловых вяжущих для снижения отрицательного влияния плавней часть доменного шлака заменялась аморфным микрокремнеземом.

**Цель исследований** – исследовать структурно-фазовые изменения, происходящие в камне жидкостекловых вяжущих при твердении и нагреве.

Комплексом рентгенофазового и инфракрасноспектроскопического методов исследований установлено, что твердение алюмосиликатных вяжущих обусловлено синтезом гидронефелина. О его образовании свидетельствуют рентгенограммы 1–3 (рис. 1).

© Т. П. Киценко, В. Б. Мартынова, К. Т. Бородай, 2015



**Рисунок 1** – Рентгенограммы камня вяжущих после 28 суток нормального твердения и сушки при 110 °С: 1 – шамот + ШКП = 3 + 1 + Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>; 2 – ТАК + муллитокорунд = 1 + 9 + Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>; 3 – микрокремнезем + муллитокорунд = 2 + 8 + 1,7Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – микрокремнезем + кварцит + шлак = 20 + 75 + 5 + Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>.

На рентгенограмме вяжущего «шамот + ШКП + Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>», «муллитокорунд + ТАК + Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>» и «муллитокорунд + микрокремнезем + 1,7Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» фиксируются хотя и слабые, но четкие отражения с межплоскостными расстояниями:  $d = 0,638; 0,368; 0,280$  и  $0,213$  нм, принадлежащие Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O [6–8].

Кроме того, на образование каркасного гидроалюмосиликата указывают ИК-спектрограммы с острым пиком при частоте 770–800 см<sup>-1</sup> и впадиной в области 840–1 250 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Первый пик свидетельствует о связи = Al<sup>IV</sup>-O-, вторая полоса характеризует валентные колебания ≡ Si – O – тетраэдрических связей. Спектры с частотой колебаний 1 500–1 700 см<sup>-1</sup> указывают на присутствие в камне вяжущего адсорбированной воды [6, 8].

Твердение шлакощелочного кремнеземистого вяжущего «кварцит + микрокремнезем + доменный граншлак + Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>» происходит в результате образования низкоосновного гидросиликата типа CSH (В). На это указывают слабые, но четкие отражения с  $d = 0,914; 0,304; 0,281$  нм на рентгенограмме № 4, рис. 1 [7, 8].

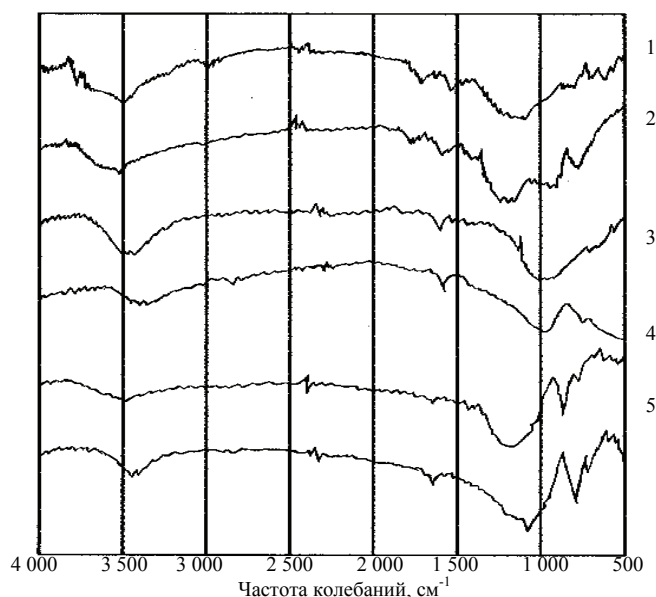
На рентгенограмме этого вяжущего (рис. 1) присутствуют достаточно сильные отражения, близкие к отражениям низкотемпературного тридимита (0,454; 0,406; 0,369 и др.). Вероятно избыток аморфного кремнезема по механизму зародышеобразования, растворяясь в низкомолекулярном жидком стекле, переходит в более стабильную твердую фазу, по структуре подобную β-тридимиту.

После обжига при температуре 800 °С на рентгенограммах всех алюмосиликатных вяжущих фиксируются отражения с  $d = 0,42; 0,328; 0,302$  нм (рентгенограммы 1–3, рис. 3), принадлежащие нефелину Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> [8].

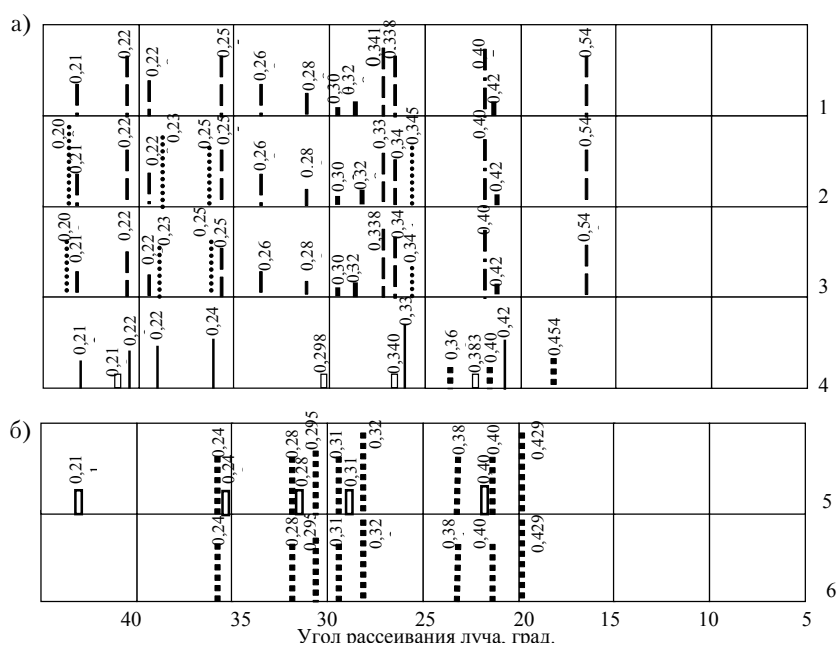
Учитывая то, что при более высоких температурах идет интенсивно спекание с участием щелочной жидкой фазы, исследовалось влияние определяющих оксидов на минералообразование алюмосиликатной вяжущей матрицы.

Композиции составлялись из микрокремнезема, шамота, муллитокорунда и корунда, затворялись растворами силикатов или алюминатов натрия и обжигались при соответствующих температурах. Установлено, что после обжига при 930–950 °С в композициях с избыточным кремнеземом, по отношению к муллиту и нефелину, последний перерождается в альбит. В композициях с: 80 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6 % Na<sub>2</sub>O; 90–95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 4 % Na<sub>2</sub>O нефелин после обжига при 950 °С остается.

В композиции с 90 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2 % Na<sub>2</sub>O альбит заменяет нефелин только частично. Прогрев этого состава при 1 200 °С, как и следовало ожидать, ведет к плавлению альбита. При охлаждении он переходит в стекло.



**Рисунок 2** – ИК-спектрограммы камня вяжущих: 1 – шамот ШКН-2 + ШКП = 3 + 1 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  после 28 суток нормального твердения и сушки; 2 – ТАК + муллитокорунд = 1 + 9 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  после 28 суток нормального твердения и сушки; 3 – шамот ШКН-2 + ШКП = 3 + 1 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  после 28 суток нормального твердения и обжига при 800 °С; 4 – ТАК + муллитокорунд = 1 + 9 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  после 28 суток нормального твердения и обжига при 800 °С; 5 – микрокремнезем + кварцит + шлак = 20 + 75 + 5 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  после 28 суток нормального твердения и сушки; 6 – микрокремнезем + кварцит + шлак = 20 + 75 + 5 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  после 28 суток нормального твердения и обжига при 800 °С.



**Рисунок 3** – Рентгенограммы камня вяжущих после обжига при 800 °С (а) и 1400 °С (б):  
 1 – шамот + ШКП = 3 + 1 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ; 2 – ТАК + муллитокорунд = 1 + 9 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ;  
 3 – микрокремнезем + муллитокорунд = 2 + 8 +  $1,7\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 – микрокремнезем + кварцит + шлак =  
 = 20 + 75 + 5 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ; 5 – микрокремнезем + кварцит + шлак = 15 + 75 + 10 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ;  
 6 – микрокремнезем + кварцит + шлак = 20 + 75 + 5 +  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ .

После обжига при 1300 °С композиций с: 90–95 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 4 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 6 %  $\text{Na}_2\text{O}$  нефелин превращается в карнегиит.

После перехода щелочных соединений в расплав при 1 300–1 500 °С в композициях, в зависимости от содержания  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$ , фиксируется муллит, корунд или корунд +  $\beta$ -глинозем.

На рентгенограмме вяжущего «кварцит + микрокремнезем + доменный граншлак» после обжига при 800 °С гидросиликат кальция превращается в  $\beta$ - $CaO \cdot SiO_2$  с межплоскостными расстояниями 0,383; 0,340; 0,298; 0,218. Микрокремнезем, вероятно, полностью кристаллизуется в виде  $\beta$ -тридимита – его отражения становятся более интенсивными и четкими (рентгенограмма № 4, рис. 3а). Кварцитовый наполнитель остается неизменным. После прогрева при 1 400 °С в системе с 10 % граншлака  $\alpha$ -кварц кварцита практически полностью перерождается в высокотемпературную тридимито-кристобалитовую связку (рентгенограмма № 5, рис. 3б). При содержании 5 % шлака в этой связке преобладает  $\alpha$ -тридимит и практически отсутствуют  $\alpha$ -кристобалит и  $\alpha$ -кварц (рентгенограмма № 6, рис. 3а).

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что твердение алюмосиликатных жидкостекольных вяжущих композиций происходит в результате синтеза гидронефелина, который после обжига при 800 °С превращается в нефелин. При дальнейшем подъеме температуры, в зависимости от содержания свободного кремнеземистого стекла рядового шамота, нефелин может переходить в альбит, смесь альбита и нефелина, либо в карнегиит. После их перехода в расплав в качестве керамической связки служат муллит или корунд.

2. Твердение вяжущих систем « $Na_2O \cdot 2SiO_2$  + доменный граншлак + кварцит» происходит за счет образования низкоосновного гидросиликата кальция –  $mCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ , который после обжига при 800 °С переходит в волластонит –  $CaO \cdot SiO_2$ . При 1 200 – 1 400 °С в системе идет перерождение – кварца через расплав  $Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  в тридимито-кристобалитовую связку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивинский, Ю. Е. Керамобетоны – заключительный этап эволюции низкоцементных огнеупорных бетонов (часть I) [Текст] / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 1. – С. 11–15.
2. Сенников, С. Г. Состояние Российской металлургии и огнеупорной промышленности на рубеже третьего тысячелетия [Текст] / С. Г. Сенников, С. Н. Фокин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 1. – С. 49–56.
3. Хорошавин, Л. Б. Огнеупорная промышленность России и ее развитие [Текст] / Л. Б. Хорошавин. – Екатеринбург : ЦНТИ, 1998. – 52 с.
4. Деркач, М. В. Алюмосиликатные и кремнеземистые огнеупорные бетоны с повышенными термомеханическими свойствами [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / М. В. Деркач, ДонГАСА. – Макеевка, 2002. – 22 с.
5. Патент 43748 Україна, С 04 В 28/26. Вогнетривка бетонна суміш [Текст] / Єфремов О. М., Братчун В. І., Деркач М. В. [та ін.] ; патентовласник Донбаська державна академія будівництва і архітектури. – № 2001075443 ; заявл. 31.17.2001 ; опубл. 17.12.2001, Бюл. № 11. – 3 с.
6. Плюси́на, И. И. Инфракрасные спектры силикатов [Текст] / И. И. Плюси́на. – М. : Изд-во МГУ, 1967. – 142 с.
7. Минералогические таблицы [Текст] / Под ред. Е. И. Семенова. – М. : Недра, 1981. – 398 с.
8. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст] / Л. И. Миркин. – М. : Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1961. – 863 с.

Получено 11.12.2014

## Т. П. КИЦЕНКО, В. Б. МАРТИНОВА, К. Т. БОРОДАЙ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВИХ ЗМІН, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ В КАМЕНІ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ І КРЕМНЕЗЕМИСТИХ РІДКОСКЛЯНИХ В'ЯЖУЧИХ ПРИ ТВЕРДІННІ І НАГРІВІ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Наведено результати досліджень структурно-фазових змін, що відбуваються в камені алюмосилікатних і кремнеземистих рідкоскляних в'язучих при твердінні і нагріванні. Встановлено, що твердіння алюмосилікатних рідкоскляних або алюмінатних в'язучих композицій відбувається в результаті синтезу гидронефеліну, який після випалювання при 800 °С перетворюється в нефелін. Твердіння кремнеземистих в'язучих систем відбувається за рахунок утворення низкоосновного гидросилікату кальцію –  $mCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ , який після випалювання при 800 °С переходить у волластоніт.

**структурно-фазові зміни, алюмосилікатні в'язучі, кремнеземисті в'язучі, рідке скло**

TATYANA KITSENKO, VITA MARTYNOVA, EKATERINA BORODAY  
RESEARCHES OF STRUCTURAL PHASE CHANGES WHAT IS HAPPENING IN  
STONE OF ALUMINA-SILICATE AND SILICA LIQUID GLASS BINDERS AT  
HARDENING AND HEATING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The results of researches of structural phase changes that is happening in stone of alumina-silicate and silica liquid glass binders at hardening and heating have been given. Curing alumina-silicate or aluminate binders compositions is in result synthesis hydro nepheline, which after firing at 800 °C turns in nepheline have been carried out. Hardening silica binder systems occurs due to the formation of slightly basic calcium hydro silicate –  $m\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , which after firing at 800 °C enters the wollastonite.

**structural phase changes, alumina-silicate binders, silica binders, liquid glass**

**Киценко Тетяна Петрівна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'язучі та бетони.

**Мартынова Віта Борисівна** – доцент кафедри архітектура промислових та цивільних будівель Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: ніздрюваті бетони з підвищеними фізичними та механічними властивостями.

**Бородай Катерина Таєрівна** – асистент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'язучі та бетони.

**Киценко Татьяна Петровна** – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

**Мартынова Вита Борисовна** – доцент кафедры архитектуры промышленных и гражданских зданий Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: ячеистые бетоны с повышенными физическими и механическими свойствами.

**Бородай Екатерина Таеровна** – ассистент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

**Kitsenko Tatyana** – PhD in Engineering, Associate Professor, Technology of Building Constructs, Articles and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fire-resistant binders and concretes.

**Martynova Vita** – PhD in Engineering, Associate Professor, Architecture of Industrial and Civil Buildings Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: cellular concrete with increased physical and mechanical properties.

**Boroday Ekaterina** – assistant, Technology of Building Constructs, Articles and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: heat-resistant binders and concretes.