

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05.62.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
В ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

© 2022 г. М. А. Трубицын^а, *, Л. В. Фурда^а, М. Н. Япрынцева^а, Н. А. Воловичева^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

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

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 02.03.2022 г.

Принята к публикации 09.03.2022 г.

Изучены процессы фазообразования моноалюмината и диалюмината кальция в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием модельной порошковой смеси на основе гидроксидов алюминия и кальция в интервале температур 230–1450°C. Установлено начало образования промежуточной фазы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) при 430°C. При 1100°C зафиксировано появление CaAl_4O_7 (CA_2) и присутствие $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Фаза CaAl_2O_4 (CA) начинает интенсивно формироваться при 1170°C. В интервале температур 1250–1400°C отмечен существенный рост содержания CA , в то время как доля CA_2 практически не меняется. Окончательное формирование целевых фаз CA и CA_2 происходит в течение 2 ч при 1450°C. Показано, что процесс синтеза CA и CA_2 лимитируется диффузией подвижных катионов Ca^{2+} к ядру сферолитов, обогащенному алюминием. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии выявлено распределение фаз CA и CA_2 в виде концентрических слоев.

Ключевые слова: алюминаты кальция, моноалюминат, диалюминат, твердофазное взаимодействие, диффузия ионов

DOI: 10.31857/S0044457X2208027X

ВВЕДЕНИЕ

Исследования системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ проведены в ряде работ [1–3]. Уточненный вариант диаграммы предложен в работе [4]. В зависимости от мольного соотношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ возможно существование следующих фаз: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7), CaAl_2O_4 (CA), CaAl_4O_7 (CA_2) и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA_6). В практическом плане наибольшее значение имеют моноалюминат (CA) и диалюминат кальция (CA_2).

Алюминаты кальция используются в оптической [5] и конструкционной керамике [6]. Моно- и диалюминат кальция являются основными фазами кальций-алюминатных (глиноземистых) цементов, которые широко применяются в строительной, горнодобывающей и металлургической промышленности [7]. В последние годы кальций-алюминатные цементы рассматривают в качестве перспективных биоматериалов, прежде всего в стоматологии и ортопедии [8].

Как следствие большого прикладного значения CA и CA_2 , синтез этих соединений стал предметом ряда исследований, направленных на увеличение выхода целевых фаз, уменьшение температуры и времени процесса [9–18]. В этих работах

использованы различные технологические подходы: метод самопроизвольного высокотемпературного синтеза [19, 20], применение распылительной сушки [21], механохимическая активация прекурсоров [22], процесс Pechini [23] и зольгель метод [24, 25]. Однако указанные методы мало пригодны для организации выпуска глиноземистых цементов в промышленных масштабах.

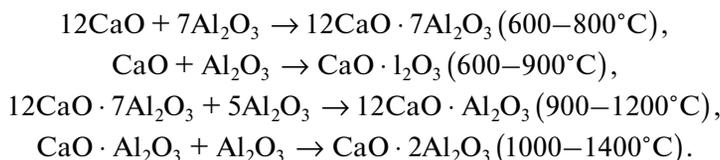
Традиционно кальций-алюминатные фазы при крупнотоннажном производстве глиноземистых цементов синтезируют высокотемпературным плавлением или спеканием с использованием сырьевых материалов, содержащих Al_2O_3 и CaO , а также определенное количество примесей [7, 9, 26, 27]. Основные примеси – это кремнезем, оксиды железа, магнезия, титана и щелочи. Фазовые трансформации и механизм образования соединений кальция в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ рассматриваются в работе [28]. В случае применения сырья с повышенным содержанием примесей интервал спекания достаточно близок к температуре плавления, поэтому при массовом производстве глиноземистых цементов, как правило, используют технологию плавления. Наличие примесей оказывает существенное влияние на фазовый состав глиноземистого клинкера и

процессы фазообразования, однако эти аспекты не рассматриваются в рамках настоящей статьи.

Большинство известных исследований посвящено синтезу монофазных продуктов, прежде всего СА [12, 13, 22, 29, 30]. Согласно [10], для эквимолярных смесей CaCO_3 и Al_2O_3 , термообработанных в течение 3–120 ч при 1045–1405°C, без

строго определенной последовательности происходит формирование первичного неравновесного продукта реакции.

Согласно [7], последовательность образования алюминатов кальция может быть представлена следующим образом:



Из приведенных схем реакций следует, что в низкотемпературной области (600–900°C) происходит образование СА и C_{12}A_7 . При повышении температуры ускоряется взаимодействие глинозема с СаО, в результате чего резко повышается количество СА и уменьшается содержание C_{12}A_7 . При температуре 1000°C, когда значительная часть СаО связана в СА, образование CA_2 происходит за счет реакции взаимодействия СА и Al_2O_3 .

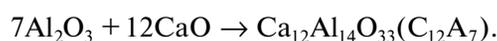
Авторы [11] изучали формирование алюминатов кальция в диапазоне температур 1200–1460°C с использованием в качестве прекурсоров СаО и Al_2O_3 .

Фазы C_3A и C_{12}A_7 были идентифицированы после термообработки при 1250°C, а затем их количество со временем уменьшалось. Доля CA_2 была незначительной. Сделан вывод, что СА в смесях образуется не в результате прямой реакции между СаО и Al_2O_3 , а путем трансформации промежуточных соединений.

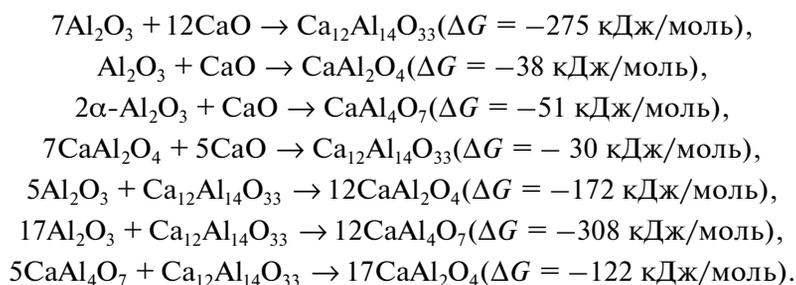
Кинетика и механизм синтеза СА в интервале температур 1250–1400°C рассмотрены в работе

[12]. Авторы подтвердили результаты [10] и показали, что наступление фазовых равновесий ускоряется с увеличением температуры и времени изотермической выдержки, а C_3A и C_{12}A_7 следует рассматривать как промежуточные соединения в формировании СА.

Моноалюминат кальция СА высокой степени чистоты был синтезирован в интервале 900–1550°C с использованием смесей Al_2O_3 либо аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ с CaCO_3 , предварительно измельченных в высокоэнергетической мельнице [13]. Порошковые смеси после совместного помола обладали высокой степенью гомогенности и имели следующие параметры: $S_{\text{уд}} = 5.6\text{--}8 \text{ м}^2/\text{г}$; d_{50} частиц СаО = 2 мкм, d_{50} частиц $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.35 \text{ мкм}$. При 920°C зафиксировано появление фазы C_{12}A_7 по реакции:



При 1100°C отмечено начало образования моноалюмината кальция СА. Согласно [13], термодинамически возможны следующие реакции:



По данным авторов, предварительное измельчение смесей снижает начальную температуру фазообразования СА. При использовании для приготовления смеси Al_2O_3 минимальная температура образования C_{12}A_7 и СА составляла 900 и 1100 соответственно, а в случае $\text{Al}(\text{OH})_3$ обе фазы начинали формироваться при 900°C.

В работе [14] перед синтезом смеси реагентов предварительно перемешивали в барабане с помощью мелющих тел из Al_2O_3 в среде изопренола, а затем дополнительно вручную измельчали в гексане. Размер исходных зерен CaCO_3 и Al_2O_3 был <10 и <1 мкм соответственно. Термообработку образцов проводили при 1300, 1400 и 1500°C и

различном времени изотермической выдержки. Результаты, полученные авторами, не подтверждают мнение о том, что богатые кальцием фазы $C_{12}A_7$ и C_3A образуются как промежуточные фазы, в то время как CA_2 образуется в результате начальной побочной реакции. Локальные области с низким содержанием Са приводят к образованию CA_2 в равновесии с Al_2O_3 . Единственной фазой алюмината кальция, которая образуется при $900^\circ C$, является Са.

В последние десятилетия имеет место увеличение объемов выпуска особо чистых высокоглиноземистых цементов с содержанием $Al_2O_3 > 70\%$. Такие цементы в качестве гидравлического вяжущего широко применяют в технологии низкоцементных огнеупорных литевых композиционных масс нового поколения [15].

Для достижения высоких технологических и эксплуатационных свойств таких огнеупорных композитов большое значение имеет стабильность характеристик высокоглиноземистых цементов. Промышленное производство особо чистых кальций-алюминатных цементов с содержанием Al_2O_3 70–80% в настоящее время осуществляют методом твердофазного спекания во вращающихся, туннельных или камерных печах [7].

Получение высокоглиноземистого клинкера с содержанием оксида алюминия 70% и выше, согласно диаграмме состояния $CaO-Al_2O_3$, предполагает наличие двух целевых фаз: $CaO \cdot Al_2O_3$ (Са) и $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA_2). В условиях реального производства, как правило, процесс фазообразования протекает в неравновесных условиях. В результате формируются гетерогенные продукты переменного фазового состава, содержащие различные количества Са и CA_2 в качестве основных фаз, а также $C_{12}A_7$ и непрореагировавший $\alpha-Al_2O_3$ в качестве побочных фаз. Однако количество современных работ, посвященных теоретическим и практическим аспектам получения особо чистых высокоглиноземистых клинкеров, крайне мало [16–18].

В ряде статей исследователи указывают на факт изменения соотношения фаз Са/ CA_2 в области высоких температур, в то время как в системе уже отсутствуют непрореагировавшие прекурсоры Al_2O_3 и СаО и промежуточная фаза $C_{12}A_7$. Например, в работе [7] отмечается изменение фазового состава клинкера даже при небольших колебаниях температур изотермической выдержки в пределах $1420-1480^\circ C$. Аналогичные результаты были получены в наших предварительных исследованиях. Однако удовлетворительные объяснения вышеприведенных фактов в настоящее время отсутствуют.

В настоящей статье представлены результаты исследований факторов, обеспечивающих целе-

направленное протекание процессов фазообразования моноалюмината и диалюмината кальция в высокоглиноземистой области системы $CaO-Al_2O_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процессов образования фаз Са и CA_2 в системе $CaO-Al_2O_3$ проводили с использованием модельной порошковой смеси, содержащей соответствующие прекурсоры. В качестве прекурсора Al_2O_3 использовали гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ (х. ч.), в качестве прекурсора СаО – гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (х. ч.).

Гранулометрический состав исходных порошков определяли методом лазерной дифракции на анализаторе Microtrac s3500. Исследуемый образец погружали в ячейку анализатора, заполненную дистиллированной водой для $Al(OH)_3$ или этиловым спиртом для $Ca(OH)_2$, затем производили диспергирование ультразвуком в течение 60 с. Определение размера частиц проводили по трем измерениям.

Согласно полученным данным, для $Al(OH)_3$ медианный размер частиц составляет 114 мкм. Для порошков $Ca(OH)_2$ наблюдается бимодальный характер распределения частиц по размерам. Первая мода соответствует ~3 мкм, а вторая – ~30 мкм. При этом медианный размер равен 5.0 мкм.

С учетом требуемого содержания Al_2O_3 в интервале 70–71 мас. % количество $Al(OH)_3$ и $Ca(OH)_2$ в модельной смеси брали в молярном соотношении $CaO : Al_2O_3 = 1 : 1.36$. Это при равновесном протекании твердофазных процессов должно было обеспечить проектное содержание целевых фаз Са и CA_2 в количестве 65 и 35 мас. % соответственно.

Сухую порошковую смесь увлажняли дистиллированной водой до пастообразного состояния и гомогенизировали при помощи верхнеприводной лопастной мешалки. Далее полученную массу помещали в полипропиленовые формы диаметром 40 мм и высотой ~30 мм с последующим виброуплотнением в течение 10–20 с. Сформованные образцы предварительно выдерживали при комнатной температуре в течение 8 ч, а затем в сушильном шкафу с принудительной конвекцией при температуре $120^\circ C$ в течение 2 ч.

На начальном этапе эксперимента для определения параметров дальнейшей термообработки высушенный образец из модельных смесей исследовали методами ТГА/ДСК с использованием комбинированного термоанализатора SDT Q600. Режим съемки: интервал температур 20– $1400^\circ C$; скорость нагрева 10 град./мин; инертная атмосфера аргона. Обработку результатов термиче-

ского анализа проводили с использованием программного обеспечения OriginPro2021.

Термообработку образцов осуществляли в высокотемпературной печи Nabertherm LHT 02/17 в режиме: скорость нагрева 250 град/ч, выдержка при максимальной температуре в течение 60 и 120 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, схема съемки Брэгга–Брентано, скорость сканирования 2 град/мин, $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$, шаг сканирования 0.02°). Идентификацию пиков проводили с использованием базы данных PDF-2. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы PDXL (Rigaku corporation).

Морфологические исследования материалов проводили на растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Изображения получали с использованием детектора обратно-рассеянных электронов в режиме низкого вакуума при давлении в камере 80 Па и ускоряющем напряжении 30 кВ. Для исследования в сканирующем режиме образцы наклеивали на медную подложку с помощью проводящего углеродного клея. Излучаемые образцом вторичные электроны при увеличении до 20000 раз фиксировали регистрирующей системой, сигнал с которой подавался на систему обработки и регистрировался в оцифрованном виде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые термогравиметрического и дифференциального термического анализа модельных образцов представлены на рис. 1. Изменение массы в процессе нагрева – на кривой ТГ, изменение скорости потери массы – на кривой ДТГ, тепловые эффекты процессов – на кривых ТП и ДТА. Согласно данным ТГ и ДТГ, на кривых присутствуют пять экстремумов, которые соответствуют максимальной скорости изменения массы исследуемого образца в процессе нагрева. Положение экстремумов на кривых ТГ, ДТГ, ТП и ДТА совпадают, поэтому во избежание усложнения рисунков излишней информацией положение пиков отмечено только на кривой ТП.

На кривых ТГ и ТП в температурном интервале $90\text{--}200^\circ\text{C}$ наблюдается незначительная потеря массы и размытый по температуре эндотермический эффект, соответствующий удалению физически связанной воды.

Для корректной оценки процессов фазообразования в системе $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ в модельных условиях экспериментальные образцы были обработаны в электропечи при температурах, соответствующих тепловым эффектам, наблюдаемым на кривых ДТА. Кроме того, термическую обработку проводили при температурах, выбранных для исследования влияния режимов обжига на процесс

синтеза кальций-алюминатных фаз. Полученные экспериментальные образцы после каждой термообработки исследовали методом рентгенофазового анализа.

На рис. 2 представлены порошковые дифрактограммы исходного образца и образцов, обработанных при температурах, соответствующих выявленным тепловым эффектам.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что эндотермический эффект на кривой ДТА при 235°C может соответствовать деструкции гидроксида алюминия с образованием метгидроксида алюминия $\text{AlO}(\text{OH})$, а при достижении 308°C происходит полное разложение гидроксида алюминия, сопровождаемое значительной потерей массы.

При увеличении температуры до 430°C интенсивность рефлексов на порошковой дифрактограмме (рис. 2), соответствующих фазе $\text{AlO}(\text{OH})$, снижается с одновременным уширением рефлексов, отвечающих $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

На дифрактограмме при данной температуре можно также наблюдать наличие рефлексов, соответствующих C_{12}A_7 . Таким образом, эндотермический эффект на кривой ДТА, вероятно, отвечает процессу образования фазы C_{12}A_7 за счет взаимодействия продуктов разложения гидроксидов кальция и алюминия.

Увеличение температуры до 535°C , по данным РФА, приводит к полному разложению $\text{AlO}(\text{OH})$ и повышению содержания кальций-алюминатной фазы C_{12}A_7 .

Эндотермический эффект на кривой ДТА при 716°C соответствует разложению гидроксида кальция, что подтверждается максимальной скоростью потери массы, наблюдаемой на кривых ТГ и ДТГ, и значительным уширением рефлексов на порошковой дифрактограмме, соответствующих $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

На кривой ТП (рис. 1б) в интервале температур от ~ 1100 до 1400°C наблюдается широкий эндотермический эффект, который обусловлен процессами, протекающими без изменения массы образца. Наличие эффектов такого рода можно объяснить протеканием кристаллизационных процессов (разрушение кристаллической решетки исходных веществ и образование новых продуктов реакции, кинетически ограниченных диффузией отдельных компонентов).

Для более детальной оценки процессов фазообразования в модельной системе термообработку исследуемых образцов проводили во всем интервале данного температурного эндотермического эффекта ($1100, 1170, 1250, 1300, 1350, 1400$ и 1450°C).

При 1100°C происходит кристаллизация оксида кальция (рис. 3а). Основными фазами являются CaO (~ 48 мас. %) и C_{12}A_7 (~ 21 мас. %). При дан-

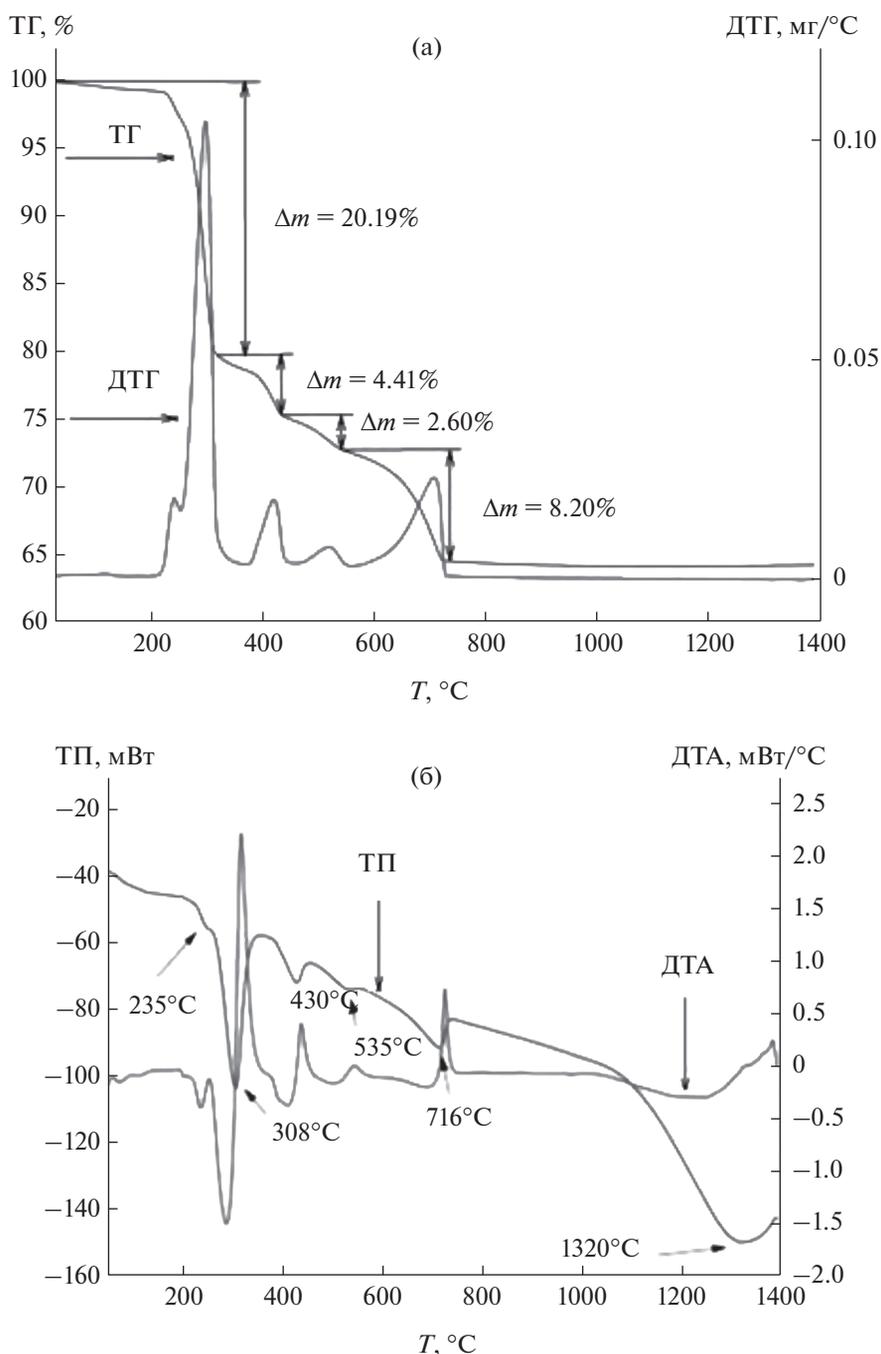


Рис. 1. Результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа модельных образцов: а – кривые ТГ и ДТГ; б – кривые ДТА и ТП.

ной температуре зафиксировано также присутствие Ca_2 (~13 мас. %) и $\kappa-Al_2O_3$ (~23 мас. %).

При 1170°C (рис. 3б) содержание CaO снижается до ~16 мас. % с одновременным увеличением содержания фазы Ca_2 (~17 мас. %). Также в образце интенсивно формируется Ca (~31 мас. %). Вместе с тем содержание оксида алюминия практически не меняется (~22 мас. %). По-видимому, это возможно лишь в случае формирования кри-

сталлических решеток, присущих нестехиометрическим соединениям Ca и Ca_2 с вакансиями в позициях катионов алюминия. Также при 1170°C происходит фазовый переход $\kappa-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$.

Далее с целью выявления зависимости фазового состава от режима термообработки образцы обжигали при 1250, 1300, 1350, 1400 и 1450°C. Результаты РФА приведены в виде диаграмм на рис. 4 и 5.

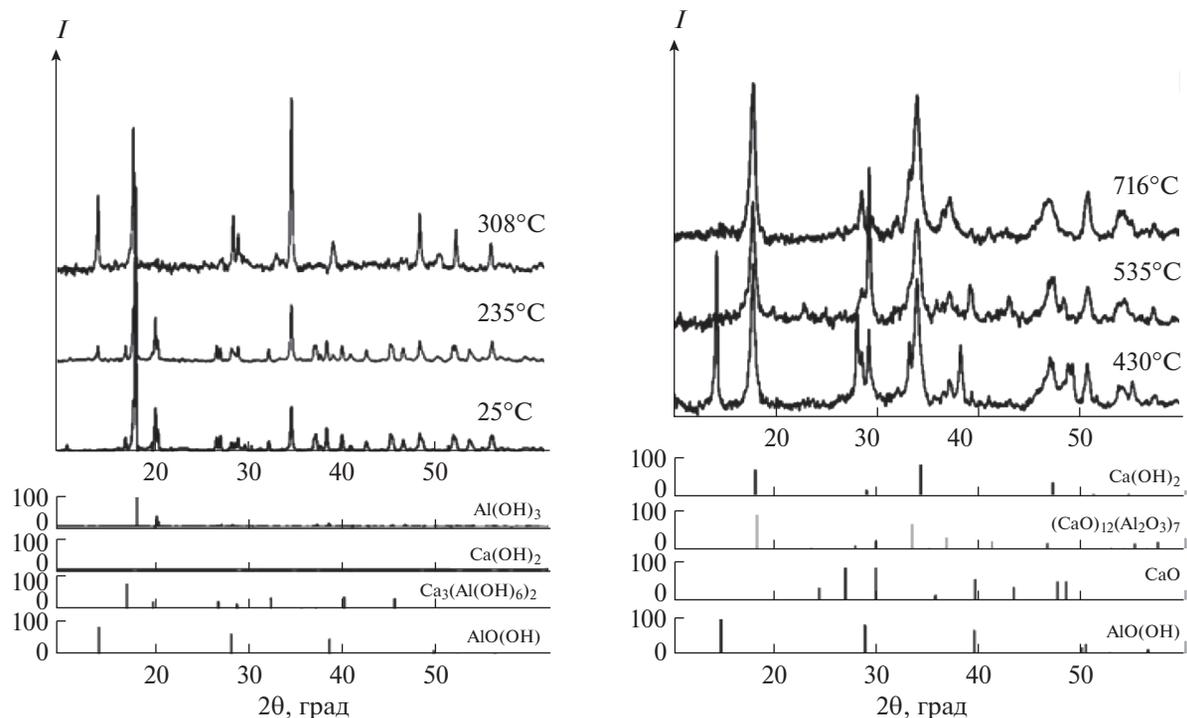


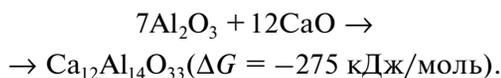
Рис. 2. Порошковые дифрактограммы исходного образца и образцов, термообработанных при 235, 308, 430, 535 и 716°C, выдержка 1 ч.

При 1250°C и выдержке в течение 1 ч (рис. 4) фазовый состав представлен СА, СА₂, С₁₂А₇, α-Al₂O₃ и СаО. Для образцов, термообработанных в интервале 1300–1400°C, наблюдается отсутствие СаО. В данном диапазоне температур происходят количественные изменения, связанные с уменьшением содержания фаз Al₂O₃, С₁₂А₇ и СА. Так, при изотермической выдержке в течение 1 ч содержание α-Al₂O₃ понижается от 20.3 до 10.0 мас. %, а содержание С₁₂А₇ – от 12.6 до 5.0 мас. %. Одновременно наблюдается увеличение доли СА от 42.7 до 69.0 мас. %.

Время изотермической выдержки образцов оказывает значительное влияние на скорость изменения содержания фаз СА, С₁₂А₇ и α-Al₂O₃ (рис. 4, 5). Для образцов, термообработанных при температурах 1250–1400°C в течение 2 ч (рис. 5), наблюдается существенное увеличением содержания СА с максимумом при 1400°C (69 мас. %). В то же время содержание СА₂ в диапазоне температур 1250–1400°C остается практически на одном уровне (19–21 мас. %). Окончательное и практически равновесное формирование целевых фаз СА и СА₂ (67.9 и 32.1 мас. % соответственно) происходит в течение 2 ч при 1450°C. Следует отметить, что при данной температуре наблюдается снижение содержания СА в сторону образования фазы СА₂.

По нашему мнению, результаты исследования влияния режимов термообработки на процесс

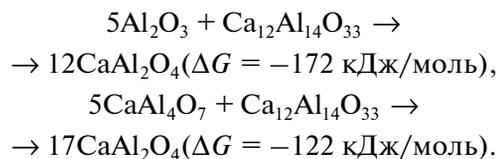
синтеза кальций-алюминатных фаз в выбранной модельной системе можно интерпретировать следующим образом (рис. 6). В интервале 500–800°C, когда идет разложение Al(OH)₃ и Са(OH)₂ с образованием субмикронных реакционно-активных частиц κ-Al₂O₃ и СаО (рис. 6б), в контактной зоне преимущественно протекает реакция синтеза фазы С₁₂А₇:



При температурах 1000–1170°C благодаря присутствию химически активных частиц κ-Al₂O₃ становится возможной прямая реакция:



Выше 1200°C (рис. 6в) в связи с переходом κ-Al₂O₃ в стабильную и, соответственно, химически инертную форму α-Al₂O₃ вероятность протекания вышеприведенной реакции будет крайне мала. Поэтому в диапазоне температур 1200–1400°C начнут превалировать следующие реакции:



Протекание этих реакций обуславливает существенное возрастание концентрации фазы СА при одновременном уменьшении содержания

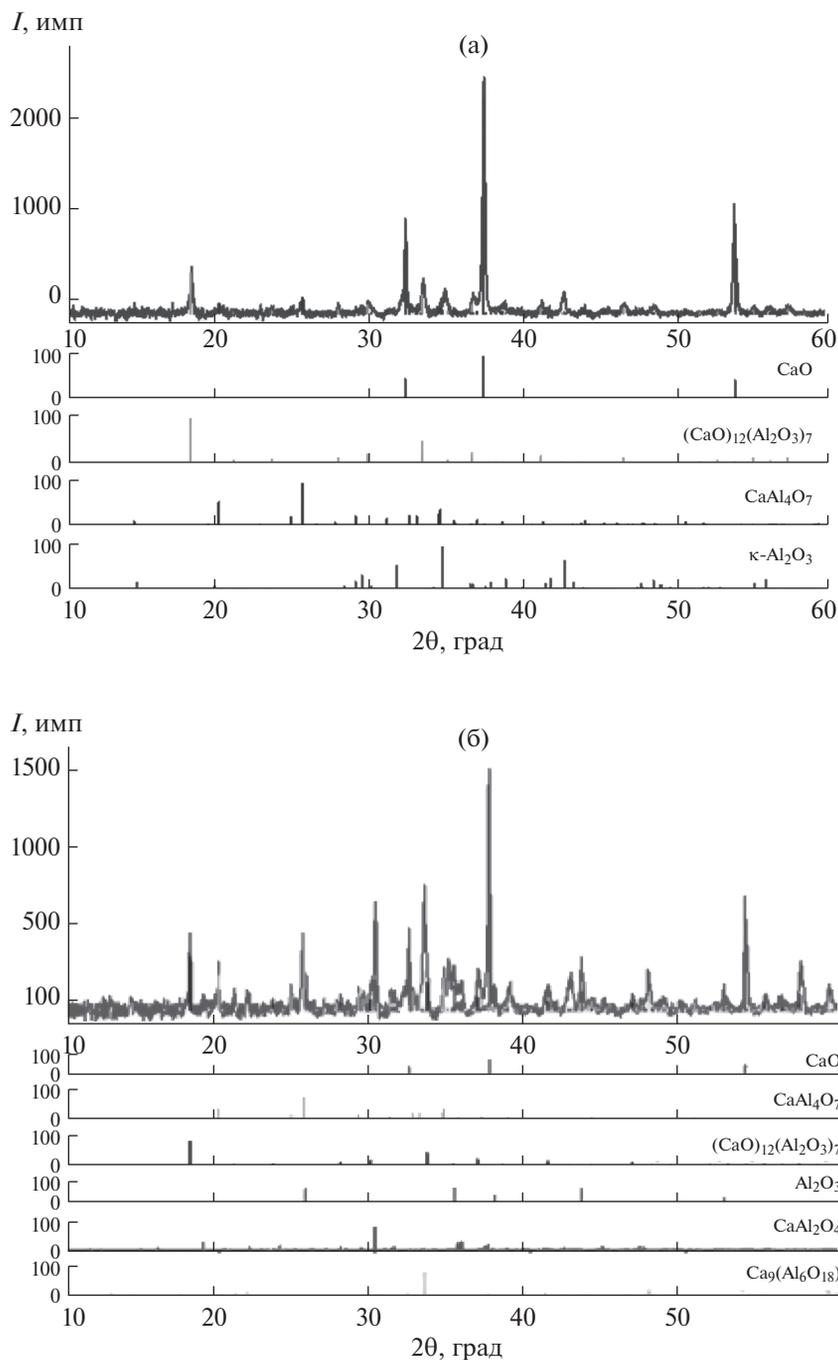


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы образцов, термообработанных при 1100 (а) и 1170°C (б), выдержка 1 ч.

фаз $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Массоперенос вещества в реакционную зону происходит в результате преимущественной диффузии Ca^{2+} и в меньшей степени AlO_4^{5-} .

Предложенная нами схема процессов фазообразования подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 7). На микрофотографиях образца ($t = 1250^\circ\text{C}$) зафиксированы два типа частиц: ультрадисперсные каль-

цийсодержащие округлые пластинки размером от 1 до нескольких долей мкм и более крупные изометричные зерна ячеистой структуры размером $\sim 10\text{--}25$ мкм, идентифицируемые как смесь оксида алюминия и фазы CA_2 (рис. 7а, 7б). При указанной температуре отчетливо наблюдается процесс консолидации обогащенных кальцием субмикронных частиц вокруг зарождающихся сферолитов с повышенным содержанием алюминия.

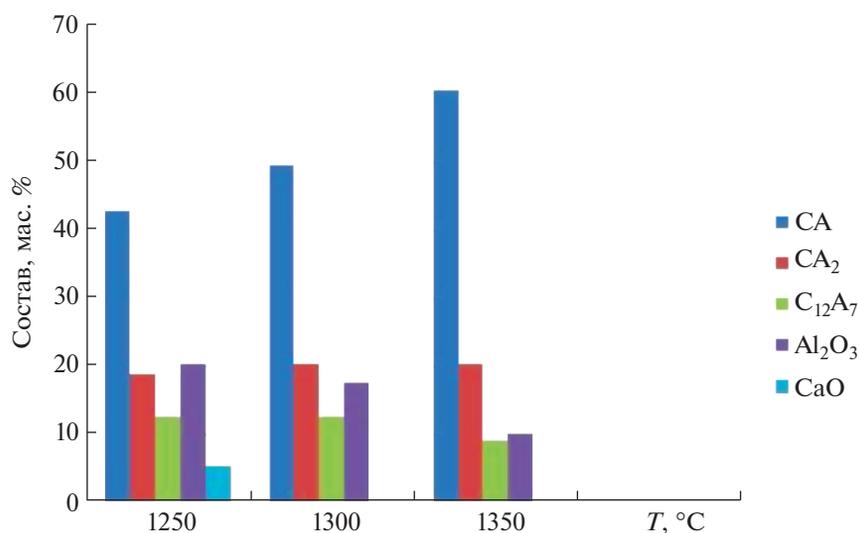


Рис. 4. Фазовый состав образцов, термообработанных при 1250, 1300, 1350°C, выдержка 1 ч.

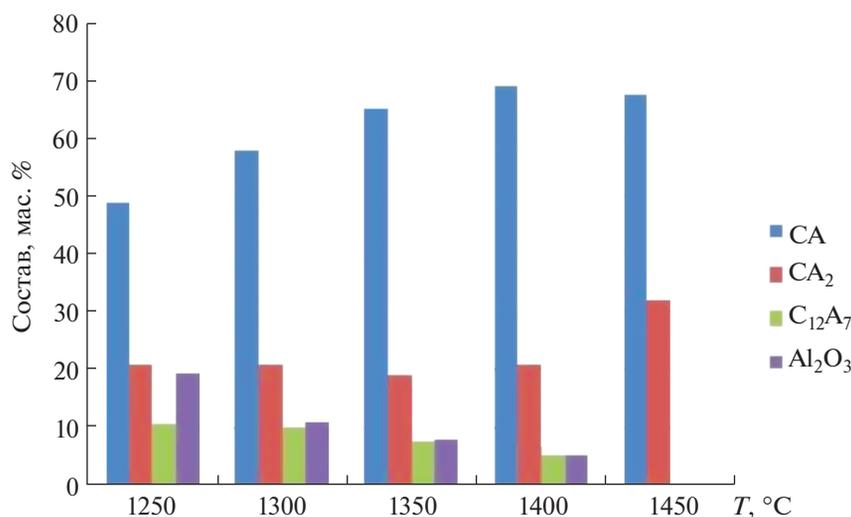


Рис. 5. Фазовый состав образцов, термообработанных при 1250, 1300, 1350, 1400 и 1450°C, выдержка 2 ч.

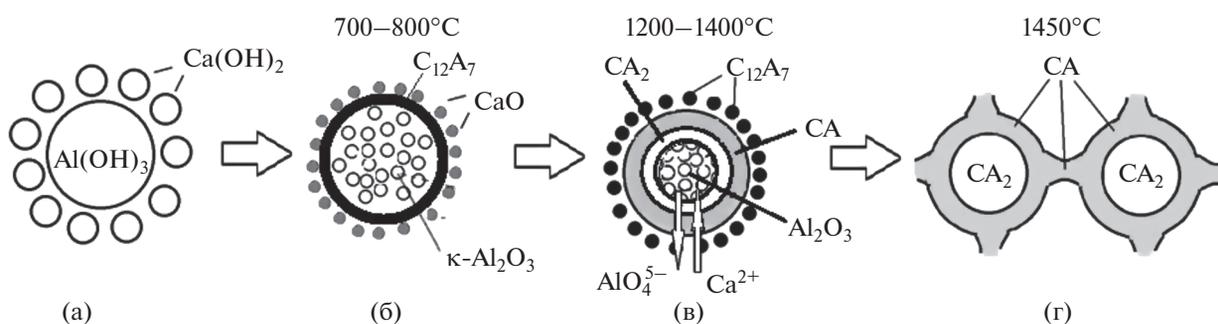


Рис. 6. Схема процесса синтеза кальций-алюминатных фаз.

На СЭМ-изображениях образцов ($t = 1350^\circ\text{C}$) хорошо различимы сферолиты размером ~ 70 мкм (рис. 7в, 7г), представляющие собой плотноупа-

кованные глобулы из призматических частиц состава $\text{CA}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Поверхность сферолитов фрагментарно покрыта тонким слоем микрорасплава

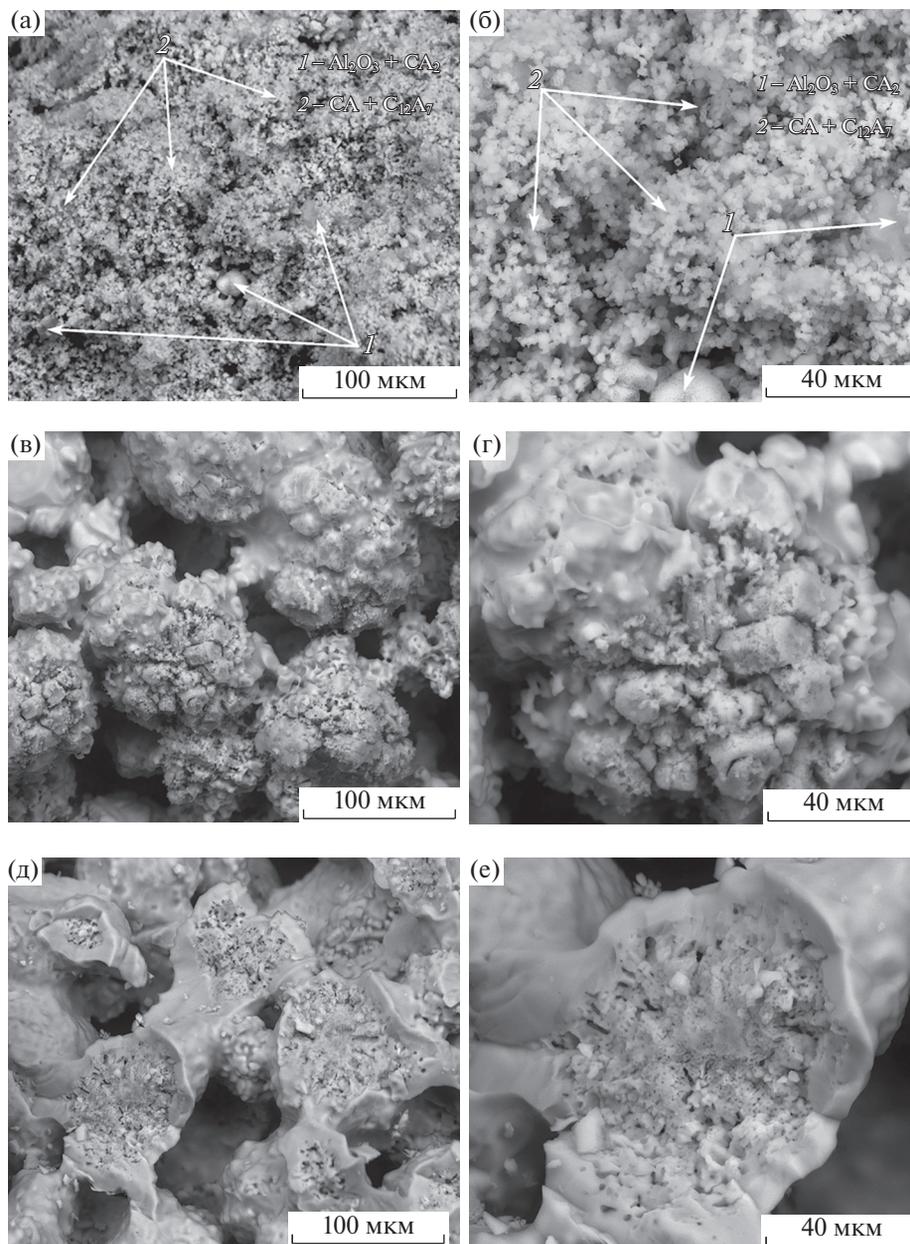


Рис. 7. СЭМ-изображения образцов, термообработанных при 1250 (а, б), 1350 (в, г), 1450°C (д, е), выдержка 2 ч.

кальцийобогатенных фаз CA и $C_{12}A_7$. При 1350°C между сферолитами появляются тонкие перешейки как результат спекания субмикронных частиц, что обуславливает формирование ячеистого порового пространства.

При температуре 1450°C (рис. 7д, 7е) вокруг сферолитов можно отметить наличие толстой однородной оболочки преимущественно фазы CA . Размер перешейков, связывающих деформированные сферолиты в единый каркас, заметно увеличен. Четко наблюдается образование поровых каналов. Твердый каркас и поровое пространство взаимосвязаны и представляют собой единую морфологическую систему как результат интен-

сивно протекающих процессов спекания. СЭМ-фотографии частиц иллюстрируют особенность их морфологии, в частности, хорошо заметна четкая граница между ячеистой структурой, составляющей ядро сферолитов, и плотной гомогенной оболочкой.

С учетом вышеизложенного формирование целевых продуктов CA и CA_2 , по нашему мнению, является следствием диффузии высвобождаемых в процессе разрушения фазы $C_{12}A_7$ более подвижных катионов Ca^{2+} в области сферолитов, богатых алюминием.

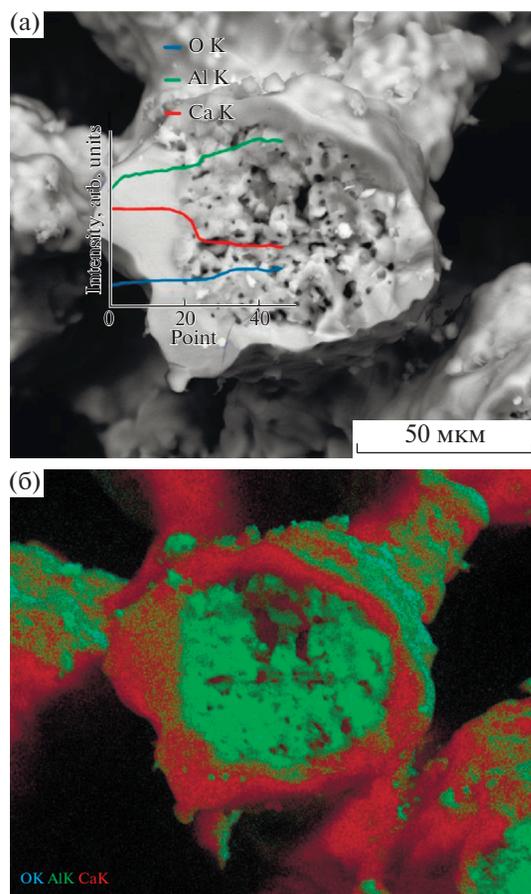


Рис. 8. СЭМ-изображения с результатами EDX: а – распределение содержания элементов по сечению сферолита; б – карта распределения элементов (Al – зеленый цвет, Ca – красный цвет).

Данное предположение подтверждается энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX) образца, обожженного в течение 2 ч при 1450°C. Результаты EDX, обработанные методом сканирования по линии, а также с применением картирования, приведены на рис. 8.

Несмотря на то, что данный вид анализа не дает точных количественных оценок содержания элементов, их относительное изменение позволяет сформировать четко определенную картину, характеризующую динамику изменения содержания кальция и алюминия при движении от периферии (оболочки) к центру сферолита (ядру). Видно, что при движении по линии от центра к периферии содержание кальция возрастает с одновременным уменьшением концентрации алюминия (рис. 8а). При этом в момент перехода границы между ядром и оболочкой происходит резкий рост содержания кальция, что свидетельствует о наличии четкой границы раздела фаз с различным содержанием кальция. Анализ карты распределения элементов (рис. 8б) подтверждает четкое зональное распределение кальция, алюминия и, соответственно, кальций-алюминатных соедине-

ний на завершающем этапе фазообразования. На поверхности сферолита наблюдается высокая концентрация кальция (фаза СА), а ядро сформировано фазой, богатой алюминием (СА₂). Полученные данные хорошо согласуются с выводами, приведенными в работе [31].

В результате протекания химической реакции в разных точках реакционного пространства устанавливаются различные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Градиент концентраций наиболее подвижного реагента является причиной возникновения диффузии – самопроизвольного процесса переноса вещества в результате движения молекул до установления равновесного распределения концентраций. Хаотичное тепловое движение частиц вещества вызывает упорядоченный, направленный его перенос в области, где возникают градиенты концентрации или распределение концентраций отличается от равновесного состояния. Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и т.д.

Учитывая тот факт, что при минимальных температуре и времени выдержки исследуемых образцов основными фазами являются целевые кальций-алюминатные фазы (СА и СА₂), можно предположить, что скорость химической реакции их образования в условиях эксперимента превышает скорость диффузионных стадий. И данный случай соответствует диффузионной области протекания химической реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием модельных смесей гидроксидов кальция и алюминия исследованы процессы фазообразования кальций-алюминатных соединений в высокоглиноземистой области системы СаО–Аl₂O₃. Выявлено, что образование промежуточной фазы С₁₂А₇ начинается при температуре 430°C. При 1100°C основными фазами являются СаО и С₁₂А₇. При данной температуре зафиксировано также появление СА₂ и присутствие κ-Аl₂O₃. Интенсивное формирование фазы СА начинается при 1170°C. В диапазоне температур 1250–1400°C отмечен существенный рост содержания СА, в то время как доля СА₂ практически не меняется. По нашему мнению, это связано с переходом κ-Аl₂O₃ в стабильную и, соответственно, химически инертную форму α-Аl₂O₃. Как следствие, в интервале температур 1200–1400°C превалируют реакции с участием промежуточной фазы Са₁₂Аl₁₄О₃₃, обеспечивающие существенное возрастание концентрации СА. Массоперенос вещества в реакционную зону происходит в результате преимущественной диффузии Са²⁺.

Окончательное формирование целевых фаз СА и СА₂ происходит в течение 2 ч при 1450°C. На

завершающем этапе фазообразования нами установлено зональное распределение целевых фаз, а именно формирование Ca_2 в ядрах сферолитных зерен и образование на их поверхности плотной оболочки преимущественно фазы Ca .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Технологии и материалы НИУ “БелГУ”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rankin G.A., Wright E.F. // Am. J. Sci. Ser. 1915. V. 39. № 4. P. 1.
2. Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J. // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1965. № 64. P. 409.
3. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Ланин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.
4. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. // Ceram. Int. 2001. V. 27. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00037-7)
5. Rojas-Hernandez R.E., Fernando Rubio-Marcos F., José Francisco Fernandez J.F. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 16. P. 4591. <https://doi.org/10.3390/ma14164591>
6. Kargin Yu.F., Lysenkov A.S., Ivicheva S.N. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 7. P. 799. [Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н. и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 892.] <https://doi.org/10.1134/S0020168510070204>
7. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 272 с.
8. Parreira R.M., Andrade T.L., Luz A.P. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 11732. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.092>
9. Zhang D., Pan X., Yu H., Zhai Y. // J. Mater. Sci. Technol. 2015. V. 31. № 12. P. 1244. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.10.012>
10. Williamson J., Glasser F. // J. Appl. Chem. 2007. V. 12. № 12. P. 535. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010121203>
11. Singh V.K., Ali M.M., Mandal U.K. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 872. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05128.x>
12. Mohamed B.M., Sharp J.H. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 1595. <https://doi.org/10.1039/A700201G>
13. Rivas Mercury J.M., De Aza A.H., Pena P. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 3269. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.021>
14. Iftekhar Sh., Grins J., Svensson G. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 4. P. 747. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.012>
15. Parr Chr., Auvray J.M., Szepizdyn M. et al. // Refractories Worldforum. 2015. V. 7. P. 63.
16. Pereira A.L., Reis M.A., Ferreira L. et al. // Refractories Worldforum. 2017. V. 9. P. 67.
17. Кащеев И.Д., Михеенков М.А., Земляной К.Г. // Новые огнеупоры. 2013. № 12. С. 15. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2013-12-15-18>
18. Migal V.P., Rusakova G.V., Fedorova O.S. et al. // Refract. Ind. Ceram. 2012. V. 53. № 1. P. 4.
19. Yang Sh., Xiao G., Ding D. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. P. 678. <https://doi.org/10.1111/ijac.12831>
20. Yang Sh., Xiao G., Ding D. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 6. P. 6186. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.003>
21. Douy A., Gervais M. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 1. P. 70. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01150.x>
22. Kumar V., Singh V.K., Srivastava A., Kumar P.H. // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 3. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.11.004>
23. Choi S.W., Hong S.H. // Mater. Sci. Eng. 2010. V. 171. № 1–3. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.071>
24. Avera A.A., El-Didamonya H., El-Sokkaryb T.M. et al. // Bol. Soc. Espan. Ceram. Vidr. 2020. V. 240. № 10. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.bseccv.2020.07.006>
25. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov K.L. et al. // Am. J. Interdisc. Innov. Res. 2021. V. 3. № 6. P. 69. <https://doi.org/10.37547/tajjir/Volume03Issue06-11>
26. Бурлов И.Ю., Бурлов Ю.А., Кривобородов Ю.П. // Цемент и его применение. 2002. № 6. С. 25.
27. Krivoborodov Y., Samchenko S. // IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 687. № 2. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/687/2/022034>
28. Yu H., Pan X., Tian Y., Tu G. // Int. J. Miner. Met. Mater. 2020. V. 27. № 7. P. 924. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1951-1>
29. Gakia A., Perrakib Th., Kakali G. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 2–3. P. 1785. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.006>
30. Rodríguez M.A., Aguilar C.L., Aghayan M.A. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 1. P. 395. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.020>
31. Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G. // J. Alloys Compd. 2016. № 670. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.059>