

## ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРЕКУРСОРОВ НА СИНТЕЗ КАЛЬЦИЙ-АЛЮМИНАТНЫХ ФАЗ

© М. А. Трубицын, Л. В. Фурда, М. Н. Япрынцев,  
Н. А. Воловичева, М. О. Михайлюкова

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85  
E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

Поступила в Редакцию 17 мая 2023 г.  
После доработки 27 сентября 2023 г.  
Принята к публикации 19 октября 2023 г.

*Кальций-алюминатные фазы были синтезированы в интервале 950–1450°C из доступных сырьевых материалов: мела и металлургического глинозема преимущественно в  $\gamma$ -форме с различным размером зерен. При расчете количества сырьевых компонентов исходили из требования обеспечения химического состава продукта:  $Al_2O_3$  71–72 мас% и  $CaO$  27–28 мас%. Проектируемый фазовый состав образцов — 65 мас %  $CaAl_2O_4$  и 35 мас%  $CaAl_4O_7$ . В случае введения в реакцию глинозема с размером зерен 90 мкм и сферолитной микроструктурой образование фаз  $CaAl_2O_4$  и  $CaAl_4O_7$  преимущественно происходит в интервале 1250–1350°C, а фазовое равновесие достигается при 1450°C. Уменьшение размера зерен  $\gamma$ -глинозема до 10 мкм и разрушение их сферолитной микроструктуры смещает образование алюминатов кальция в область температур ниже 1250°C, а также существенно увеличивает скорость синтеза целевых продуктов.*

Ключевые слова: кальций-алюминатные фазы; твердофазная реакция; размер зерна; микроструктура  
DOI: 10.31857/S0044461823030052; EDN: PHYSAM

Для определения видов и равновесного состава кальций-алюминатных фаз в зависимости от мольного соотношения прекурсоров и параметров процесса используется фазовая диаграмма  $CaO-Al_2O_3$ . Согласно литературным данным\* [1–3], в системе  $CaO-Al_2O_3$  в зависимости от мольного соотношения  $CaO/Al_2O_3$  возможно существование следующих фаз:  $Ca_3Al_2O_6$ ,  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ,  $CaAl_2O_4$ ,  $CaAl_4O_7$  и  $CaAl_{12}O_{19}$ . Наибольшее практическое значение имеют  $CaAl_2O_4$  и  $CaAl_4O_7$ , которые являются основными фазами кальций-алюминатных цементов. Данные материалы достаточно широко используются в огнеупорной, металлургической и строительной промышленности [4]. В последние годы алюминаты кальция включают в состав оптической [5], конструкционной керамики [6] и биоматериалов [7].

В литературе имеется достаточное количество работ, посвященных синтезу и изучению механизмов образования монофазных продуктов, прежде всего  $CaAl_2O_4$  [8–12]. Например, в работе [8] исследовали кинетику реакции синтеза  $CaAl_2O_4$  из  $CaO$  и  $\alpha-Al_2O_3$  в интервале 1150–1400°C. Было обнаружено, что фазы  $Ca_3Al_2O_6$  и  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  являются промежуточными в формировании  $CaAl_2O_4$ . Кинетика образования  $CaAl_2O_4$  из данных оксидов хорошо описывается диффузионной моделью Гинстлинга–Броунштейна.

Известно получение высокочистого  $CaAl_2O_4$  из предварительно измельченных смесей  $CaCO_3$  и  $\alpha-Al_2O_3$  или аморфного  $Al(OH)_3$  [9]. Образование промежуточных фаз  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  и  $CaAl_4O_7$  из порошковой смеси  $\alpha-Al_2O_3$  и  $CaCO_3$  наблюдалось при 900 и 1100°C соответственно, а при использовании  $Al(OH)_3$  и  $CaCO_3$  наличие данных фаз регистрировалось при 900°C. Окончательное формирование  $CaAl_2O_4$  наблюдали при 1300°C. Отмечено, что данная температура ниже, чем требуется для образования

\* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Под ред. Н. А. Торопова. Л.: Наука, 1969. С. 210–218.

$\text{CaAl}_2\text{O}_4$  при традиционном процессе твердофазного взаимодействия.

Исследования процессов совместного синтеза фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  немногочисленны. По данным работы [13], в низкотемпературной области 600–900°C происходит формирование  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  с последующим получением  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . При повышении температуры ускоряется взаимодействие глинозема с  $\text{CaO}$ , в результате существенно возрастает количество  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и уменьшается содержание  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . При температуре 1000°C, когда значительная часть  $\text{CaO}$  связана в  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , идет синтез  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  за счет реакции взаимодействия  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Формирование алюминатов кальция в интервале температур 1200–1460°C с использованием реакционной смеси  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изучено в работе [14]. При 1250°C были зафиксированы фазы  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Установлено, что  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  не образуется путем прямой реакции между  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а формируется путем трансформации промежуточных соединений. Образование  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  происходит за счет побочной реакции взаимодействия  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В работе [15] процесс фазообразования изучали на примере смеси  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером исходных зерен менее 10 и 1 мкм соответственно. Синтез кальций-алюминатных фаз проводили при температурах от 1300 до 1500°C с различным временем изотермической выдержки. По мере увеличения времени выдержки наблюдали уменьшение количества богатой кальцием фазы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , поскольку она реагирует с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и в меньшей степени с  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  с образованием  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Авторы утверждают, что богатые кальцием фазы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  не

выступают в роли промежуточных, а  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  является результатом побочной реакции.

Цель работы — исследование влияния гранулометрического состава доступных сырьевых материалов и термических режимов на процессы образования фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ .

### Экспериментальная часть

При расчете содержания сырьевых компонентов исходили из требования технического задания проекта обеспечения химического состава продукта  $\text{Al}_2\text{O}_3$  71–72 мас% и  $\text{CaO}$  27–28 мас%. Проектируемый равновесный фазовый состав согласно фазовой диаграмме  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ : 65 мас%  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и 35 мас%  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ .

В качестве сырьевых материалов в работе использовали: мел природный тонкодисперсный марки Микрокарб-90 (М-90) (АО «РУСЛАЙМ») и глинозем марки Г-00 (ОАО «РУСАЛ Ачинский глиноземный комбинат»). Химический состав глинозема по данным энергодисперсионного анализа и мела согласно сертификату товарного продукта представлен в табл. 1. Гранулометрический состав сырьевых материалов определяли методом лазерной дифракции (табл. 2).

По минералогическому составу глинозем марки Г-00 представлен преимущественно кристаллической фазой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а мел марки М-90 — минералом кальцитом  $\text{CaCO}_3$ .

Для проведения эксперимента готовили две сырьевые смеси. Первая смесь включала мел и глинозем без предварительного измельчения (индекс состава А1-0). Вторая сырьевая смесь включала мел и глино-

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов, мас%

Материал	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	Потери при прокаливании
Глинозем марки Г-00	98.600	0.020	0.015	Следы	Следы	0.100	1.265
Мел марки М-90	0.100	0.100	0.080	55.200	Следы	Следы	44.520

Таблица 2

Текстульные характеристики сырьевых материалов

Материал	Гранулометрический состав*				Удельная поверхность (метод Брунауэра–Эммета–Теллера), $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
	$D_{90}$ , мкм	$D_{50}$ , мкм	$D_{20}$ , мкм	содержание субмикрометровой фракции ( $\leq 1$ мкм), %	
Глинозем марки Г-00	149.60	89.02	60.53	—	61.38
Мел марки М-90	4.49	1.49	0.77	32.5	4.19

\*  $D_{90}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{20}$  — размер частиц, ниже которого содержится 90, 50, 20% материала соответственно.

зем, который подвергали предварительному измельчению в лабораторной шаровой мельнице МЛ-1 с частотным регулятором (ООО «НПЦК») в течение 2 ч (индекс состава А1-2). Экспериментальные образцы для синтеза кальций-алюминатных фаз готовили по методике, подробно описанной в работе [16].

Потери при прокаливании определяли гравиметрическим методом в температурном интервале 300–1000°C. Исследование гранулометрического состава материалов проводили на анализаторе размеров частиц Microtrac S3500 (США) методом лазерной дифракции. В качестве дисперсионной среды при исследовании использовали дистиллированную воду, полученную однократной дистилляцией при помощи аквадистиллятора медицинского электрического АЭ-15 (ООО ПФ «Ливам»). Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции и термодесорбции азота с помощью автоматизированной установки TriStar II 3020 (Micromeritics).

Термообработку образцов проводили в высокотемпературной печи LHT 02/17 (Nabertherm) по режиму: скорость нагрева 250 град·ч<sup>-1</sup>, первая изотермическая выдержка при температуре 900°C в течение 30 мин, вторая изотермическая выдержка при заданных максимальных температурах в течение 1 или 2 ч. Термический анализ осуществляли при помощи комбинированного термоанализатора SDT Q 600 (TA Instruments) в инертной атмосфере при скорости нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup> в интервале температур 20–1400°C.

Фазовый состав материалов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре SmartLab (Rigaku) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), схема съемки Брэгга–Брентано, со скоростью сканирования 2 град·мин<sup>-1</sup> в диапазоне углов  $2\theta$  10°–70° с шагом сканирования 0.02°. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ об-

разцов проводили на этом же приборе в интервале температур 25–1200°C с изотермической выдержкой 30 мин. Для идентификации пиков использовали базу 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 методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе Nova NanoSEM 450 (FEI). Изображения получали с использованием детектора обратно-рассеянных электронов в режиме низкого вакуума, ускоряющее напряжение 30 кВ. Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного анализа с помощью приставки к указанному микроскопу.

### Обсуждение результатов

Характер распределения частиц в порошке глинозема Г-00 является мономодальным с максимумом ~100 мкм (рис. 1). Медианный размер частиц  $D_{50}$  составляет ~90 мкм. Зерновое распределение глиноземистого сырья после двухчасового измельчения имеет бимодальный характер. Максимум первой моды выражен нечетко и соответствует диапазону 2–5 мкм. Вторая мода более интенсивна и фиксируется в интервале 20–30 мкм. Медианный размер частиц  $D_{50} \sim 10$  мкм.

Порошок глинозема Г-00 состоит из сферолитов размером 60–150 мкм, представляющих собой плотноупакованные агломераты из призматических частиц (рис. 2). При большем увеличении отчетливо дифференцируются щелеобразные поры, образующиеся за счет стопковидного срастания пластинообразных первичных кристаллитов. После двухчасового измельчения глинозема фиксируются два типа частиц,

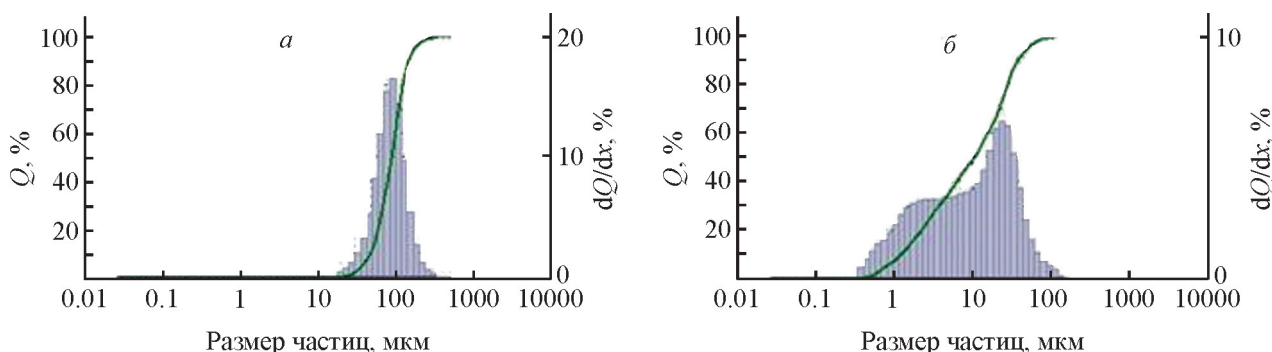


Рис. 1. Гранулометрический состав образца глинозема марки Г-00: исходное сырье (а) и предварительно измельченный в течение 2 ч образец (б).



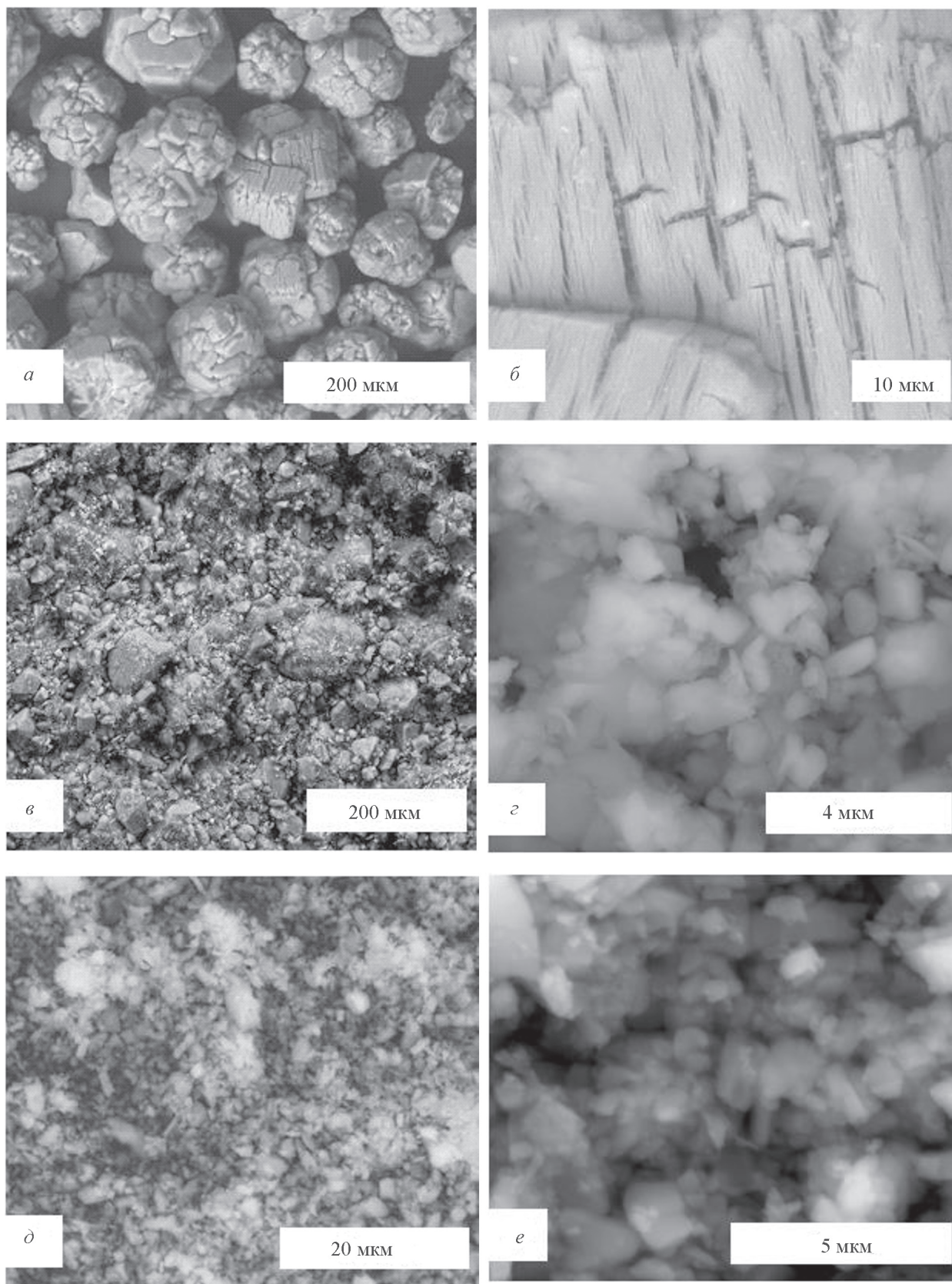


Рис. 2. Микрофотографии порошков глинозема марки Г-00: исходное сырье, медианный размер зерен  $D_{50} \sim 90$   $\mu\text{m}$  (*a*, *б*) и предварительно измельченный в течение 2 ч образец, медианный размер зерен  $D_{50} \sim 10$   $\mu\text{m}$  (*в*, *г*), а также мела марки М-90 (*д*, *е*).

различающиеся по своим морфологическим признакам. Первый тип включает фрагменты сферолитов, представляющие собой призматические блоки неправильной формы размером 10–50 мкм со слоистой микроструктурой. Вторая группа частиц представлена остроугольными изометричными пластинками размером 2–5 мкм, которые равномерно распределены между более крупными блоками. Микроструктуру мела составляют пластинообразные тонкодисперсные зерна со средним размером 1.5 мкм, имеющие неправильную остроугольную форму и демонстрирующие склонность к агрегации.

Независимо от способа подготовки смесей кривые термического анализа имеют схожий характер (рис. 3). Различия заключаются в некотором смеще-

нии тепловых эффектов при нагревании образца Al-2. Это, по нашему мнению, объясняется уменьшением примерно в 9 раз размера частиц глинозема и соответственно увеличением их площади контакта с частицами  $\text{CaCO}_3$ . В результате диссоциация  $\text{CaCO}_3$  и выделение кристаллизационной воды фиксируются при более высоких температурах (на 40 и 30°C соответственно), чем в образце Al-0.

На термогравиметрической (ТГ) и дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривых (рис. 3) присутствуют два экстремума, которые соответствуют максимальной скорости изменения массы исследуемых образцов в процессе нагрева. Положения экстремумов на кривых ТГ, ДТГ, теплового потока (ТП) и дифференциально-термического анализа (ДТА)

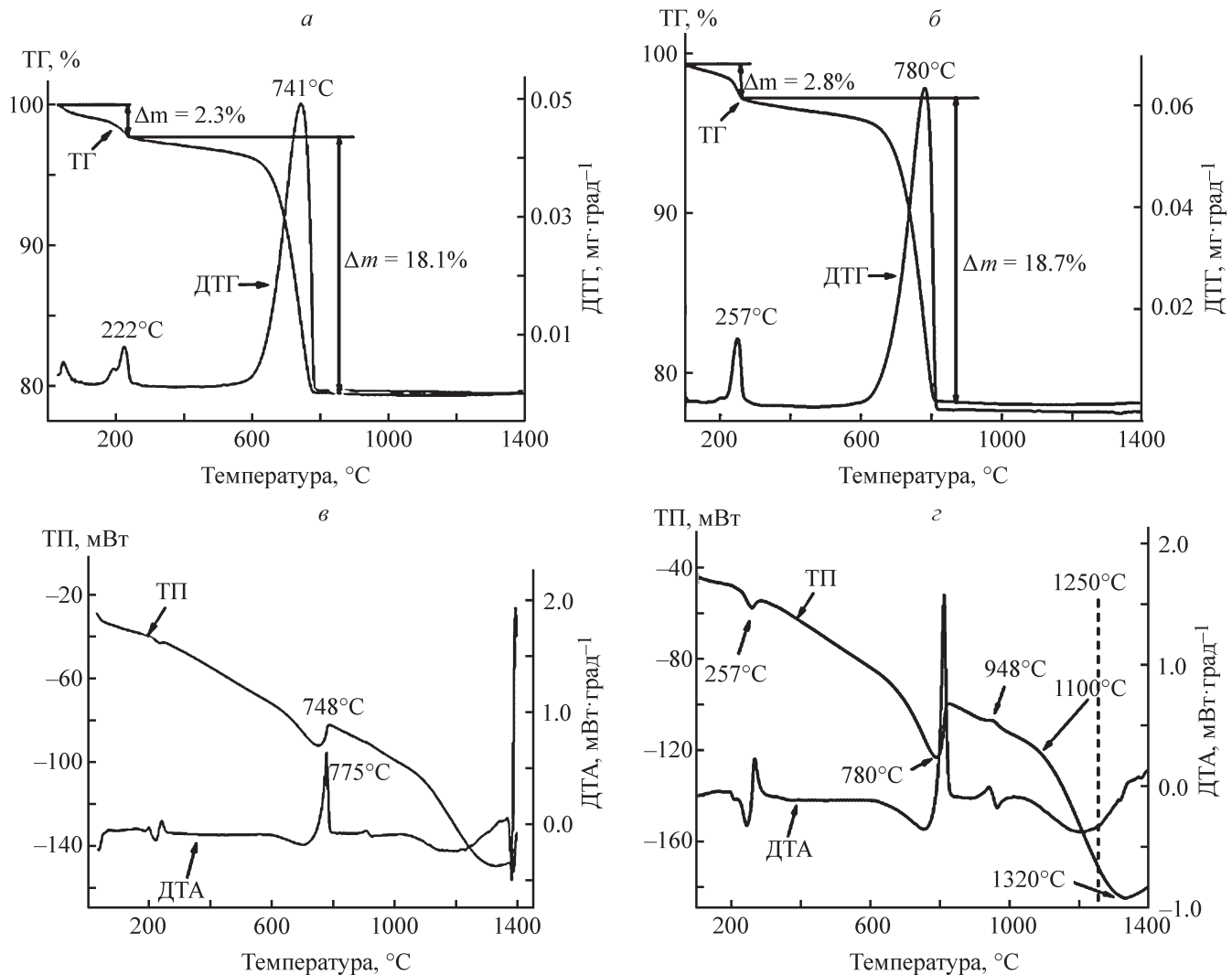


Рис. 3. Результаты синхронного термического анализа образцов смеси мела марки М-90 и исходного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~90 мкм (а, в); смеси мела марки М-90 и измельченного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~10 мкм (б, з).

ТГ, ДТГ, ДТА — кривые термогравиметрического, дифференциально-термогравиметрического, дифференциально-термического анализа; ТП — тепловой поток.

совпадают, что свидетельствует об идентичности протекающих в системе процессов. На кривых ТГ и ТП до температуры 200°C наблюдается незначительная потеря массы и размытый по температуре эндотермический эффект. Более значительная потеря массы исследуемых образцов и соответствующий ей эндотермический эффект имеют место в интервале температур 740–780°C. По нашему мнению, указанные эффекты обусловлены удалением адсорбционной воды и разложением  $\text{CaCO}_3$  с образованием  $\text{CaO}$ .

Согласно [9], экзоэффект при 948°C может быть связан с синтезом  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . В интервале температур 1100–1400°C присутствует широкий эндотермический эффект, связанный с протеканием процессов без изменения массы исследуемого образца.

Предварительные исследования экспериментальных смесей показали, что при нагреве образца Al-0 до 1000°C имеет место только диссоциация  $\text{CaCO}_3$ , в то время как предварительное измельчение  $\gamma$ -глинозема до  $D_{50} \sim 10$  мкм в этом температурном диапазоне ин-

тенсифицирует процессы образования алюминатов кальция (образец Al-2) (рис. 4).

По данным рентгенофазового анализа при температурах 25 и 263°C изменений в фазовом составе не наблюдается. Увеличение температуры до 810°C способствует диссоциации  $\text{CaCO}_3$  с образованием  $\text{CaO}$ , что сопровождается снижением интенсивности рефлексов  $\text{CaCO}_3$  и подтверждается данными ДТА (рис. 3). При температуре 957°C зафиксированы рефлексы, отвечающие фазам  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Дальнейшее нагревание до 1100°C приводит к появлению значительного количества фазы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (76%), а  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{CaO}$  сохраняются. В то же время рефлексы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  уже отсутствуют. Последнее, видимо, связано со значительным расходом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на синтез алюминатов кальция и рентгеноаморфным состоянием небольших количеств непрореагировавшего прекурсора. По достижении температуры 1200°C наблюдается наличие  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  — 83.4, 10.3 и 6.3% соответственно.

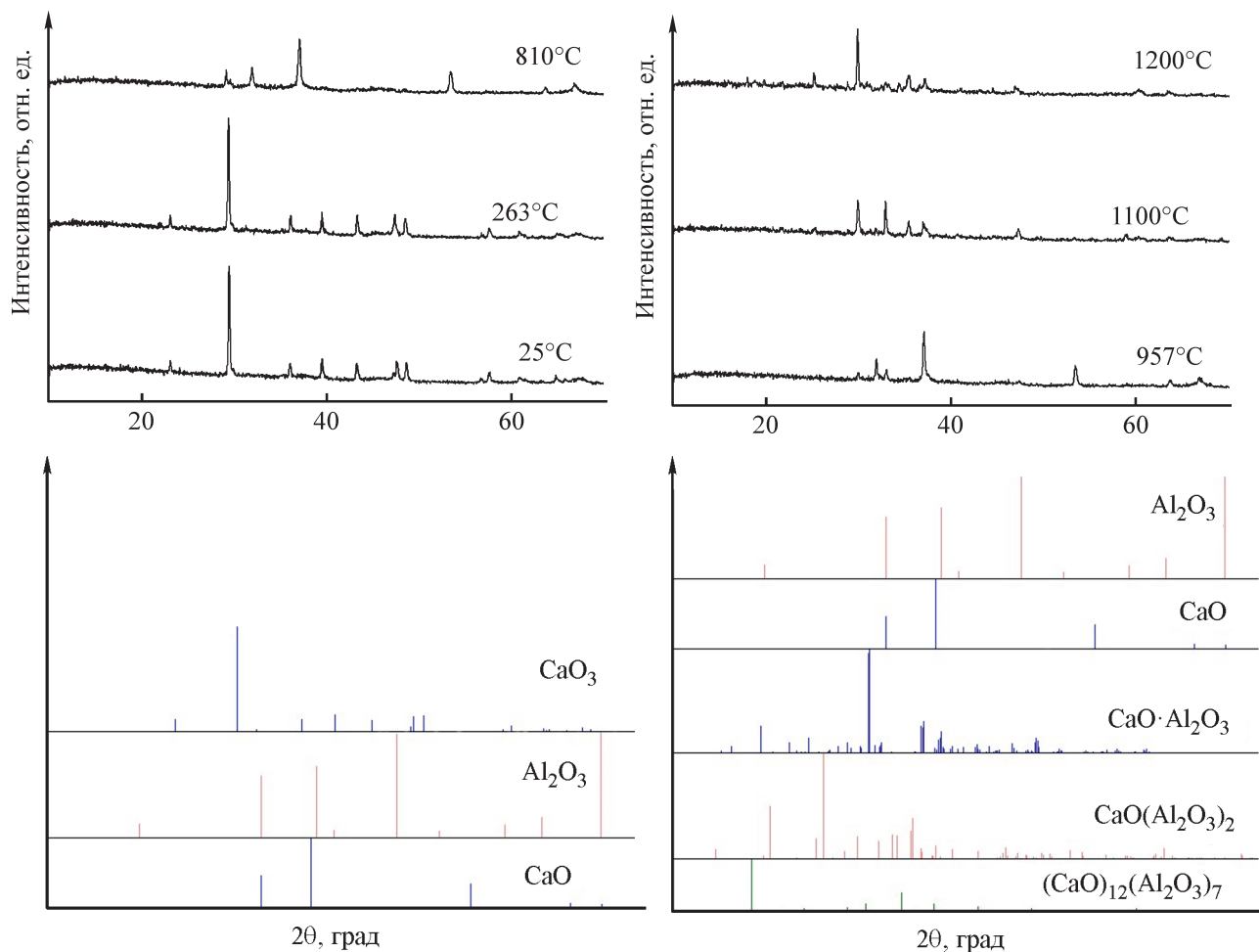


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы образцов смеси мела марки М-90 и измельченного глинозема марки Г-00 (медианный размер зерен  $\sim 10$  мкм), термообработанных в интервале 25–1200°C, изотермическая выдержка 30 мин.

Для сравнительной оценки влияния гранулометрического состава и морфологии глинозема на процессы фазообразования экспериментальные об-

разцы составов Al-0 и Al-2 обжигали при 1250, 1300, 1350, 1400 и 1450°C с изотермической выдержкой 1 и 2 ч (рис. 5).

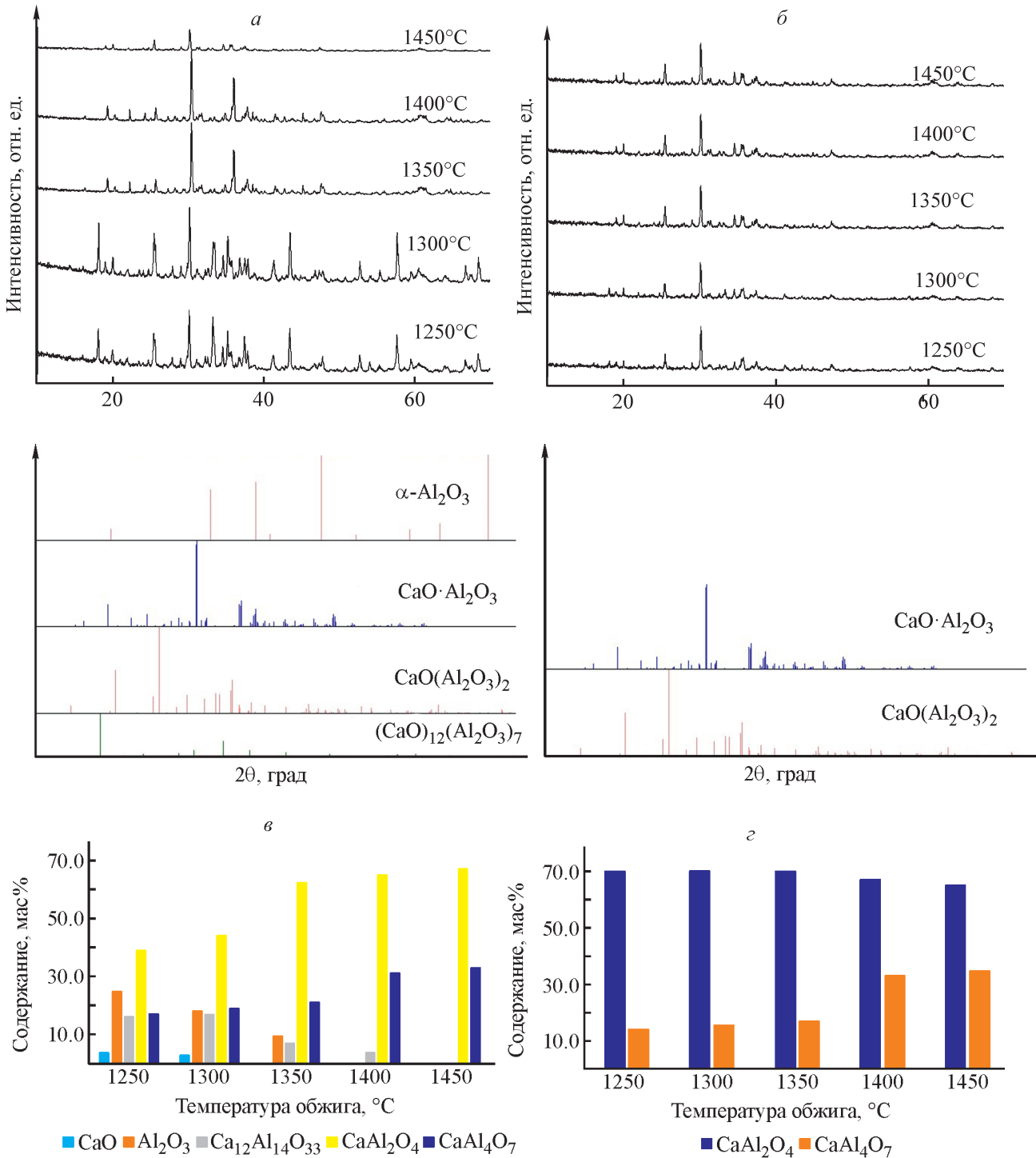


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы и фазовый состав экспериментальных образцов, термообработанных при 1250–1450°C: смеси мела марки М-90 и исходного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~90 мкм, изотермическая выдержка 1 ч (а, в), изотермическая выдержка 2 ч (д, ж); смеси мела марки М-90 и измельченного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен ~10 мкм, изотермическая выдержка 1 ч (б, з), изотермическая выдержка 2 ч (е, з).



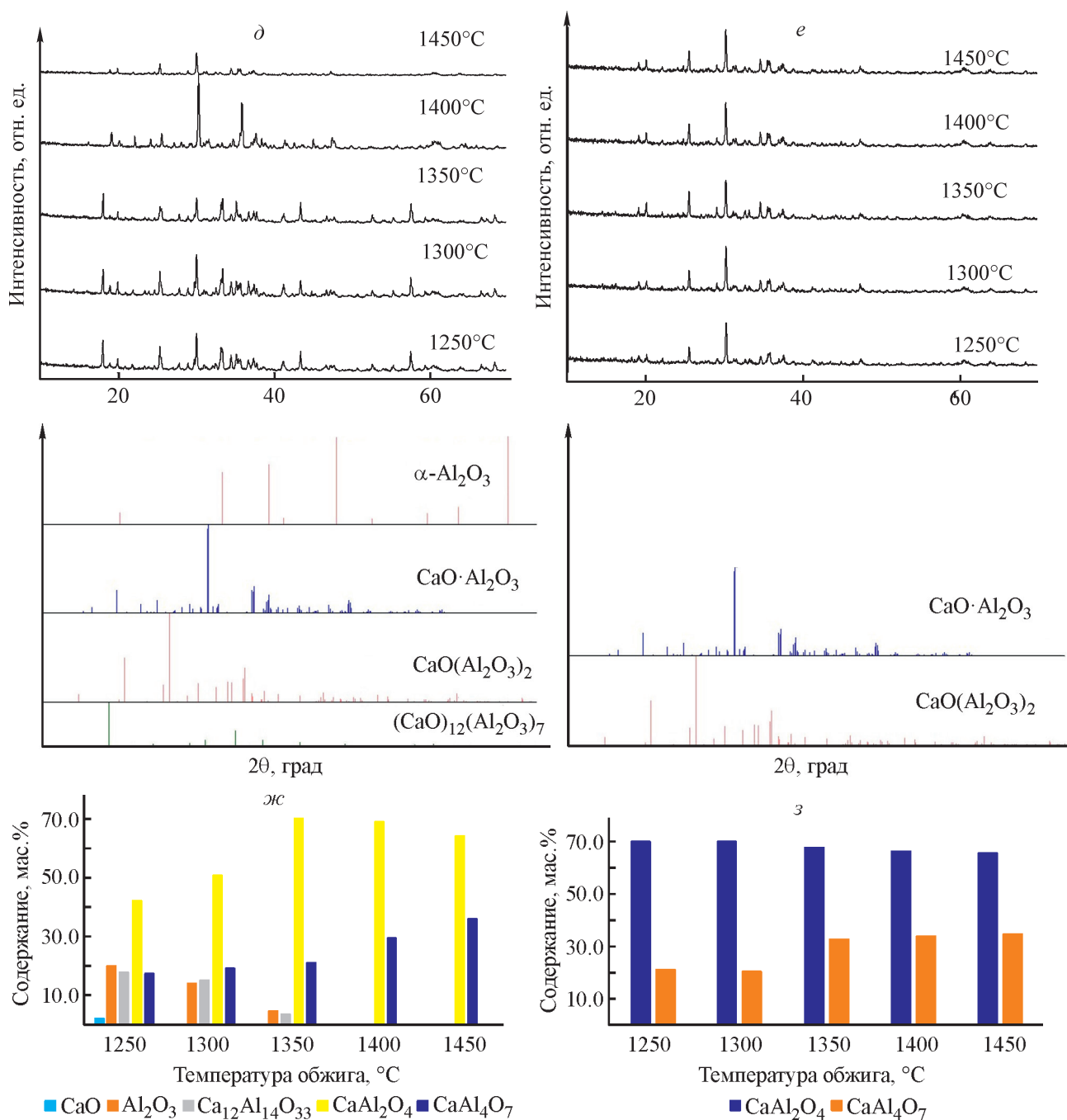


Рис. 5. Продолжение.

Основными компонентами образца Al-0, выдержанного в течение 1 ч при температуре 1250°C (рис. 5, а, в), являются целевые фазы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (39.0 мас%) и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  (17.0 мас%). Также присутствуют фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и CaO — 24.5 и 3.5 мас% соответственно. Наличие  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  в количестве 16.0 мас% свидетельствует о начале формирования фаз, обогащенных кальцием, по реакции между CaO и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1300°C не приводит к изменению содержания

$\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  (44.3 и 18.7 мас% соответственно), а содержание CaO составляет 2.2 мас%. В этом температурном интервале наблюдается снижение интенсивности рефлексов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (18.0 мас%) и незначительное увеличение доли  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (до 16.8 мас%). Увеличение температуры обжига до 1350°C приводит к исчезновению CaO. Содержание промежуточной фазы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  составляет 9.1 мас%, а  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  — 62.7 и 21.3 мас%.



В интервале температур обжига 1250–1350°C в образцах, включающих предварительно измельченный глинозем до  $D_{50} \sim 10$  мкм (состав Al-2), присутствуют только целевые фазы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , и их количество практически не изменяется: 83.2–86.5 и 13.9–16.8 мас% соответственно.

Дальнейшее увеличение температуры обжига образцов состава Al-0 до 1400 и 1450°C приводит к полному исчезновению  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и промежуточной фазы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (при 1450°C), содержание  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  составляет 65.0–67.2 и 31.5–32.8 мас% соответственно.

В образцах состава Al-2 в этом диапазоне температур происходит перераспределение соотношения целевых фаз, а именно доля  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  уменьшается до 65.0 мас%, а  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  возрастает до 35.5 мас%.

В образцах состава Al-0, содержащих исходное глиноземистое сырье ( $D_{50} \sim 90$  мкм), после обжига при 1250°C с изотермической выдержкой 2 ч количество целевых фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , а также фаз  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , CaO и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет сопоставимые значения при аналогичной температуре и выдержке 1 ч (рис. 5, ж, в соответственно). В случае термообработки при 1300°C (изотермическая выдержка 2 ч) наблюдается тенденция к уменьшению количества прекурсоров (CaO — до 1.2 и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  — до 14.3 мас%) и промежуточной фазы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  — до 14.5 мас%. Вероятно, это связано с расходом вышеуказанных соединений на образование  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , содержание которых увеличивается до 50.8 и 19.2 мас% соответственно.

В аналогичных термических условиях образцы состава Al-2, включающие предварительно измельченный глинозем до  $D_{50} \sim 10$  мкм, содержат только фазы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (79.3–79.8 мас%) и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  (20.2–20.7 мас%).

В случае обжига образцов Al-0 в интервале температур 1350–1450°C с выдержкой 2 ч доля  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  монотонно убывает (с 70.9 до 64.0 мас%), а доля  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  монотонно увеличивается (с 21.4 до 36.0 мас%). Таким образом, после термообработки при 1450°C содержание целевых фаз становится близким к проектному (рис. 5, д, ж).

В то же время в образцах Al-2 проектный фазовый состав практически достигается уже при 1350°C. Дальнейшее увеличение температуры существенно не влияет на содержание  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ .

На СЭМ-изображении образца Al-0 (рис. 6, а), термообработанного при 1250°C, наблюдаются крупные сферолитные частицы ( $\sim 100$  мкм), имеющие морфологию, идентичную зернам исходного неизмельченного глинозема (рис. 2, а). Плотнупакованные глобу-

лы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрыты тонкодисперсным CaO, который является продуктом разложения  $\text{CaCO}_3$ . В образцах, термообработанных при 1350°C, отчетливо видно формирование слоистой микроструктуры сферолитов (рис. 6, в). Наблюдается появление перешейков между отдельными зернами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  как следствие возникновения микрорасплавов, связанных с накоплением в межфазных локациях значительных количеств эвтектоидных фаз, обогащенных кальцием, прежде всего  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Образование микрорасплавов интенсифицирует диффузию  $\text{Ca}^{2+}$  к ядру высокоглиноземистых частиц и процессы поверхностного фазообразования. Комплексный анализ СЭМ-изображения (рис. 6, в) и результатов рентгенофазового анализа (рис. 5, д) позволяет предположить, что формирование микроструктуры кальций-алюминатных фаз по типу ядро-оболочка происходит вследствие взаимодействия продуктов разложения мела (CaO) с поверхностными алюмоокислородными группировками.

Термообработка образцов при 1450°C приводит к существенному увеличению количества расплава (рис. 6, д). В результате происходит интенсификация процессов диффузии и твердофазового взаимодействия, что вызывает значительное увеличение скорости синтеза целевых фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ .

Микроструктура образцов Al-2, обожженных при 1250°C, представляет собой совокупность частиц различной морфологии (рис. 6, б). Субмикрометровые округлые пластинки (менее 1 мкм) окружают более крупные изометричные зерна ячеистой структуры (размер  $\sim 10\text{--}20$  мкм). Независимо от размера все частицы соединяются посредством тонких перешейков как результат протекания процессов реакционного спекания, что обуславливает формирование единой сообщающейся каркасной системы. По нашему мнению, появление такой каркасной системы способствует низкотемпературной диффузионной активности  $\text{Ca}^{2+}$ . Это объясняет раннее образование целевых фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  при этой температуре (рис. 5, е, з). В образцах, термообработанных при 1350 и 1450°C, наблюдается увеличение размеров кальций-алюминатных кристаллов и дальнейшее развитие непрерывной каркасной структуры (рис. 6, з, е).

С учетом вышеизложенного, по нашему мнению, полученные результаты можно интерпретировать следующим образом (рис. 7).

В образцах состава Al-0 в местах локализации сферолитных зерен  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  первичный акт твердофазового взаимодействия ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{AlO}_4^{5-}$  при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  происходит непосредственно на межфазной поверхности с образованием  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  по реакции (I). В дальнейшем прямое взаимодействие  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и

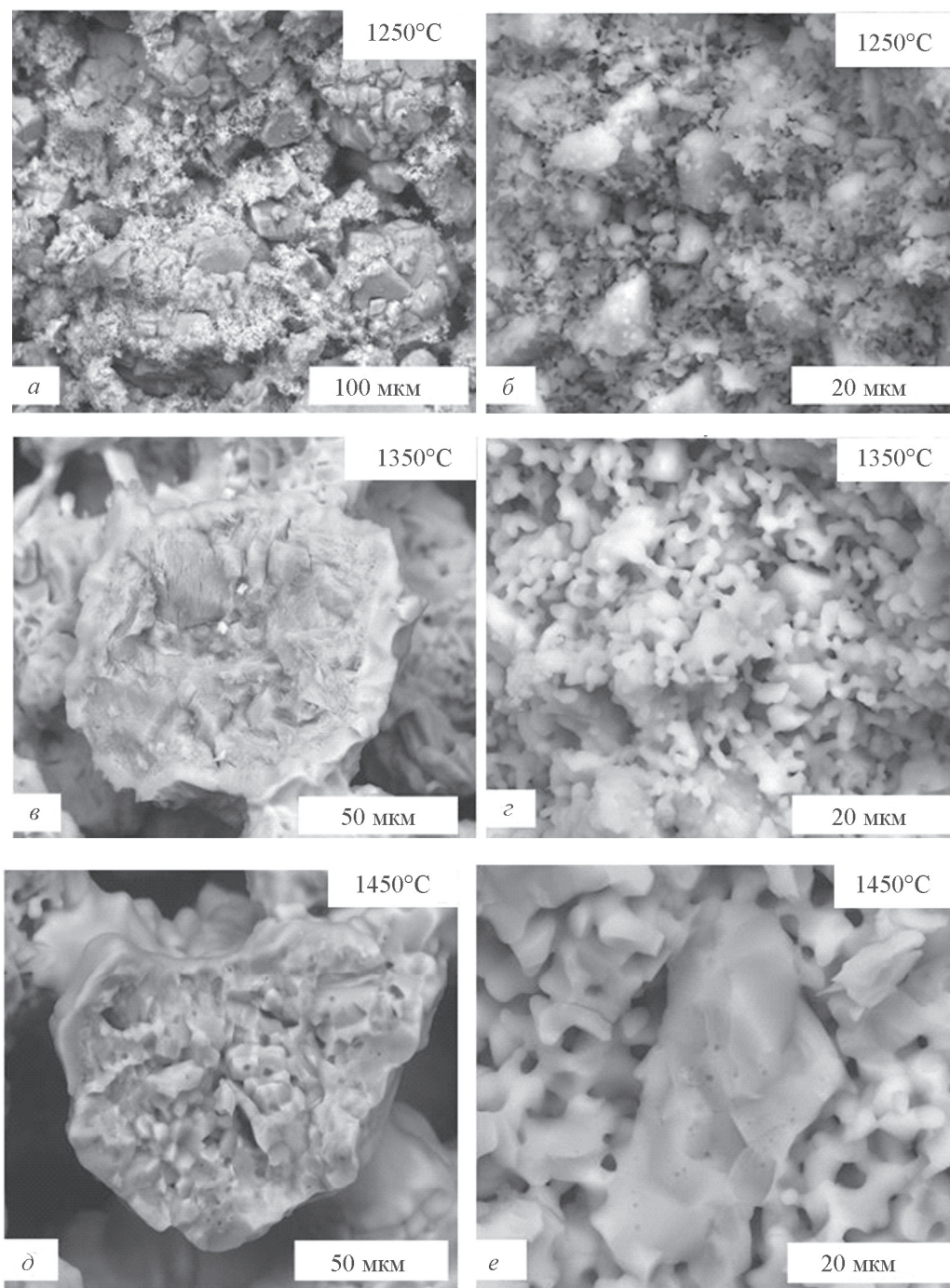
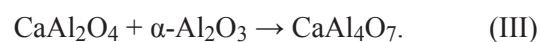
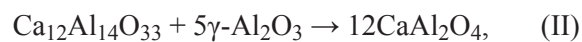
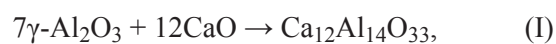


Рис. 6. Микрофотографии порошков смеси мела марки М-90 и исходного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен  $\sim 90$  мкм (*а, в, д*) и смеси мела марки М-90 и измельченного глинозема марки Г-00 с медианным размером зерен  $\sim 10$  мкм (*б, з, е*) после термообработки в интервале  $1250\text{--}1450^\circ\text{C}$ , изотермическая выдержка 2 ч.

CaO уже невозможно, поскольку их разделяет слой промежуточной фазы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Поэтому второй акт твердофазового взаимодействия в интервале  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  будет только между  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по реакции (II). В результате повышения температуры обжига до  $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$  становится возможным взаимодействие  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , локализованного в

ядре сферолита, с  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  в контактирующем слое по реакции (III).



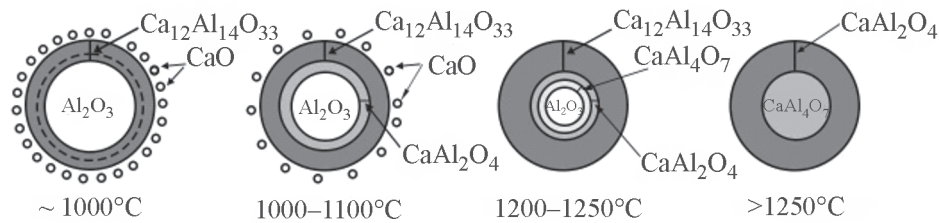


Рис. 7. Схема последовательности образования кальций-алюминатных фаз по типу ядро-оболочка.

В интервале температур 1250–1350°C присутствуют все кальций-алюминатные фазы (рис. 5), поскольку реакции (I)–(III) протекают одновременно. Правомерность такого предположения вытекает из результатов работ [13–15], где было показано, что скорость фазообразования в системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лимитируется диффузией Ca<sup>2+</sup>, а не кинетическим фактором. По этой причине в указанном температурном диапазоне концентрации CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> и CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> не подвержены существенным изменениям, а наблюдается только постепенный расход прекурсоров CaO и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При температурах выше 1350°C, как уже отмечалось ранее, резко нарастает количество расплава в системе, что ускоряет встречную диффузию AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> в локации сосредоточения CaO. Это приводит к значительному расходу α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и синтезу больших количеств CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в этих зонах. Как следствие, обжиг образцов состава Al-0 при 1450°C позволяет достичь фазового равновесия и обеспечить проектное соотношение CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Слоистое распределение алюминатов кальция, а также сосредоточение α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в центре зерен хорошо согласуются с выводами работ [17, 18]. В случае образцов состава Al-2, включающих предварительно измельченный глинозем до D<sub>50</sub> ~10 мкм, процессы фазообразования протекают аналогичным образом и в той же последовательности, что и при использовании неизмельченного глинозема (D<sub>50</sub> ~ 90 мкм). Однако принципиальное отличие состоит в том, что уменьшение медианного размера зерен γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 90 до 10 мкм и существенное изменение их морфологии приводит к образованию алюминатов кальция в области температур ниже 1250°C, а также увеличивает скорость их синтеза. Поэтому зафиксировать слоистый характер фазообразования при малых размерах зерен достаточно сложно. По нашему мнению, это объясняется синергическим действием двух факторов. Во-первых, поскольку процессы синтеза кальций-алюминатных фаз в системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лимитируются скоростью диффузии Ca<sup>2+</sup> в направлении ядра зерен γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уменьшение их размера приведет к сокращению времени доставки Ca<sup>2+</sup> в зону реакции.

Также положительное влияние оказывает увеличение площади межфазной поверхности. Во-вторых, при температурах до 1200°C глинозем находится в метастабильных γ- или θ-модификациях. Такие низкотемпературные формы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются более химически активными, чем α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что, на наш взгляд, способствует лучшей диффузии групп AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> и увеличению скорости реакций синтеза алюминатов кальция.

Вместе с тем, как следует из данных рентгенофазового анализа (рис. 5, б, е), после обжига при 1250°C у образцов состава Al-2 отсутствуют прекурсоры CaO и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и наблюдаются только две фазы CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> в количествах 85.5 и 13.9 мас% соответственно. Поэтому остается открытым вопрос о механизме перераспределения целевых фаз при увеличении температуры обжига до 1450°C, когда доля CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> уменьшается до 65.0 мас%, а содержание CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> возрастает до 35.0 мас%. Для выявления механизма подобной трансформации кальций-алюминатных фаз при отсутствии прекурсоров требуется проведение дополнительных исследований.

С учетом результатов исследований, приведенных в настоящей статье, была разработана технология высокоглиноземистого цемента с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 71–72 мас%, где варьированием температурных режимов и гранулометрического состава сырьевых ингредиентов в неравновесных условиях обеспечивается стабильный выход продукта с преобладающей долей фазы CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Новизна разработанного способа и оригинальность технологических приемов подтверждены патентом РФ [19]. В настоящее время компанией ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, с использованием отечественного сырья (металлургического глинозема марки Г-00 и тонкодисперсного мела марки М-90) организовано промышленное производство особо чистого высокоглиноземистого цемента по разработанной нами технологии в объеме 50 т в месяц по ТУ 23.20.13-081-22298789–2022 «Высокоглиноземистый цемент», который успешно используется для приготовления низкоцементных огнеупорных литевых масс.



### Выводы

Проведенные исследования показали, что использование  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно измельченного до  $D_{50} \sim 10$  мкм, сдвигает процессы образования целевых фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  в низкотемпературную область. По нашему мнению, это объясняется синергическим действием двух факторов: во-первых, с уменьшением размеров зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сокращается время доставки  $\text{Ca}^{2+}$  в реакционные зоны; во-вторых, в синтезе кальций-алюминатных фаз участвуют только метастабильные формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с очень высокой реакционной активностью. Предложена схема формирования слоистой микроструктуры кальций-алюминатных фаз по типу ядро–оболочка. Показано, что варьированием гранулометрического состава прекурсоров и режимов термической обработки можно обеспечить преимущественное образование фазы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  в неравновесных условиях.

### Благодарности

Исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ».

### Финансирование работы

Работа выполнена в Белгородском государственном национальном исследовательском университете (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 об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

М. А. Трубицын — выбор объектов исследования, постановка задач, анализ и обработка полученных результатов, анализ литературных данных; Л. В. Фурда — участие в постановке задач, анализ литературных данных; М. Н. Япрынецев — проведение термообработки образцов в высокотемпе-

ратурной печи и исследования методом рентгенофазового анализа, участие в подготовке раздела «Обсуждение результатов»; Н. А. Воловичева — выполнение исследований гранулометрического состава, анализ морфологии поверхности материалов; М. О. Михайлюкова — подготовка сырьевых смесей, анализ результатов термического анализа.

### Информация об авторах

Трубицын Михаил Александрович, к.т.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0898-3657>  
Фурда Любовь Владимировна, к.х.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8692-7354>  
Япрынецев Максим Николаевич, к.ф.-м.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8791-8102>  
Воловичева Наталья Александровна, к.т.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7390-1972>  
Михайлюкова Мария Олеговна  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2145-7846>

### Список литературы

- [1] Rankin G. A., Wright E. F. The Ternary system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // *Am. J. Sci.* 1915. V. s4-39. N 229. P. 1–79.
- [2] Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J. The  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system in a moisture free atmosphere // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1965. N 64. P. 409–418.
- [3] Jerebtsov D. A., Mikhailov G. G. Phase diagram of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system // *Ceram. Int.* 2001. V. 27. N 1. P. 25–28.  
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00037-7)
- [4] Calcium aluminate cements: Proceedings of a symposium dedicated to H. G. Midgley / Ed. R. J. Mangabhai. London; New York: Taylor & Francis, 1990. P. 192. <https://doi.org/10.1201/9781482288872>
- [5] Rojas-Hernandez R. E., Rubio-Marcos F., Fernandez J. F., Hussainova I. Aluminate-based nanostructured luminescent materials: Design of processing and functional properties // *Materials*. 2021. V. 14. N 16. ID 4591.  
<https://doi.org/10.3390/ma14164591>
- [6] Santos T., Machado V. V. S., Borges O. H., Salvini V. R., Parr C., Pandolfelli V. C. Calcium aluminate cement aqueous suspensions as binders for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based particle stabilised foams // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 6. P. 8398–8407.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.204>
- [7] Parreira R. M., Andrade T. L., Luz A. P., Pandolfelli V. C., Oliveira I. R. Calcium aluminate cement-based compositions for biomaterial applications // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 11732–11738.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.092>



- [8] *Mohamed B. M., Sharp J. H.* Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1595–1599. <https://doi.org/10.1039/A700201G>
- [9] *Rivas Mercury J. M., De Aza A. H., Pena P.* Synthesis of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  from powders: Particle size effect // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 3269–3279. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.021>
- [10] *Gaki A., Perrakb Th., Kakali G.* Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. N 2–3. P. 1785–1789. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.006>
- [11] *Rodriguez M. A., Aguilar C. L., Aghayan M. A.* Solution combustion synthesis and sintering behavior of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. N 1. P. 395–399. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.020>
- [12] *Kurajica S., Mandic V., Sipusic J.* Thermal evolution of calcium aluminate gel obtained from aluminium sec-butoxide chelated with ethyl acetoacetate // *J. Ceram. Sci. Technol.* 2011. V. 2. N 1. P. 15–22. <https://doi.org/10.4416/JCST2010-00017>
- [13] *Кузнецова Т. В., Талабер Й.* Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. С 19–32.
- [14] *Singh V. K., Ali M. M., Mandal U. K.* Formation kinetics of calcium aluminates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. P. 872–876. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05128.x>
- [15] *Iftikhar Sh., Grins J., Svensson G. Löf J., Jarmar T., Botton G. A., Andrei C. M., Engqvist H.* Phase formation of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  from  $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  powder mixtures // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. N 4. P. 747–756. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.012>
- [16] *Трубицын М. А., Япрынцев М. Н., Фурда Л. В., Воловичева Н. А., Кузин В. И., Зубащенко Р. В.* Влияние режимов термообработки на процесс синтеза кальций-алюминатных фаз в технологии особо чистого высокоглиноземистого цемента // *Вестн. БГТУ им. В. Г. Шухова.* 2022. № 2. С. 84–93. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-7-2-84-93>
- [17] *Трубицын М. А., Фурда Л. В., Япрынцев М. Н., Воловичева Н. А.* Исследование особенностей процессов фазообразования в высокоглиноземистой области системы  $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$  // *ЖНХ.* 2022. Т. 67. № 8. С. 1183–1193. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2208027X> [*Trubitsyn M. A., Furda L. V., Yapryntsev M. N., Volovicheva N. A.* Phase formation specifics in the high-alumina region of the  $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$  system // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. N 8. P. 1308–1318. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080277>].
- [18] *Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G.* Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction // *J. Alloys Compd.* 2016. N 670. P. 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.059>
- [19] Пат. РФ 2794017 (опубл. 2022). Способ получения высокоглиноземистого цемента для низкоцементных огнеупорных литевых масс.