

УДК 666.76, 666.974.2

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 81.09.00

Научная специальность ВАК: 2.6.17 Материаловедение (технические науки)

EDN AIZUSO

DOI 10.62980/2076-0655-2025-50-61

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКО-ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА С ДОБАВКОЙ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Кривобородова С.Ю.¹, Коршунов А.В.¹

¹Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

АННОТАЦИЯ

Исследованы процессы фазообразования в тройной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ в условиях высокотемпературных твердофазных реакций применительно к получению огнеупорных высокоглиноземистых цементов. Установлено, что в смесях «мел – технический глинозём – оксид циркония» при нагревании до 900°C происходит быстрое разложение CaCO_3 и взаимодействие образовавшегося CaO с Al_2O_3 с образованием C_{12}A_7 . При $1000-1100^\circ\text{C}$ в реакционных смесях фиксируется появление тройного соединения $7\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{ZrO}_2$. Показано, что обжиг сырьевой смеси при $1200-1400^\circ\text{C}$ позволяет получить высокоглиноземистый клинкер с преобладающими фазами CA_2 , CA и $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$; в небольших количествах в продуктах обжига присутствуют CaZrO_3 , Al_2O_3 и ZrO_2 . Введение в смеси оксихлорида алюминия AlOCl ускоряет процессы минералообразования.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокоглинозёмистый цемент, оксид циркония, алюмоцирконат кальция, клинкерообразование

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Кривобородова С.Ю., Коршунов А.В. Закономерности образования фаз при получении высокоглиноземистого цементного клинкера с добавкой диоксида циркония // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32, № 1. – С. 50-61, DOI 10.62980/2076-0655-2025-50-61, EDN AIZUSO

Type of article - scientific article

OECD 2.05 Materials engineering

PM MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY

EDN AIZUSO

DOI 10.62980/2076-0655-2025-50-61

PATTERNS OF PHASE FORMATION DURING PRODUCTION OF HIGH-ALUMINA CEMENT CLINKER WITH THE ADDITION OF ZIRCONIUM DIOXIDE

Krivoborodova S.Yu.¹, Korshunov A.V.¹

¹Moscow State University of Civil Engineering (MGSU) National Research University

ABSTRACT

The processes of phase formation in the ternary system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ under conditions of high-temperature solid-phase reactions as applied to the production of refractory high-alumina cements were studied. It has been established that in mixtures of “chalk – technical alumina – zirconium oxide” when heated to 900°C , rapid decomposition of CaCO_3 occurs and the resulting CaO interacts with Al_2O_3 to form C_{12}A_7 . At $1000-1100^\circ\text{C}$, the appearance of the ternary compound $7\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{ZrO}_2$ is recorded in reaction mixtures. It has been shown that firing the raw mixture at $1200-1400^\circ\text{C}$ allows obtaining high-alumina clinker with predominant phases CA_2 , CA and $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$; CaZrO_3 , Al_2O_3 and ZrO_2 are present in small quantities in the roasting products. The introduction of aluminum oxochloride AlOCl into the mixture accelerates the mineral formation processes.

KEY WORDS: high alumina cement, zirconium oxide, calcium aluminum zirconate, clinker formation.

FOR CITATION: Krivoborodova S.Yu., Korshunov A.V. Patterns of phase formation during production of high-alumina cement clinker with the addition of zirconium dioxide // Technique and technology of silicates. – 2025. Vol. – 32, No1. – Pp. 50 – 61, DOI 10.62980/2076-0655-2025-50-61, EDN AIZUSO

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация тепловых процессов и эффективность работы тепловых агрегатов в различных отраслях промышленности связана с применением материалов, способных выдерживать совместное действие ряда факторов – высокие температуры, тепловые удары, агрессивные среды. В настоящее время для огнеупорной футеровки используются штучные изделия и футеровочные смеси [1,2]. Огнеупорные материалы относятся к числу наиболее дорогостоящих и дефицитных материалов. Увеличение производства огнеупорных материалов сопряжено с большими капиталовложениями, расходами энергетических ресурсов, трудовыми и другими затратами. В последнее время все большее применение в футеровках тепловых агрегатов находят жаростойкие бетоны [2]. Практика показала, что их использование взамен штучных огнеупорных материалов обеспечивает ускорение темпов строительства в 3-4 раза, уменьшение трудовых затрат в 2-3 раза, а также снижение стоимости строительства на 20-40%, повышение срока службы и производительности тепловых агрегатов и экономии денежных затрат на текущий и капитальный ремонты [3,4].

Эффективность жаростойких бетонов определяется свойствами вяжущего и заполнителя. Жаростойкий бетон и раствор, используемые для футеровки тепловых агрегатов, должны обладать ускоренным ростом прочности, высокой огнеупорностью, сохранением достаточной прочности при нагревании, когда происходит переход гидратов в безводные соединения [5]. При изготовлении жаростойкого бетона на основе высокоглинозёмистых цемента (ВГЦ) в качестве заполнителя применяют корунд. Однако он обладает низкой адгезионной способностью к гидратированному цементу, соответственно отсутствует сцепление заполнителя с цементным камнем, что приводит к резкому снижению прочности бетона при нагревании. Кроме того, большая объёмная масса бетонов на основе корунда, значительная разница в коэффициентах термического расширения корунда и ВГЦ существенно ограничивает сферу их применения. Вопрос получения заполнителя, по составу идентичного вяжущему, можно решить, если получать его из того же сырья, что и само вяжущее. В этом плане перспективным является использование в качестве заполнителя клинкера высокоглинозёмистого цемента [6,7]. Изложенное подтверждает актуальность и необходимость проведения исследований в этом направлении.

Для повышения стойкости футеровки в условиях восстановительной среды в состав сырьевой смеси при обжиге клинкера или к цементу при его помоле (или при приготовлении бетона) можно вводить огнеупорные добавки. Однако, в этом случае можно ожидать образование в составе цемента гидратационно неактивных соединений, которые могут привести к снижению одного из основных показателей цемента - его прочности. Вместе с тем, установлено, что при одинаковом химическом составе продуктов обжига, более качественный цемент получается на основе клинкера, в котором полнее прошли процессы минералообразования и тем самым можно достичь повышения технических свойств цемента [8-10].

Одним из решений указанной проблемы может являться использование соединений циркония в сочетании с минерализатором обжига. Известно, что циркон $ZrSiO_4$ и оксид циркония ZrO_2 (бадделейт) используются для получения керамики [11]. Оксид циркония ZrO_2 образует три

INTRODUCTION

The intensification of thermal processes and the efficiency of thermal units in various industries is associated with the use of materials that can withstand the combined action of a number of factors - high temperatures, thermal shocks, aggressive environments. Currently, individual products and lining mixtures are used for refractory lining [1,2]. Refractory materials are among the most expensive and scarce materials. The increase in production of refractory materials is associated with large capital investments, energy consumption, labor and other costs. Recently, heat-resistant concretes have been increasingly used in linings of thermal units [2]. Practice has shown that their use instead of individual refractory materials ensures a 3-4-fold acceleration of construction rates, reduction of labor costs by 2-3 times, as well as a reduction in construction costs by 20-40%, increasing the service life and productivity of heating units and saving money on routine and major repairs [3,4].

The efficiency of heat-resistant concrete is determined by the properties of the binder and filler. Heat-resistant concrete and mortar used for lining thermal units must have accelerated strength growth, high fire resistance, and maintain sufficient strength when heated, when hydrates are converted into anhydrous compounds [5]. In the production of heat-resistant concrete based on high-alumina cements (HAC), corundum is used as a filler. However, it has low adhesive capacity to hydrated cement, and accordingly there is no adhesion of the filler to the cement stone, which leads to a sharp decrease in the strength of concrete when heated. In addition, the large bulk density of corundum-based concretes and the significant difference in the thermal expansion coefficients of corundum and VGC significantly limit the scope of their application. The issue of obtaining a filler that is identical in composition to the binder can be resolved by obtaining it from the same raw materials as the binder itself. In this regard, the use of high-alumina cement as a clinker filler is promising [6,7]. The above confirms the relevance and necessity of conducting research in this direction.

To increase the durability of the lining in a reducing environment, refractory additives can be added to the raw mix during clinker firing or to the cement during its grinding (or during the preparation of concrete). However, in this case, one can expect the formation of hydration-inactive compounds in the cement, which can lead to a decrease in one of the main indicators of cement - its strength. At the same time, it has been established that with the same chemical composition of the firing products, higher quality cement is obtained on the basis of clinker, in which the mineral formation processes have occurred more completely and thus it is possible to achieve an increase in the technical properties of cement [8-10].

One solution to this problem may be the use of zirconium compounds in combination with a firing mineralizer. It is known that zircon $ZrSiO_4$ and zirconium oxide ZrO_2 (baddeleyite) are used to produce ceramics.

кристаллические модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую, стабильно существующие в различных температурных интервалах. Причем кубическая модификация при охлаждении переходит в тетрагональную, ухудшая свойства материала вследствие усадки [12,13]. Для стабилизации структуры ZrO_2 применяют оксиды кальция, иттрия и другие добавки [14]. Поскольку в высокоглиноземистом цементе имеется CaO , то это может, во-первых, обеспечить нужный эффект стабилизации структуры оксида циркония, во-вторых, в сочетании с CaO и Al_2O_3 оксид циркония может образовывать гидратационно-активное соединение C_7A_3Z [15-17].

Анализ литературных данных показал, что результаты исследований высокотемпературных реакций в системе $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ применительно к получению клинкерных материалов немногочисленны. В связи с этим **целью настоящей работы** являлось изучение состава фаз и кинетики их образования в указанной тройной системе в широком интервале температур.

Материалы и методы исследований

Для исследования были использованы $CaCO_3$, Al_2O_3 , ZrO_2 марки ч.д.а., высокоглинозёмистый цемент марки ВГЦ-70, а также материалы, используемые при выпуске высокоглинозёмистого цемента (мел, технический глинозем) (таблица 1).

ТАБЛИЦА 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Table 1. Chemical composition of starting materials

Материал Material	Содержание оксидов, % Oxide content, %							
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	ZrO_2
Глинозем Alumina	0,1	0,13	96,56	0,63	0,15	0,34	0,15	-
Мел Chalk	1,56	0,40	0,66	54,10	0,22	-	-	-
Корунд Corundum	1,35	0,15	98,0	-	-	-	-	-
Баделеит Badeleyite	0,2	0,1	0,3	0,5	0,0	0,05	-	98,6
Оксихлорид алюминия Aluminum oxychloride	0,2	0,3	95,2	0,1	-	0,1	0,1	4,0
ВГЦ-70 HAC-70	0,8	0,15	74,3	24,7	-	0,03	-	-

При выборе заполнителя для тяжелого жаростойкого бетона, стойкого в агрессивной восстановительной среде, учитывали, что содержание в нем оксидов железа и кремния должно быть минимальным. В качестве тонкомолотых добавок применялись: оксид циркония, оксохлорид алюминия, технический глинозем (табл. 1).

При выполнении экспериментальной работы использовались следующие методы физико-химического анализа: химический, дериватографический, рентгенографический, люминисцентный, спектральный (ИКС), электронномикроскопический и метод оптической микроскопии. Химический анализ применяли для количественного определения элементов: Ca , Al , Si , Fe , Zr , Na и др. Определение содержания оксидов указанных элементов производили в соответствии с ГОСТ 5382-91 "Цементы и материалы цементного производства". Рентгенографические исследования проводились на приборе ДРОН-7 при следующих условиях: излучение $Cu K\alpha$, скорость счета 1000 имп/с, напряжение на трубке 26 кВ, сила тока 26 мА, угловой интервал $2\theta=5-70^\circ$. Фазовый состав

Zirconium oxide ZrO_2 forms three crystalline modifications: monoclinic, tetragonal and cubic, which exist stably in various temperature ranges. Moreover, the cubic modification turns into a tetragonal modification upon cooling, worsening the properties of the material due to shrinkage. To stabilize the structure of ZrO_2 , calcium, yttrium and other additives are used. Since high-alumina cement contains CaO , it can, firstly, provide the desired effect of stabilizing the structure of zirconium oxide, secondly, in combination with CaO and Al_2O_3 , zirconium oxide can form a hydration-active compound C_7A_3Z [15-17].

An analysis of literary data showed that the results of studies of high-temperature reactions in the $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ system as applied to the production of clinker materials are few. In this regard, **the aim of this work** was to study the composition of the phases and the kinetics of their formation in the specified ternary system over a wide temperature range.

Materials and research methods

The study used $CaCO_3$, Al_2O_3 , ZrO_2 grade analytical grade, high-alumina cement grade HAC-70, as well as materials used in the production of high-alumina cement (chalk, technical alumina) (Table 1).

When selecting a filler for heavy heat-resistant concrete, resistant to aggressive reducing environments, it was taken into account that the content of iron and silicon oxides in it should be minimal. The following finely ground additives were used: zirconium oxide, aluminum oxochloride, and technical alumina (Table 1).

The following methods of physical and chemical analysis were used in the experimental work: chemical, derivatographic, X-ray, luminescent, spectral (IR), electron microscopic and optical microscopy. Chemical analysis was used for the quantitative determination of elements: Ca , Al , Si , Fe , Zr , Na , etc. The content of oxides of the specified elements was determined in accordance with GOST 5382-91 "Cements and materials for cement production". X-ray studies were carried out on a DRON-7 device under the following conditions: $Cu K$ emitting, count rate 1000 pulses/s, tube voltage 26 kV, current 26 mA, angular interval $2\theta=5-70^\circ$. The phase composition of the analyzed material was determined by

анализируемого материала определяли по положению соответствующих дифракционных максимумов на рентгенограммах. При количественном анализе измеряли интегральную интенсивность наиболее ярко выраженных дифракционных максимумов соответствующих соединений. Термографические исследования проводились с использованием термоанализатора SDT q600 в температурном интервале 20–1500°C. Скорость нагрева образцов поддерживали постоянной и равной 10 К/мин. ИК-спектроскопические исследования проводились на спектрометре IS-10 с призмами KBr в спектральной области 400–4000 см⁻¹. Образцы для исследования готовили прессованием тщательно измельченного исследуемого вещества со спектрально чистым бромистым калием. Электронномикроскопические исследования выполнялись на растровом электронном микроскопе "Stereoscan" и электронном микроскопе методом угольных реплик. Для определения состава синтезированных фаз применяли микрорентгеноспектральный анализ с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра "Link System-860" совместно с растровым сканирующим микроскопом ISM-35 CF. Оптические микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа МИН-8 в проходящем свете в порошках с иммерсионными жидкостями.

Результаты и их обсуждение

Огнеупорность алюминатов кальция (основных минералов глиноземистого цемента) повышается по мере снижения основности минерала в ряду: C₃A ($T_m=1395^\circ\text{C}$) – CA (1600°C) – CA₂ (1765°C). Еще более высокой огнеупорностью обладают CA₆ и чистый Al₂O₃, но они гидратационно инертны. Следовательно, основной технологической задачей получения огнеупорных цемента является получение продукта, содержащего возможное количество CA₂ и обладающего в то же время высокими гидратационными свойствами, что позволяет обеспечить необходимые прочностные показатели изделия в короткие сроки. Достигаются эти параметры путем подбора режима термической обработки и модифицирования состава. В связи с этим рассмотрим результаты исследования процессов минералообразования в системе, содержащей CaO, Al₂O₃ и ZrO₂. В этой системе известны следующие минералы: C₁₂A₇, CA, CA₂, CaO·ZrO₂, C₇A₃Z, C₃A и CA₆. Последние два минерала не представляют интереса поскольку C₃A образуется в высокоосновных смесях портландцементного клинкера, а CA₆ не обладает гидравлическими свойствами и может образовываться в сверхнизкоосновных смесях.

Для определения последовательности минералообразования в смесях мел-технический глинозем (смесь 1) и мел – технический глинозем – оксид циркония (смесь 2) были подготовлены образцы-цилиндры, которые обжигали при 600–1400°C с интервалом в 100°C в течение 1 часа. Смеси готовили из расчета получения CA₂, при этом в смесь 2 добавляли 10% ZrO₂. Измельченные смеси до полного прохождения сквозь сито № 0056 тщательно перемешивали, а затем формовали образцы-цилиндры размером 10x20 мм под давлением 20 МПа. Рентгенофазовый анализ показал (табл. 2), что взаимодействие между компонентами наблюдается уже при 700°C. На рентгенограммах образцов наблюдаются дифракционные линии с $d=0,483; 0,268; 0,218$ нм, свидетельствующие о наличии в образце C₁₂A₇.

the position of the corresponding diffraction maxima on the X-ray diffraction patterns. In quantitative analysis, the integrated intensity of the most pronounced diffraction maxima of the corresponding compounds was measured. Thermographic studies were carried out using an SDT q600 thermal analyzer in the temperature range of 20–1500°C. The heating rate of the samples was maintained constant at 10 K/min. IR spectroscopic studies were carried out on an IS-10 spectrometer with KBr prisms in the spectral range of 400–4000 cm⁻¹. Samples for the study were prepared by pressing carefully ground test substance with spectrally pure potassium bromide. Electron microscopic studies were carried out on a "Stereoscan" scanning electron microscope and an electron microscope using the carbon replica method. To determine the composition of the synthesized phases, micro-X-ray spectral analysis was used using a Link System-860 energy-dispersive X-ray spectrometer together with an ISM-35 CF scanning microscope. Optical microscopic studies were carried out using a MIN-8 microscope in transmitted light in powders with immersion liquids.

Results and discussion

The refractoriness of calcium aluminates (the main minerals of aluminous cement) increases as the basicity of the mineral decreases in the series: C₃A ($T_m=1395^\circ\text{C}$) – CA (1600°C) – CA₂ (1765°C). CA₆ and pure Al₂O₃ have even higher fire resistance, but they are hydration inert. Consequently, the main technological task of obtaining refractory cements is to obtain a product containing the possible amount of CA₂ and at the same time possessing high hydration properties, which allows for the necessary strength indicators of the product to be achieved in a short time. These parameters are achieved by selecting the heat treatment mode and modifying the composition. In this regard, let us consider the results of a study of mineral formation processes in a system containing CaO, Al₂O₃ and ZrO₂. The following minerals are known in this system: C₁₂A₇, CA, CA₂, CaO·ZrO₂, C₇A₃Z, C₃A and CA₆. The last two minerals are of no interest since C₃A is formed in highly basic mixtures of Portland cement clinker, and CA₆ has no hydraulic properties and can be formed in ultra-low basic mixtures.

To determine the sequence of mineral formation in chalk-technical alumina (mixture of 1) and chalk-technical alumina-zirconium oxide (mixture of 2) mixtures, cylindrical samples were prepared and fired at 600–1400°C with an interval of 100°C for 1 hour. The mixtures were prepared based on the production of CA₂, with 10% ZrO₂ added to mixture 2. The crushed mixtures were thoroughly mixed until they completely passed through sieve No. 0056, and then 10x20 mm cylindrical samples were formed under a pressure of 20 MPa. X-ray phase analysis showed (Table 2) that interaction between the components is observed already at 700°C. The X-ray diffraction patterns of the samples show diffraction lines with $d=0.483; 0.268; 0.218$ nm, indicating the presence of C₁₂A₇ in the sample.

ТАБЛИЦА 2. АНАЛИЗ РЕНТГЕНОГРАММ ОБРАЗЦОВ, ОБОЖЖЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Table 2. Analysis of X-ray diffraction patterns of samples fired at different temperatures

Температура, °C Temperature, °C	Наличие аналитических линий минералов, в нм Presence of analytical lines of minerals, in nm					
	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CaO
600	0,303	0,386	-	-	-	-
700	0,303	0,387	0,489	-	-	0,2405
800	0,303	0,387	0,490	0,296	-	0,2405
900	0,303	0,386	0,491	0,296	-	0,2408
1000	0,303	0,386	0,490	0,297	0,446	0,241
1100	-	0,387	0,490	0,297	0,448	-
1200	-	0,3862	0,490	0,296	0,448	-
1300	-	0,3868	0,490	0,296	0,446	-
1400	-	0,387	-	0,297	0,446	-

По мере повышения температуры интенсивность дифракционных линий C₁₂A₇ повышается, одновременно при 800°C появляются линии CA ($d=0,466; 0,287; 0,252$ нм), а при 1000°C – дифракционные линии CA₂ ($d=0,446; 0,26; 0,206$ нм). При этом, судя по изменению интенсивности линий количество C₁₂A₇ увеличивается до 1100°C, а затем начинает резко уменьшаться (рисунок 1). В этот период резко увеличивается количество CA₂ в обожженном образце. В интервале 1100-1300°C его количество увеличивается почти в 2 раза. Одновременно увеличивается количество CA₂ в образце, однако с меньшей интенсивностью. При 1400°C в образце содержатся CA, CA₂ и свободный глинозем, C₁₂A₇ отсутствует.

As the temperature increases, the intensity of the C₁₂A₇ diffraction lines increases, and at the same time, at 800°C, the CA lines ($d=0.466; 0.287; 0.252$ nm) appear, and at 1000°C, the CA₂ diffraction lines ($d=0.446; 0.26; 0.206$ nm) appear. Moreover, judging by the change in line intensity, the amount of C₁₂A₇ increases to 1100°C, and then begins to decrease sharply (Figure 1). During this period, the amount of CA₂ in the fired sample increases sharply. In the range of 1100-1300°C its quantity increases almost 2 times. At the same time, the amount of CA₂ in the sample increases, but with less intensity. At 1400°C the sample contains CA, CA₂ and free alumina, C₁₂A₇ is absent.

РИСУНОК 1

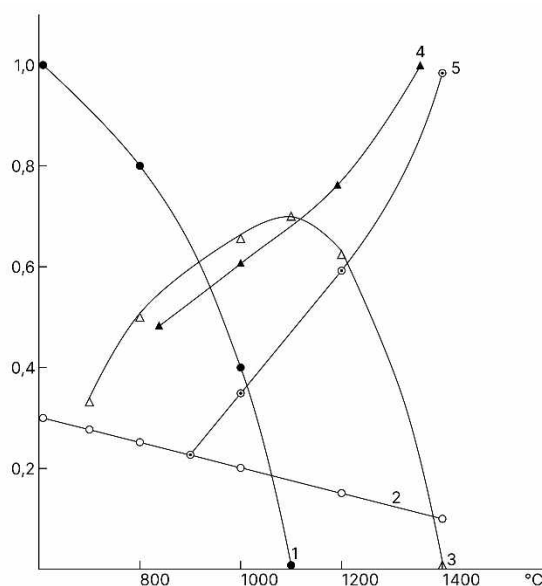
ИЗМЕНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ МИНЕРАЛОВ ПРИ ОБЖИГЕ СМЕСИ (CaCO₃ + Al₂O₃)

1 – CaCO₃; 2 – Al₂O₃; 3 – C₁₂A₇;
4 – CA; 5 – CA₂

Figure 1

Change in intensity of analytical lines of minerals during firing of the mixture (CaCO₃ + Al₂O₃)

1 – CaCO₃; 2 – Al₂O₃; 3 – C₁₂A₇;
4 – CA; 5 – CA₂



Рентгенографические исследования подтверждаются микроскопическими исследованиями, выполненными на микроскопе МИН-8. Исследования проводили в проходящем свете в иммерсионных порошках. Наличие минералов определяли по величине светопреломления. Поскольку образовавшиеся минералы очень мелкодисперсны, определяли средний коэффициент светопреломления и по его изменению судили о наличии того или иного минерала, к тому же наличие C₁₂A₇ определяли путем исследования микропрепаратов, смешанных с дистиллированной водой. Известно, что при гидратации C₁₂A₇ образуются характерные для него сферолиты гидроалюминатов кальция. Известно, что

X-ray studies are confirmed by microscopic studies performed on a MIN-8 microscope. The studies were carried out in transmitted light in immersion powders. The presence of minerals was determined by the magnitude of refraction. Since the resulting minerals are very finely dispersed, the average refractive index was determined and its change was used to judge the presence of a particular mineral. Moreover, the presence of C₁₂A₇ was determined by examining microscopic preparations mixed with distilled water. It is known that during the hydration of C₁₂A₇, characteristic calcium hydroaluminate spherulites are formed. It is known that the

коэффициенты светопреломления СА находятся в пределах $N_g = 1,663$, $N_p = 1,643$; $CA_2 - N_g = 1,652$, $N_p = 1,617$; $C_{12}A_7$ имеет кубические кристаллы с $N=1,608$. Судя по изменению коэффициента светопреломления (рисунок 2), фазовый состав при 800°C большей частью представлен $C_{12}A_7$, а затем по мере повышения температуры обжига происходит перераспределение алюминатов кальция. До 1200°C увеличивается количество СА, а выше – CA_2 . О наличии $C_{12}A_7$ в образцах, обожженных при 800 и 1000°C свидетельствуют и результаты микроскопического анализа.

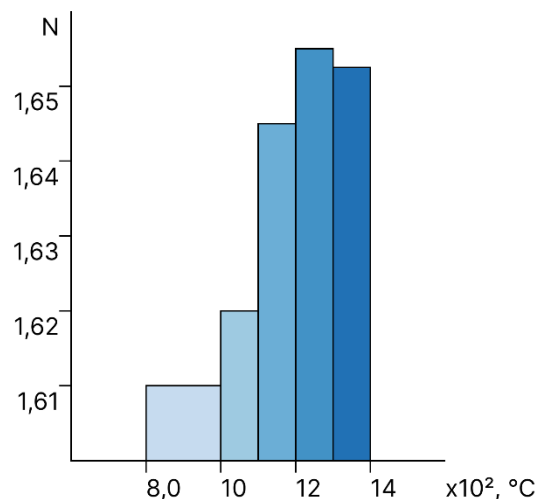
refractive indices of CA are within the range $N_g = 1.663$, $N_p = 1.643$; $CA_2 - N_g = 1.652$, $N_p = 1.617$; $C_{12}A_7$ has cubic crystals with $N = 1.608$. Judging by the change in the refractive index (Figure 2), the phase composition at 800°C is mostly represented by $C_{12}A_7$, and then, as the firing temperature increases, a redistribution of calcium aluminates occurs. Up to 1200°C the amount of CA increases, and above that – CA_2 . The presence of $C_{12}A_7$ in samples fired at 800 and 1000°C is also evidenced by the results of microscopic analysis.

Рисунок 2

**ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА
СВЕТОПРЕЛОМЛЕНИЯ ОБРАЗЦА,
ОБОЖЖЕННОГО ПРИ РАЗЛИЧНОЙ
ТЕМПЕРАТУРЕ**

Figure 2

**Change in the refractive index of a sample
fired at different temperatures**



Аналогичные исследования были проведены и для анализа минералообразования при обжиге смеси, содержащей ZrO_2 . На рисунке 3 приведены результаты рентгенографического анализа обожженных при различных температурах образцов смеси, состоящей из мела, глинозема и оксида циркония. Как видно из данных рис. 3, до 900°C происходит быстрое разложение $CaCO_3$ и взаимодействие образовавшегося CaO с Al_2O_3 , на рентгенограмме при 700°C обнаруживаются дифракционные линии $C_{12}A_7$. Химическим методом в спёке, обожженном при 700°C, обнаружено 4% свободной извести, в то время как по расчету ее содержания, исходя из результатов определения потерь при прокаливании, должно быть 10,8%. Сопоставление этих данных показывает, что идет активное связывание CaO с образованием $C_{12}A_7$. В пределах 1000-1100°C происходит очень быстрое разложение $CaCO_3$ и связывание извести, о чем свидетельствуют данные химического анализа потерь при прокаливании свободного CaO и несвязанного Al_2O_3 и ZrO_2 . В этот период начинает образовываться тройное соединение $7CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot ZrO_2$, обнаруживаемое на рентгенограммах по дифракционным линиям с межплоскостным расстоянием $d = 0,284; 0,224; 0,196$ нм. Смесь, обожженная при 1400°C, содержит СА, CA_2 и C_7A_3Z , а также Al_2O_3 , $CaO \cdot ZrO_2$, ZrO_2 .

Исследования с помощью инфракрасной спектроскопии показали, (рисунок 4), что ИК-спектр исходной смеси содержит полосы, характерные для отдельных компонентов: полосы поглощения 740, 790 cm^{-1} (валентные колебания Al-O связи), 867 и 1430 cm^{-1} (деформационные и валентные колебания 368 и 421 cm^{-1} , характеризующие валентные колебания Zr-O связи. Обжиг при 700-1000°C сопровождается появлением новых полос в области 500-800

Similar studies were conducted to analyze mineral formation during the firing of a mixture containing ZrO_2 . Figure 3 shows the results of X-ray analysis of samples of a mixture consisting of chalk, alumina and zirconium oxide fired at different temperatures. As can be seen from the data in Figure 3, up to 900°C, rapid decomposition of $CaCO_3$ and interaction of the formed CaO with Al_2O_3 occur; diffraction lines $C_{12}A_7$ are detected on the X-ray diffraction pattern at 700°C. A chemical method revealed 4% free lime in the sinter fired at 700°C, while according to calculations based on the results of determining losses during calcination, its content should be 10.8%. Comparison of these data shows that there is active binding of CaO with the formation of $C_{12}A_7$. In the range of 1000-1100°C, very rapid decomposition of $CaCO_3$ and binding of lime occurs, as evidenced by the data of chemical analysis of losses on ignition of free CaO and unbound Al_2O_3 and ZrO_2 . During this period, the ternary compound $7CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot ZrO_2$ begins to form, which is detected in X-ray diffraction patterns by diffraction lines with an interplanar distance of $d = 0.284; 0.224; 0.196$ nm. The mixture fired at 1400°C contains CA, CA_2 and C_7A_3Z , as well as Al_2O_3 , $CaO \cdot ZrO_2$, ZrO_2 .

Studies using infrared spectroscopy have shown (Figure 4) that the IR spectrum of the initial mixture contains bands characteristic of individual components: absorption bands at 740, 790 cm^{-1} (stretching vibrations of the Al-O bond), 867 and 1430 cm^{-1} (deformation and stretching vibrations at 368 and 421 cm^{-1} , characterizing the stretching vibrations of the Zr-O bond. Firing at 700-1000°C is accompanied by the appearance of new bands in the region of 500-800 cm^{-1} , indicating the formation of calcium

cm^{-1} , свидетельствующие об образовании алюминатов кальция. При повышении температуры с 1000 до 1200°C интенсивность полос 675, 875 cm^{-1} увеличивается и кроме того видоизменяется полосы поглощения, принадлежащие ZrO_2 . ИК-спектр образца, обожженного при 1400°C содержит полосы 530, 570, 683, 770 cm^{-1} (алюминаты кальция) и полосы 390, 432, 470 cm^{-1} (алюмоцирконат кальция).

aluminates. When the temperature increases from 1000 to 1200°C, the intensity of the bands at 675 and 875 cm^{-1} increases and, in addition, the absorption bands belonging to ZrO_2 change. The IR spectrum of the sample fired at 1400°C contains bands at 530, 570, 683, 770 cm^{-1} (calcium aluminates) and bands at 390, 432, 470 cm^{-1} (calcium aluminozirconate).

РИСУНОК 3

ИНТЕНСИВНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ СОЕДИНЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА СМЕСИ

1 – CaCO_3 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – C_{12}A_7 ; 4 – CA ;
5 – CA_2 ; 6 – ZrO_2 ; 7 – $7\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$;
8 – $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$

Figure 3

Intensity of analytical lines of compounds depending on the temperature of firing of the mixture

1 – CaCO_3 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – C_{12}A_7 ; 4 – CA ;
5 – CA_2 ; 6 – ZrO_2 ; 7 – $7\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$;
8 – $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$

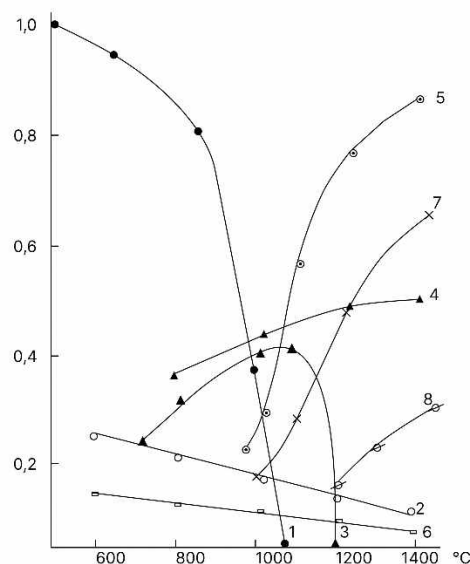


РИСУНОК 4

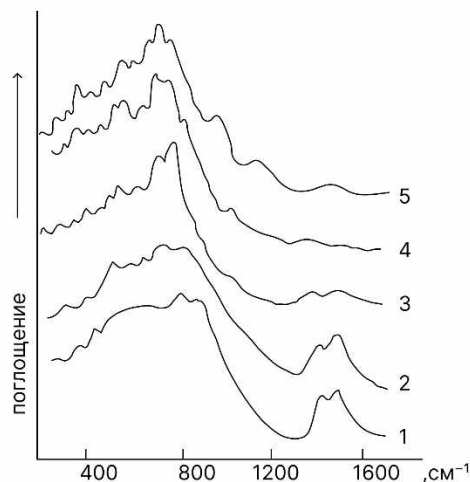
ИК-СПЕКТРЫ ОБОЖЖЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

1 – исходный; 2 – 700°C; 3 – 1000°C;
4 – 1200°C; 5 – 1400°C

Figure 4

IR spectra of fired samples at different temperatures

1 – initial; 2 – 700°C; 3 – 1000°C;
4 – 1200°C; 5 – 1400°C



Электронно-микроскопические исследования образцов, обожженных при различных температурах, показали, что исходная сырьевая смесь состоит из бесформенных агрегатов и отдельных табличек. По мере повышения температуры обжига на поверхности скола образцов наблюдаются характерные для CaO округлые кристаллы, исчезающие при 1200°C (рисунок 5). При температуре 800°C и выше появляются гексагональные и таблитчатые кристаллы. Таким образом, при обжиге смеси, содержащей мел, глинозем и оксид циркония первичной фазой является C_{12}A_7 , затем образуются CA , CA_2 и $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$. Как известно, энергия химической связи Ca-O в среднем составляет 170 кДж/моль, а для Al-O колеблется в пределах 255-380 кДж/моль в зависимости от структурного мотива связи алюминия с кислородом: тетраэдры $[\text{AlO}_4]$ или октаэдры

Electron microscopic studies of samples fired at different temperatures showed that the original raw material mixture consists of shapeless aggregates and individual tablets. As the firing temperature increases, rounded crystals characteristic of CaO are observed on the chipped surface of the samples, disappearing at 1200°C (Figure 5). At temperatures of 800°C and above, hexagonal and tabular crystals appear. Thus, when firing a mixture containing chalk, alumina and zirconium oxide, the primary phase is C_{12}A_7 , then CA , CA_2 and $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$ are formed. As is known, the energy of the chemical bond Ca-O is on average 170 kJ/mol, and for Al-O it fluctuates between 255-380 kJ/mol depending on the structural motif of the bond between aluminum and oxygen: tetrahedra $[\text{AlO}_4]$ or octahedra $[\text{AlO}_6]$. Calculations of the ZrO_2 bond of the tetrahedral

[AlO₆]. Расчеты связи ZrO₂ тетраэдрической группировки [ZrO₄] показали, что единичная химическая связь Zr-O имеет энергию 505 кДж/моль, а октаэдрическая – 354 кДж/моль.

group [ZrO₄] showed that a single chemical bond Zr-O has an energy of 505 kJ/mol, and an octahedral bond has an energy of 354 kJ/mol.

РИСУНОК 5

ПОВЕРХНОСТЬ СКОЛА ОБОЖЖЕННЫХ ОБРАЗЦОВ, РЭМ

а – 800 °С увеличение 1000 крат;
б – 1400 °С, увеличение 2000 крат

Figure 5

Surface of the cleavage of fired samples, SEM, magnification 2000

а – 800 °С, magnification 1000;
б – 1400 °С, magnification 2000



а (a)



б(b)

Исходя из этих данных и с учетом вышеприведенных результатов исследований, механизм образования фаз можно представить следующим образом. При обжиге смесей вначале происходит разрыв связи Ca-O и за счет диффузии Ca²⁺ в Al₂O₃ будут образовываться алюминаты кальция. Повышение температуры способствует разупрочнению связи Al-O, соответственно Zr⁴⁺ будет внедряться в кристаллическую решетку алюминатов кальция, замещая позиции алюминия с учетом компенсации заряда 4Al³⁺=3Zr⁴⁺. Ввиду того, что ионный радиус Zr⁴⁺ (0,83 Å) больше, чем Al³⁺ (0,57 Å), при внедрении в решетку алюминатов кальция будет происходить ее расширение и при определенном количестве ZrO₂ начинается ее расширение с образованием новой фазы. Соответственно на рентгенограмме, ИК-спектрах, микроснимках поверхности скола образцов было обнаружено, что образование алюмоцирконата кальция происходит после формирования алюминатов кальция. При этом выявлено (таблица 3), что при добавлении к исходной смеси (CaCO₃ + Al₂O₃) оксида циркония межплоскостные расстояния кристаллических решеток всех образующихся фаз существенно изменяется.

Based on these data and taking into account the above research results, the mechanism of phase formation can be represented as follows. When firing the mixtures, the Ca-O bond is first broken and calcium aluminates will form due to the diffusion of Ca²⁺ into Al₂O₃. An increase in temperature promotes the weakening of the Al-O bond, and accordingly Zr⁴⁺ will be introduced into the crystal lattice of calcium aluminates, replacing the positions of aluminum, taking into account the charge compensation 4Al³⁺=3Zr⁴⁺. Due to the fact that the ionic radius of Zr⁴⁺ (0.83 Å) is greater than that of Al³⁺ (0.57 Å), when calcium aluminates are introduced into the lattice, its expansion will occur, and at a certain amount of ZrO₂, its expansion begins with the formation of a new phase. Accordingly, in the X-ray diffraction pattern, IR spectra, and micrographs of the cleavage surface of the samples, it was found that the formation of calcium aluminosilicate occurs after the formation of calcium aluminates. It was revealed (Table 3) that when zirconium oxide is added to the initial mixture (CaCO₃ + Al₂O₃), the interplanar distances of the crystal lattices of all the resulting phases change significantly.

ТАБЛИЦА 3 МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ МИНЕРАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Table 3 Interplanar distances (nm) of minerals as a function of temperature

Температура, °С Temperature, °C	Количество ZrO ₂ The amount of ZrO ₂	Межплоскостные расстояния (нм) минералов The interplanar distances (nm) of minerals		
		C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂
800	-	0,490	0,296	-
800	10	0,493	0,298	-
900	-	0,492	0,296	-
900	10	0,494	0,298	-
1000	-	0,490	0,297	0,446
1000	10	0,496	0,299	0,448
1100	-	0,490	0,297	0,446
1100	10	0,497	0,299	0,449
1200	-	0,490	0,297	0,447
1200	10	0,497	0,299	0,450
1300	-	0,490	0,297	0,446
1300	10	0,497	0,299	0,449

Полученные данные свидетельствуют об образовании твердых растворов алуминатов кальция с оксидом циркония. Поскольку ионный радиус Zr^{4+} больше Al^{3+} , то его внедрение в решетку алуминатов кальция приводит к ее расширению, что и отражается небольшим сдвигом дифракционных максимумов в сторону меньших углов. Образование твердых растворов, видимо, ограничивается, т.к. уже при 1000°C содержание ZrO_2 в количестве 10 мас.% приводит к образованию самостоятельного соединения C_7A_3Z , аналитические линии которого имеются на рентгенограммах, начиная с 1000°C и выше. При добавлении ZrO_2 последовательность образования минералов сохраняется, но состав сдвигается в сторону увеличения содержания CA_2 , что можно объяснить образованием более основного минерала C_7A_3Z и модифицирующим влиянием добавки ZrO_2 . Таким образом, при одинаковой температуре состав клинкера при добавке в сырьевую смесь ZrO_2 будет содержать больше CA_2 , а следовательно, и более высокую огнеупорность.

Выполненные исследования показали, что процесс синтеза минералов в системе $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ лимитируется как скоростью связывания Al_2O_3 , так и ZrO_2 . Дальнейшие исследования минералообразования осуществляли с добавкой оксихлорида алюминия. Выбор этой добавки сделан, исходя из предпосылок, что она может интенсифицировать процесс минералообразования. Главное с ее помощью можно улучшить состав цемента за счет обменных реакций $AlOCl$ с Fe_2O_3 , и возгонки $FeCl_3$. Смеси из $CaCO_3$, Al_2O_3 и ZrO_2 , рассчитанные на получение, в основном, CA_2 (смесь 1) и то же с добавкой $AlOCl$ (смесь 2) обжигали при 600, 800, 1000, 1200 и 1400°C. Было установлено, что в присутствии оксихлорида алюминия происходит более быстрое разложение $CaCO_3$, в смеси, связывание CaO и Al_2O_3 (таблица 4). В смесях, содержащих оксихлорид алюминия, содержание CaO и несвязанного Al_2O_3 меньше всего при всех температурах обжига. Одновременно по данным химического анализа диссоциация карбоната кальция начинается раньше и количество разложившегося $CaCO_3$, значительно снижается при обжиге смесей с добавкой $AlOCl$.

The obtained data indicate the formation of solid solutions of calcium aluminates with zirconium oxide. Since the ionic radius of Zr^{4+} is greater than that of Al^{3+} , its introduction into the calcium aluminate lattice leads to its expansion, which is reflected in a slight shift of the diffraction maxima towards smaller angles. The formation of solid solutions is apparently limited, since already at 1000°C the ZrO_2 content in the amount of 10 wt.% leads to the formation of an independent compound C_7A_3Z , the analytical lines of which are present in the X-ray diffraction patterns, starting from 1000°C and above. When ZrO_2 is added, the sequence of mineral formation is preserved, but the composition shifts towards an increase in the CA_2 content, which can be explained by the formation of a more basic mineral C_7A_3Z and the modifying effect of the ZrO_2 additive. Thus, at the same temperature, the clinker composition with the addition of ZrO_2 to the raw mix will contain more CA_2 , and therefore higher refractoriness.

The studies performed showed that the process of mineral synthesis in the $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ system is limited by both the rate of binding of Al_2O_3 and ZrO_2 . Further studies of mineral formation were carried out with the addition of aluminum oxychloride. The choice of this additive was made based on the assumption that it can intensify the process of mineral formation. The main thing is that it can be used to improve the composition of cement due to exchange reactions of $AlOCl$ with Fe_2O_3 and sublimation of $FeCl_3$. Mixtures of $CaCO_3$, Al_2O_3 and ZrO_2 , designed to obtain mainly CA_2 (mixture 1) and the same with the addition of $AlOCl$ (mixture 2) were fired at 600, 800, 1000, 1200 and 1400°C. It was found that in the presence of aluminum oxychloride, the decomposition of $CaCO_3$ in the mixture is faster, and CaO and Al_2O_3 are bound (Table 4). In mixtures containing aluminum oxychloride, the content of CaO and unbound Al_2O_3 is the lowest at all firing temperatures. At the same time, according to chemical analysis data, the dissociation of calcium carbonate begins earlier and the amount of decomposed $CaCO_3$ is significantly reduced when firing mixtures with the addition of $AlOCl$.

ТАБЛИЦА 4 КОЛИЧЕСТВО СВОБОДНОГО CaO И СВЯЗАННОГО Al_2O_3 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА

Table 4 Amount of free CaO and bound Al_2O_3 depending on the firing temperature

Температура, °C Temperature, °C	Смесь 1 Mixture of 1			Смесь 2 Mixture of 2		
	ППП* LDC*	CaOсв CaO unbound	связанный Al_2O_3 Al_2O_3 bound	ППП* LDC*	CaOсв CaO unbound	связанный Al_2O_3 Al_2O_3 bound
600	14,0	0,3	0,5	13,2	0,1	0,8
800	9,2	6,5	22,7	7,1	0,5	35,3
1000	5,6	2,2	40,1	3,2	1,0	51,8
1200	-	1,0	56	-	0,2	60
1400	-	-	64	-	-	67
* Потери при прокаливании * Losses during calcination						

По данным рентгенофазового анализа образование $C_{12}A_7$ при обжиге смеси с добавкой $AlOCl$ начинается раньше и рост его количества происходит быстро, а затем резко снижается. Рентгенографическими, химическими исследованиями и методом ИК-спектроскопии установлено, что процесс обжига в присутствии $AlOCl$ наряду с CA_2 и C_7A_3Z образуются хлорсодержащие

According to X-ray phase analysis, the formation of $C_{12}A_7$ during firing of the mixture with the addition of $AlOCl$ begins earlier and its quantity increases quickly, and then decreases sharply. X-ray, chemical studies and IR spectroscopy have shown that the firing process in the presence of $AlOCl$, along with CA_2 and C_7A_3Z , produces chlorine-containing compounds. Calcium dialuminate CA_2 is characterized by

соединения. Диалюминат кальция CA_2 характеризуется линиями поглощениями 417, 430, 533, 573, 637, 743, 810 и 920 см^{-1} (рисунок 6), а имеет линии поглощения 327, 390, 432, 470, 865 см^{-1} . Введение оксихлорида в сырьевую смесь в количестве 1 мас. % приводит к появлению на ИК-спектрах спека линий поглощения 463, 680, 837 см^{-1} . Дальнейшее увеличение количества оксихлорида алюминия до 2 мас.% сопровождается повышением интенсивности указанных линий поглощения на кривых спектра, что свидетельствует о четкой зависимости количества образовавшегося хлорсодержащего алюмината кальция от количества введенного $AlOCl$ в сырьевую смесь. Рентгенограммы обожженных образцов характеризуются близкими с CA_2 дифракционными линиями, максимум которых сдвинут в сторону больших углов.

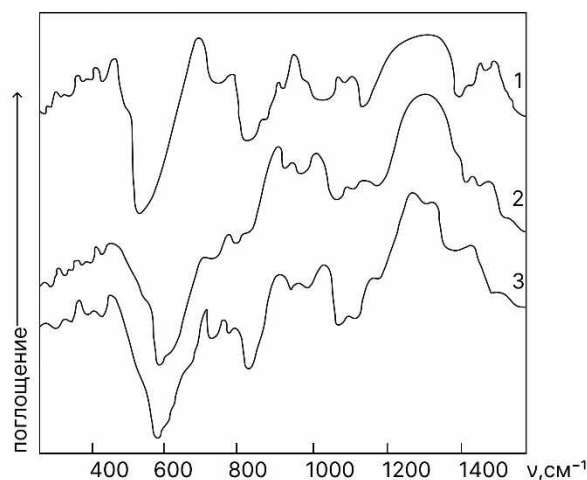
РИСУНОК 6

ИК-СПЕКТРЫ ОБОЖЖЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

1 – смесь 1; 2 – смесь 2;
3 – смесь 1 с добавкой 2% оксихлорида алюминия

Figure 6

IR spectra of fired samples
1 – mixture 1; 2 – mixture 2;
3 – mixture 1 with the addition of 2% aluminum oxychloride



Электронно-микроскопические исследования образцов показали (рисунок 7), что в присутствии $AlOCl$ кристаллизация минералов более четкая в сравнении с характером их кристаллизации без добавки оксихлорида алюминия в сырьевую смесь. При этом на начальной стадии твердофазовых реакций ($900-1100^\circ\text{C}$) образцы характеризуются мелкозернистой структурой, которая в отдельных участках шлифа сохраняется и при $1300-1400^\circ\text{C}$. Зерна минералов при $900-1100^\circ\text{C}$ имеют вид чешуек, а по мере повышения температуры (1400°C) разрез гранулы обожженного образца характеризуется (рисунок 7) наличием четких пластинок CA_2 и C_7A_3Z .

РИСУНОК 7

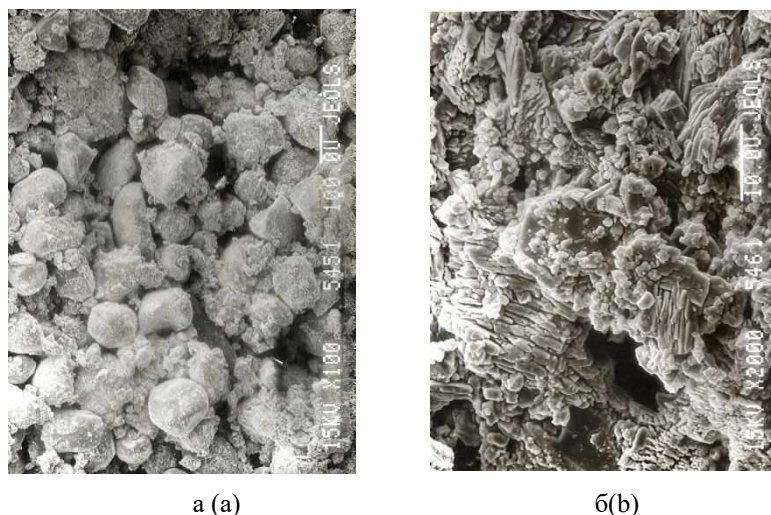
МИКРОСТРУКТУРА СПЕКОВ.

а – бездобавочный увеличение 100 крат;
б – с добавкой $AlOCl$ увеличение 2000 крат

Figure 7

Microstructure of sinters.

a - additive-free magnification 100x;
b - with $AlOCl$ additive magnification 2000x



absorption lines at 417, 430, 533, 573, 637, 743, 810 and 920 см^{-1} (Figure 6), and has absorption lines at 327, 390, 432, 470, 865 см^{-1} . The introduction of oxychloride into the raw material mixture in an amount of 1 wt.% leads to the appearance of absorption lines at 463, 680, 837 см^{-1} in the IR spectra of the sinter. A further increase in the amount of aluminum oxychloride to 2 wt.% is accompanied by an increase in the intensity of the indicated absorption lines on the spectrum curves, which indicates a clear dependence of the amount of formed chlorine-containing calcium aluminate on the amount of $AlOCl$ introduced into the raw mixture. The X-ray diffraction patterns of the fired samples are characterized by diffraction lines close to CA_2 , the maximum of which is shifted towards larger angles.

Electron microscopic studies of the samples showed (Figure 7) that in the presence of $AlOCl$, the crystallization of minerals is clearer in comparison with the nature of their crystallization without the addition of aluminum oxychloride to the raw material mixture. At the initial stage of solid-phase reactions ($900-1100^\circ\text{C}$), the samples are characterized by a fine-grained structure, which in certain areas of the section is preserved even at $1300-1400^\circ\text{C}$. At $900-1100^\circ\text{C}$, mineral grains have the appearance of scales, and as the temperature increases (1400°C), the section of the granule of the fired sample is characterized (Figure 7) by the presence of clear CA_2 and C_7A_3Z plates.

Выводы

На ранних стадиях получения высокоглиноземистого клинкера одновременно с разложением CaCO_3 происходит химическое взаимодействие между оксидами с образованием C_{12}A_7 . По мере повышения температуры реакция ускоряется, но одновременно образующиеся продукты взаимодействия способствуют формированию слоя, через который затрудняется диффузия ионов, соответственно процесс взаимодействия CaO и Al_2O_3 лимитируется скоростью диффузии ионов. Введение в смесь CaCO_3 - Al_2O_3 оксида циркония, несмотря на большую прочность связи Zr-O , несколько ускоряет процесс минералообразования как за счет внедрения катионов Zr^{+4} в кристаллическую решетку алюминатов кальция, так и связывания CaO и Al_2O_3 с образованием алюмоциркonnата $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$. Эффективной является добавка AlOCl к сырьевой смеси, в присутствии которого процесс минералообразования интенсифицируется. Наличие Cl^- -ионов способствует ослаблению связей в исходных соединениях и инициирует образование алюминатов кальция, а также цирконий содержащего соединения.

Литература:

1. Неформованные огнеупоры: Справочное издание: В 2-х томах. Т. 1. Книга 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — 2-е изд. — М.: Теплотехник, 2004. — 448 с.
2. Неформованные огнеупоры: Справочное издание: В 2-х томах. Т. II. Свойства и применение неформованных огнеупоров / Под ред. И. Д. Кашеева. — 2-е изд. — М.: Теплотехник, 2004. — 400 с.
3. Некрасов К.Д. Жароупорный бетон. - М.: Промстройиздат, 1957. — 283 с.
4. Куколев Г.В., Ройзен А.И. Огнеупорные бетоны с повышенными огневыми свойствами // Огнеупоры, 1949, №2, С. 11-12.
5. Кузнецова, Т. В. Изменения свойств высокоглиноземистого цементного камня при нагревании / Т. В. Кузнецова // Сухие строительные смеси. — 2018. — № 1. — С. 26-28. — EDN XQIBHV.
6. Krivoborodov, Y. R. Refractory Concrete Based on High-Alumina Cement and Clinker Filler / Y. R. Krivoborodov, T. V. Kuznetsova, S. V. Samchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2021. — Vol. 62, No. 2. — P. 153-156. — DOI 10.1007/s11148-021-00575-8. — EDN HCXKHL
7. Krivoborodov, Y. R. Structural Changes in Refractory Calcium Aluminate Cement Concrete / Y. R. Krivoborodov, T. V. Kuznetsova, S. V. Samchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 59, No. 2. — P. 151-155. — DOI 10.1007/s11148-018-0197-1. — EDN BREKVE.
8. Влияние режимов термообработки на процесс синтеза кальций-алюминатных фаз в технологии особо чистого высокоглиноземистого цемента / М. А. Трубицын, М. Н. Япрыцев, Л. В. Фурда [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. — 2022. — № 2. — С. 84-93. — DOI 10.34031/2071-7318-2021-7-2-84-93. — EDN TOWZFY.
9. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, Т. В. Кузнецова [и др.] // Инженерно-строительный журнал. — 2014. — № 3(47). — С. 56-62. — DOI 10.5862/MCE.47.6. — EDN SBZAHX.
10. Гусев, Б. В. Свойства глиноземистых цементов при различных режимах кристаллизации расплава / Б. В. Гусев, Т. В. Кузнецова, С. В. Самченко // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Тезисы докладов в 5 томах, Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 года / Уральское отделение

Conclusions

In the early stages of obtaining high-alumina clinker, simultaneously with the decomposition of CaCO_3 , a chemical interaction occurs between the oxides to form C_{12}A_7 . As the temperature increases, the reaction accelerates, but at the same time the resulting reaction products contribute to the formation of a layer through which the diffusion of ions is impeded; accordingly, the process of interaction between CaO and Al_2O_3 is limited by the rate of ion diffusion. The introduction of zirconium oxide into the CaCO_3 - Al_2O_3 mixture, despite the greater strength of the Zr-O bond, somewhat accelerates the process of mineral formation both due to the introduction of Zr^{+4} cations into the crystal lattice of calcium aluminates and the binding of CaO and Al_2O_3 with the formation of aluminozirconate $\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$. The addition of AlOCl to the raw material mixture is effective, in the presence of which the process of mineral formation is intensified. The presence of Cl^- -ions helps to weaken the bonds in the original compounds and initiates the formation of calcium aluminates, as well as a zirconium-containing compound.

References:

1. Neformovannyye ogneupory: Spravochnoe izdanie: V 2-h tomah. T. 1. Kniga 1. Obschie voprosy tehnologii / Yu. E. Pivinskiy. — 2-e izd. — M.: Teplotekhnika, 2004. — 448 s.
2. Neformovannyye ogneupory: Spravochnoe izdanie: V 2-h tomah. T. II. Svoystva i primeneniye neformovannykh ogneuporov / Pod red. I. D. Kasheeva. — 2-e izd. — M.: Teplotekhnika, 2004. — 400 s.
3. Nekrasov K.D. Zharoupornyy beton. - M.: Promstroyizdat, 1957. — 283 s.
4. Kukolev G.V., Royzen A.I. Ogneupornyye betony s povyshennymi ognevymi svoystvami // Ogneupory, 1949, №2, S. 11-12.
5. Kuznecova, T. V. Izmeneniya svoystv vysokoglinozemistogo cementnogo kamnya pri nagrevanii / T. V. Kuznecova // Suhie stroitel'nye smesi. — 2018. — № 1. — S. 26-28. — EDN XQIBHV.
6. Krivoborodov, Y. R. Refractory Concrete Based on High-Alumina Cement and Clinker Filler / Y. R. Krivoborodov, T. V. Kuznetsova, S. V. Samchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2021. — Vol. 62, No. 2. — P. 153-156. — DOI 10.1007/s11148-021-00575-8. — EDN HCXKHL
7. Krivoborodov, Y. R. Structural Changes in Refractory Calcium Aluminate Cement Concrete / Y. R. Krivoborodov, T. V. Kuznetsova, S. V. Samchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 59, No. 2. — P. 151-155. — DOI 10.1007/s11148-018-0197-1. — EDN BREKVE.
8. Vliyaniye rezhimov termoobrabotki na process sinteza kal'tsiy-alyuminatnykh faz v tehnologii osobo chistogo vysokoglinozemistogo cementa / M. A. Trubitsyn, M. N. Yapryncev, L. V. Furda [i dr.] // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova. — 2022. — № 2. — S. 84-93. — DOI 10.34031/2071-7318-2021-7-2-84-93. — EDN TOWZFY.
9. Analiz strukturno-fazovogo sostoyaniya monoalyuminata kal'tsiya / Yu. A. Abzaev, Yu. S. Sarkisov, T. V. Kuznecova [i dr.] // Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal. — 2014. — № 3(47). — S. 56-62. — DOI 10.5862/MCE.47.6. — EDN SBZAHX.
10. Gusev, B. V. Svoystva glinozemistyykh cementov pri razlichnykh rezhimakh kristallizatsii rasplova / B. V. Gusev, T. V. Kuznecova, S. V. Samchenko // HH Mendeleevskiy s'ezd po obshchey i prikladnoy himii: Tezisy dokladov v 5 to-mah, Ekaterinburg, 26–30 sentyabrya 2016 goda / Ural'skoe otdeleniye Rossiyskoy

Российской академии наук. Том 3. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С. 150. – EDN XXTGWL.

11. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: Техносфера, 2018. 358 с.

12. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / М.Е.Тамм, Ю. Д. Третьяков; — М.: Издательский центр «Академия», 2004 — 240 с.

13. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3.: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А. А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов]. — М.: Издательский центр «Академия», 2007 — 352 с.

14. Оковитый В.В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий // Наука и техника. 2015. №5. С. 27–32.

15. Dominika Madej, Katarzyna Siero'n, Andrzej Kruk. Synthesis and performance of aluminous cements containing zirconium and strontium as alternatives to the calcium aluminate cements designed for the production of high performance refractories // Cement and Concrete Composites 130 (2022) 104518, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104518>

16. Dominika Madej. Strontium Retention of Calcium Zirconium Aluminate Cement Paste Studied by NMR, XRD and SEM-EDS // Materials 2020, 13 (10), 2366; <https://doi.org/10.3390/ma13102366>

17. Dominika Madej, Andrzej Kruk. Monitoring hydration of Sr-doped calcium zirconium aluminate (Ca,Sr)7ZrAl6O18 cement via electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and supported techniques // Construction and Building Materials 206 (2019) 307–320, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.073>

akademii nauk. Tom 3. – Ekaterinburg: Ural'skoe otделение RAN, 2016. – S. 150. – EDN XXTGWL.

11. Zhigachev A.O., Golovin Yu.I., Umrihin A.V. i dr. Keramicheskie materialy na osnove dioksida cirkoniya. M.: Tehnosfera, 2018. 358 s.

12. Neorganicheskaya himiya: V 3 t. / Pod red. Yu. D. Tret'yakova. T. 1: Fiziko-himicheskie osnovy neorganicheskoy himii: Uchebnik dlya stud. vyssh. ucheb. zavedeniy / M.E. Tamm, Yu. D. Tret'yakov; — M.: Izdatel'skiy centr «Akademiya», 2004 — 240 s.

13. Neorganicheskaya himiya: v 3 t. / pod red. Yu. D. Tret'yakova. T. 3.: Himiya perehodnyh elementov. Kn. 1: uchebnik dlya stud. vyssh. ucheb. zavedeniy / [A. A. Drozdov, V.P. Zloma-nov, G. N. Mazo, F. M. Spiridonov]. — M.: Izdatel'skiy centr «Akademiya», 2007 — 352 s.

14. Okovityy V.V. Vybora oksidov dlya stabilizatsii diok-sida cirkoniya pri poluchenii teplozaschitnyh pokrytiy // Nauka i tehnika. 2015. №5. S. 27–32.

15. Dominika Madej, Katarzyna Siero'n, Andrzej Kruk. Syn-thesis and performance of aluminous cements containing zir-conium and strontium as alternatives to the calcium alu-minate cements designed for the production of high perfor-mance refrac-tories // Cement and Concrete Composites 130 (2022) 104518, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104518>

16. Dominika Madej. Strontium Retention of Calcium Zirco-nium Aluminate Cement Paste Studied by NMR, XRD and SEM-EDS // Materials 2020, 13 (10), 2366; <https://doi.org/10.3390/ma13102366>

17. Dominika Madej, Andrzej Kruk. Monitoring hydration of Sr-doped calcium zirconium aluminate (Ca,Sr)7ZrAl6O18 cement via electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and sup-ported techniques // Construction and Building Ma-terials 206 (2019) 307–320, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.073>

Работа выполнена в НИУ МГСУ в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030».
Проект 3.1 «Научный прорыв в строительной отрасли – новые технологии, новые материалы, новые методы».

The work was carried out at NIU MSCU within the framework of the University Development Program “PRIORITY 2030”.
Project 3.1 “Scientific breakthrough in the construction industry - new technologies, new materials, new methods”

Кривобородова Светлана Юрьевна – преподаватель и аспирант кафедры строительного материаловедения ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»,
 E-mail: skrivoborodova@rambler.ru (автор для связи)

Коришонов Андрей Владимирович – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры строительного материаловедения, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»,
 E-mail: korshunovav@mgsu.ru

Вклад авторов: Кривобородова С.Ю. – обработка материала, написание статьи, Коришонов А.В. – идея, научное руководство, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Krivoborodova Svetlana Yuryevna – teacher and postgraduate student of the Department of Construction Materials Science of the National Research Moscow State University of Civil Engineering,
 E-mail: skrivoborodova@rambler.ru

Korshunov Andrey Vladimirovich – Doctor of Chemical Sciences, Professor; Professor of the Department of Construction Materials Science of the National Research Moscow State University of Civil Engineering, E-mail: korshunovav@mgsu.ru

Contribution of the author: Krivoborodova S.Yu. – processing of material, writing of the article, Korshunov A.V. – idea, scientific supervision, writing of the article.

The authors declare that there is no conflict of interest.