electrodeposition // Journal of Electroanalytical Chemistry. – Dordrecnt: Elsevier, 2005. – № 580. – P. 238 – 244.

УДК 666.946

А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук,
Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, ***В.Ю. ГОФМАН***, студент,
О.А. ГАМОВА, НТУ «ХПИ»

ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ $BaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$

У статті наведено результати дослідження основних фізико-механічних та технічних властивостей цементів, отриманих на основі алюмінатів та хромітів барію. Представлено та проаналізовано результати фізико-хімічного аналізу отриманих цементів. Досліджено продукти гідратації отриманих цементів.

The results of studies of basic physical, mechanical and technical cements properties based on the barium aluminate and barium chromite are presented in this article. The results of physical-chemical analysis of cement were submitted and analysed. Hydration products of the derived cements were researched.

В настоящее время разработка новых составов вяжущих материалов специального назначения, обладающих комплексом заданных ценных эксплуатационных характеристик: повышенной прочностью, жаростойкостью, устойчивостью к воздействию агрессивных факторов – коррозионной среды, ионизирующих излучений, давлений и др. [1 – 3], является актуальной проблемой, поскольку способствует расширению областей применения бетонов, торкрет-масс, сухих смесей, полученных на основе таких материалов.

Ранее проведенными исследованиями изучено субсолидусное строение трехкомпонентной системы $BaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$, в которой определена область, перспективная с точки зрения получения специальных вяжущих материалов полифункционального назначения и установлена принципиальная возможность получения алюмобариевых хромсодержащих цементов на основе ее композиций [4 – 6]. Поэтому представляет интерес разработка составов алюмобариевых хромсодержащих цементов на основе композиций системы $BaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ и исследование их физико-механических и технических свойств.

В состав выбранной оптимальной область системы $BaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ входят элементарные треугольники $BaAl_2O_4 – BaCr_2O_4 – Ba_3Al_2O_6$ и $BaCr_2O_4 – Ba_3Al_2O_6 – Ba_3Cr_2O_6$, содержащие соединения, обладающие высокой гидравлической активностью, огнеупорностью, устойчивостью к воздействию ионизирующих излучений, коррозионной среды, давлений.

Для синтеза алюмобариевых хромсодержащих цементов были выбраны составы, находящиеся на коннодах $BaAl_2O_4 – BaCr_2O_4$, $BaCr_2O_4 – Ba_3Al_2O_6$, $Ba_3Al_2O_6 – Ba_3Cr_2O_6$, а также внутри треугольников $BaAl_2O_4 – BaCr_2O_4 – Ba_3Al_2O_6$ и $BaCr_2O_4 – Ba_3Al_2O_6 – Ba_3Cr_2O_6$. Химический и фазовый состав исходных сырьевых смесей представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический и фазовый состав алюмобариевых хромсодержащих цементов

№ п/п	Химический состав, масс. %			Фазовый состав, масс. %			
	BaO	Al_2O_3	Cr_2O_3	$BaAl_2O_4$	$BaCr_2O_4$	$Ba_3Cr_2O_6$	$Ba_3Al_2O_6$
1	52,68	9,98	37,34	25	75	-	-
2	55,14	19,97	24,89	50	50	-	-
3	57,6	29,95	12,45	75	25	-	-
4	64,06	19,36	16,58	33,3	33,3	-	33,3
5	58,12	4,54	37,34	-	75	-	25
6	66,03	9,08	24,89	-	50	-	50
7	73,94	13,61	12,45	-	25	-	75
8	69,09	6,06	24,85	-	33,3	33,3	33,3
9	76,83	4,54	18,63	-	-	75	25
10	78,5	9,08	12,42	-	-	50	50
11	80,18	13,61	6,21	-	-	25	75

В лабораторных условиях были синтезированы цементы на основе хромитов и алюминатов бария. В качестве исходных сырьевых материалов были использованы углекислый барий технический, глинозем марки Г – 00, а также оксид хрома (III) марки ЧДА.

Обжиг брикетов осуществлялся в криптоловой печи при температуре 1300 – 1320 °С в зависимости от фазового состава материала с изотермической выдержкой при максимальной температуре синтеза 3 часа. Полнота синтеза соединений контролировалась рентгенофазовым методом анализа. Данные рентгенофазового анализа представлены на рис. 1 – 3.

По результатам рентгенографического анализа установлено, что основными фазами в синтезированных спеках являются:

в сечении $BaAl_2O_4$ – $BaCr_2O_4$: $BaCr_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,621; 3,55; 3,353; 3,266; 3,146; 2,769; 2,15; 1,704м), $Ba_3Al_2O_6$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 4,12; 3,169; 2,911; 2,377; 2,059; 1,842; 1,681 м), $BaAl_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,146; 2,605; 2,258; 2,012; 1,789 м);

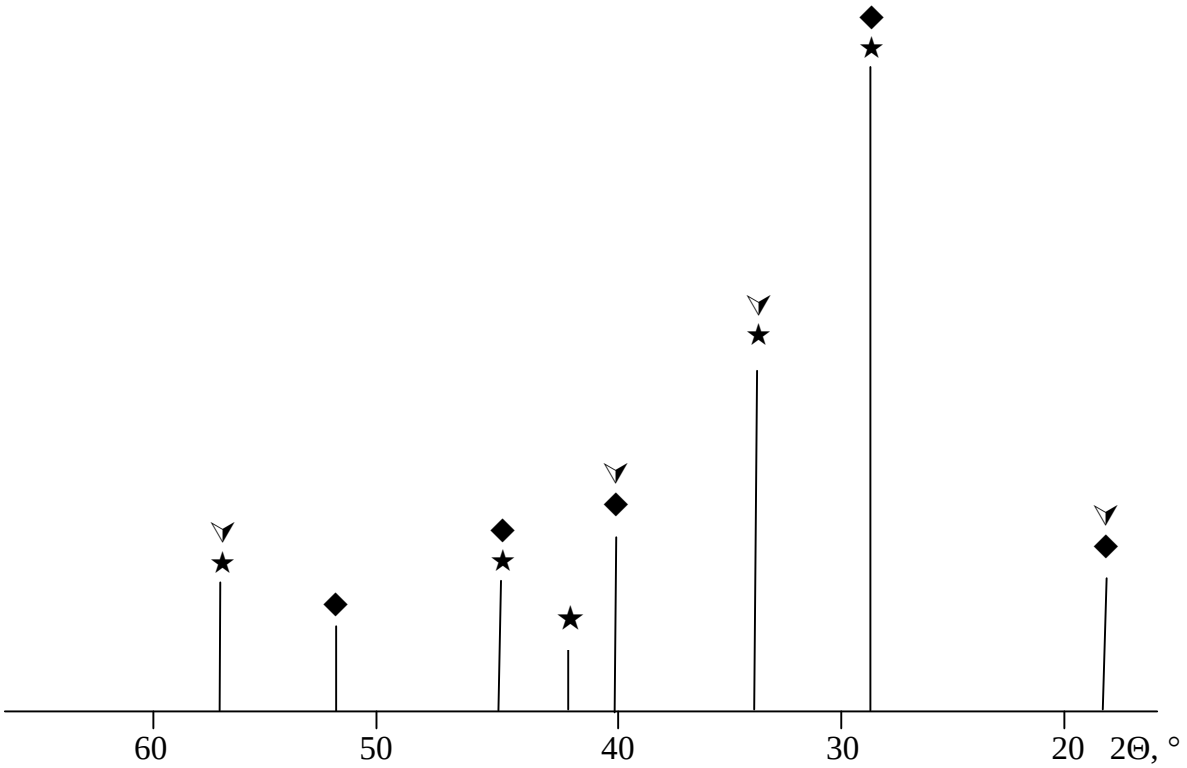

Рис. 1. Штрих – рентгенограмма спека в сечении $BaAl_2O_4$ – $BaCr_2O_4$:
◆ – $BaCr_2O_4$, ★ – $Ba_3Al_2O_6$, ➘ – $BaAl_2O_4$

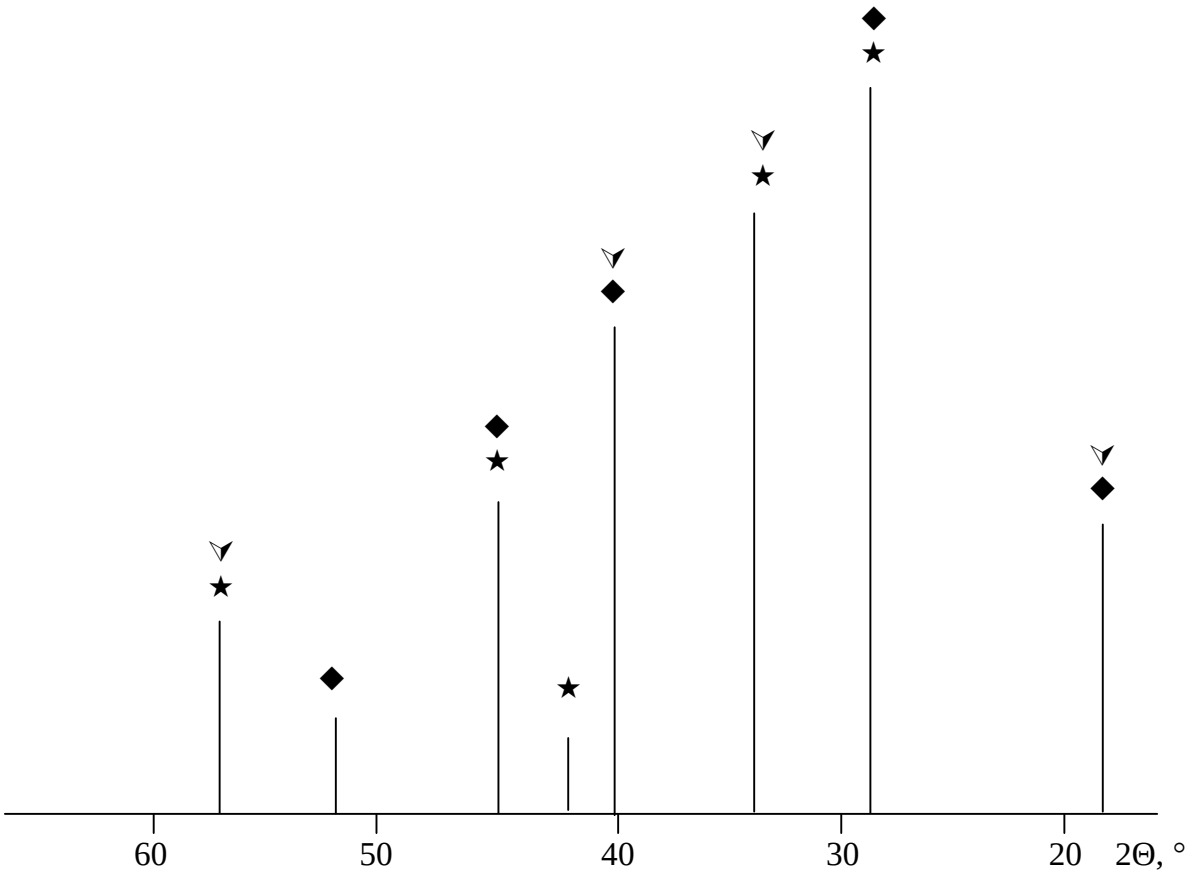

Рис. 2. Штрих – рентгенограмма спека в сечении $Ba_3Al_2O_6$ – $BaCr_2O_4$:
◆ – $BaCr_2O_4$, ★ – $Ba_3Al_2O_6$, ➘ – $BaAl_2O_4$

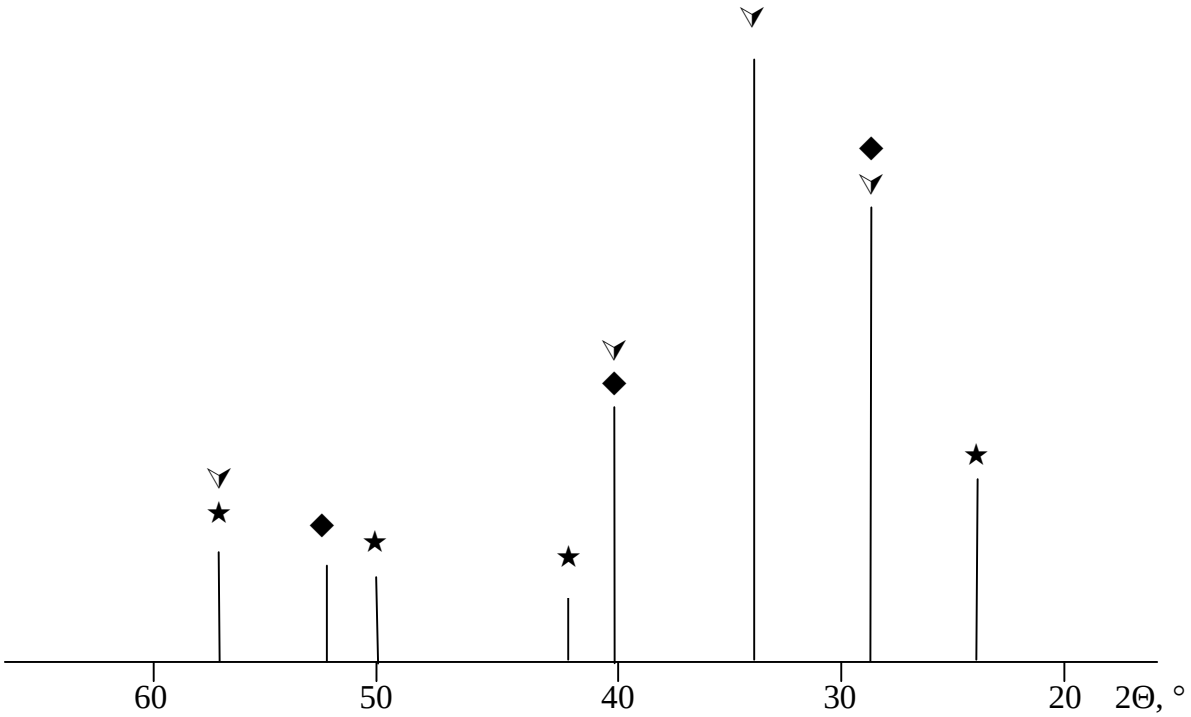

Рис. 3. Штрих – рентгенограмма спека в сечении $Ba_3Al_2O_6$ – $Ba_3Cr_2O_6$:
◆ – $BaCr_2O_4$, ★ – $Ba_3Al_2O_6$, ➘ – $Ba_3Cr_2O_6$

в сечении $BaCr_2O_4$ – $Ba_3Al_2O_6$: $BaCr_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,621; 3,55; 3,353; 3,266; 3,146; 2,769; 2,15; 1,704м), $Ba_3Al_2O_6$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 4,12; 3,169; 2,911; 2,377; 2,059; 1,842; 1,681 м), $BaAl_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,146; 2,605; 2,258; 2,012; 1,789 м);

в сечении $Ba_3Al_2O_6$ – $Ba_3Cr_2O_6$: $BaCr_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,621; 3,55; 3,353; 3,266; 3,146; 2,769; 2,15; 1,704м), $Ba_3Al_2O_6$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 4,12; 3,169; 2,911; 2,377; 2,059; 1,842; 1,681 м), $Ba_3Cr_2O_6$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,2; 9,03; 2,348; 2,13; 1,95; 1,73 м).

Таким образом, все композиции, полученные на основе алюминатов и хромитов бария попадают внутрь треугольников выбранной оптимальной области, что свидетельствует о точности дозировки исходных компонентов невысокой степени асимметрии выбранных элементарных полиэдров.

Исследованная в работе [4] вероятность проявления гидравлических свойств хромитами бария показывает, что бинарные соединения системы BaO – Cr_2O_3 характеризуются высокими значениями относительной электроотрицательности. При этом, учитывая классификацию, предложенную в работе [7], соединение $Ba_3Cr_2O_6$ должно твердеть в нормальных условиях, а автоклавная обработка для него неэффективна. Для соединения $BaCr_2O_4$ значе-

ние электроотрицательности превышает граничное значение (0,83), поэтому данная фаза не должна проявлять вяжущих свойств.

Физико-механические испытания образцов полученных алюмобариевых хромсодержащих цементов проводились с использованием методики малых образцов М.И. Стрелкова [8], коэффициент массового поглощения μ рассчитывался по формуле, приведенной в работе [9], коэффициент сульфатостойкости (КС) определялся по методу В.В. Кинда, описанному в работе [8]. Результаты испытаний физико-механических и технических свойств полученных составов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства кальцийбарийсиликатных цементов

№ п/п	В/Ц	Сроки схватывания, час-мин		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, суток				Температура плавления, °С	μ, $см^2/г$	КС
		начало	конец	1	3	7	28			
1	0,2	2-05	3-20	8,2	28,5	26,3	24,4	1730	240,6	0,9
2	0,18	1-55	3-10	28,5	30,1	33,3	43,5	1600	229,4	1
3	0,22	1-44	2-50	12,2	24,4	26,3	28,5	1410	217,9	0,9
4	0,19	0-15	0-50	17,8	20,3	22,5	25,8	1380	240,5	1
5	0,18	0-20	1-05	19,9	22,1	23,5	31,6	1410	256,7	1
6	0,2	0-12	0-40	20,4	23,3	25,8	31,4	1580	261,1	1
7	0,2	0-08	0-25	22,7	29,8	31,6	38,4	1700	265,5	1
8	0,2	0-15	0-50	23,5	24,6	35,8	39,9	1410	267,3	1
9	0,18	0-25	1-10	30,6	37,8	47,1	50,3	1340	283,2	1,1
10	0,19	0-10	0-45	25,5	31,6	38,4	49,9	1540	278,8	1
11	0,2	0-09	0-30	24,6	25,8	37,8	41,9	1550	274,4	1

Как видно из приведенных результатов, полученные цементы являются высокопрочными – до 5 МПа, быстросхватывающимися – начало схватывания от 8 мин. до 2 час. 5 мин., конец – от 25 мин. до 3 час. 20 мин.; быстротвердеющими – прочность при сжатии через 1 сутки твердения до 30 МПа; вяжущими воздушного твердения с водоцементным отношением 0,18 – 0,22; обладающими высоким коэффициентом массового поглощения μ до 283 $см^2/г$ и коэффициентом сульфатостойкости до 1,1. Наиболее перспективным, на наш взгляд,с точки зрения повышенной прочности, высокого коэффициента массового поглощения γ – излучения и повышенного коэффициента сульфатостойкости, и на наш взгляд, является состав № 9, имеющий сле-

дующий фазовый состав: 75 масс. % $Ba_3Cr_2O_6$ и 25 масс. % $Ba_3Al_2O_6$. Этот цемент характеризуется высокой прочностью – 50,3 МПа к 28 суткам твердения, высоким коэффициентом массового поглощения μ = 283 $см^2/г$, быстрыми сроками схватывания (начало 25 мин., конец – 1 час. 10 мин), коэффициентом сульфатостойкости 1,1.

Таким образом, полученный цемент может быть использован для разработки новых составов жаростойких защитных и коррозионностойких конструкционных материалов.

По данным исследования огнеупорности разработанных составов установлено, что алюмобариевый хромсодержащий цемент можно использовать в тепловых агрегатах с температурой службы до 1400 °С. Для этих целей наиболее перспективными являются составы № 1 и № 7, имеющие температуры плавления 1730 °С и 1700 °С соответственно и содержащие максимальное количество алюминатов бария.

Процессы гидратации и продукты твердения разработанных алюмобариевых хромсодержащих цементов исследовались с привлечением рентгенофазового и дифференциально-термического методов анализа.

Исследования с привлечением рентгенофазового анализа показывают, что основными кристаллическими фазами гидратированного алюмобариевого хромсодержащего цемента состава № 1 (рис. 4) являются $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 5,39; 3,16; 2,25 м), $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,7; 2,5; 2,05;1,71 м), $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 4,82; 2,37 м) и гидравлически неактивный $BaCr_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,51; 3,15; 2,84 м).

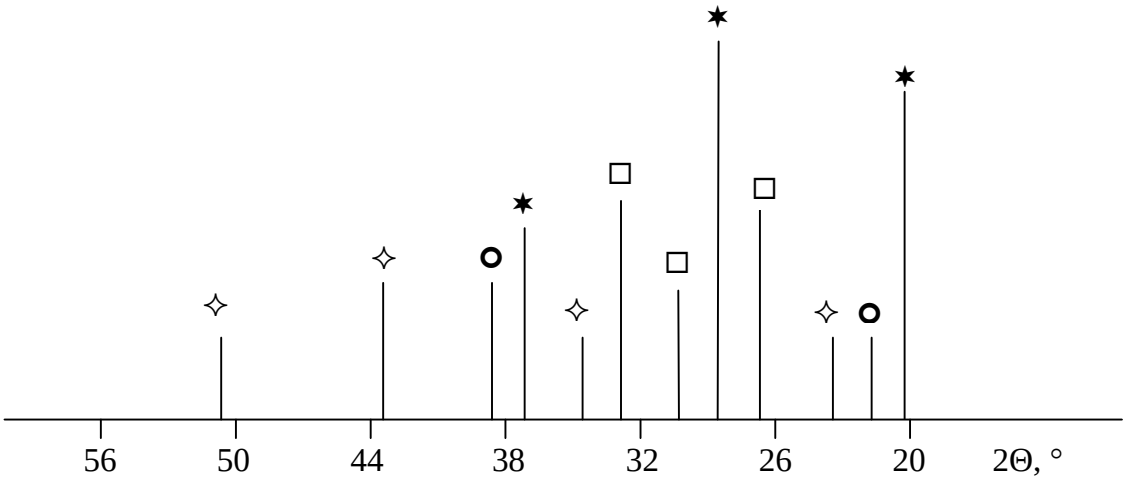

Рис. 4. Штрих-рентгенограмма гидратированного цемента состава № 1

✶ – BAH_6; ✧ – BAH_7; O – $Al(OH)_3$; □ – $BaCr_2O_4$

Механическая прочность полученного материала объясняется тем, что при затворении такого цемента водой в раствор переходят ионы бария и алюминат бария. На поверхности инертного $BaCr_2O_4$ в активных центрах кристаллизации (дефектах кристаллической решетки) адсорбируются ионы бария и $Al_2O_4^{2-}$, притягивающие дипольные молекулы воды. В результате гидратации образуются гидроалюминаты бария, гидроксид бария и гидрат глинозема. В то же время на поверхности зерен $BaCr_2O_4$ происходит некоторое выщелачивание с переходом в раствор ионов Ba^{2+} с последующим образованием гидроксида бария. Оставшийся на поверхности $BaCr_2O_4$ свободный Cr_2O_3 топохимически взаимодействует с водой с образованием гидроксида хрома в коллоидной форме. Со временем гелеобразные продукты гидратации переходят в кристаллическое состояние, происходит также процесс кристаллизационного старения аморфных гидроксидов алюминия и хрома. Таким образом, гидравлически активная фаза полученного материала $BaAl_2O_4$ прочно связана с зернами непрореагировавшего $BaCr_2O_4$ благодаря действию когезионных и адгезионных сил, что обуславливает прочность затвердевшего цементного камня [10].

Рентгенографическая картина для алюмобариевого хромсодержащего цемента состава № 7 аналогичны составу № 1. Увеличивается интенсивность рентгенографических пиков, соответствующих гидроалюминатам бария.

Основными кристаллическими фазами гидратированного алюмобариевого хромсодержащего цемента состава № 9 (рис. 5) являются $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 5,39; 3,16; 2,25 м), $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 4,82; 2,37 м), $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 6,00; 4,62; 2,78 м), $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 4,79; 4,10; 3,24; 2,168; 1,663 м).

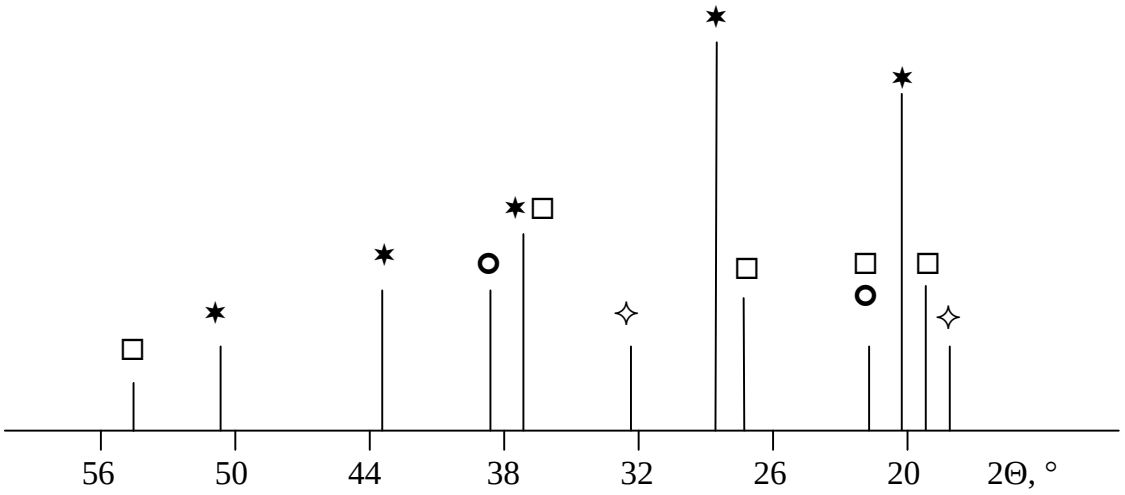

Рис. 5. Штрих-рентгенограмма гидратированного цемента состава № 9

✶ – BAH_6; ✧ – $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$; O – $Al(OH)_3$; □ – $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$

На термограмме гидратированного алюмобариевого хромсодержащего цемента (рис. 6) отмечен глубокий эндотермический эффект.

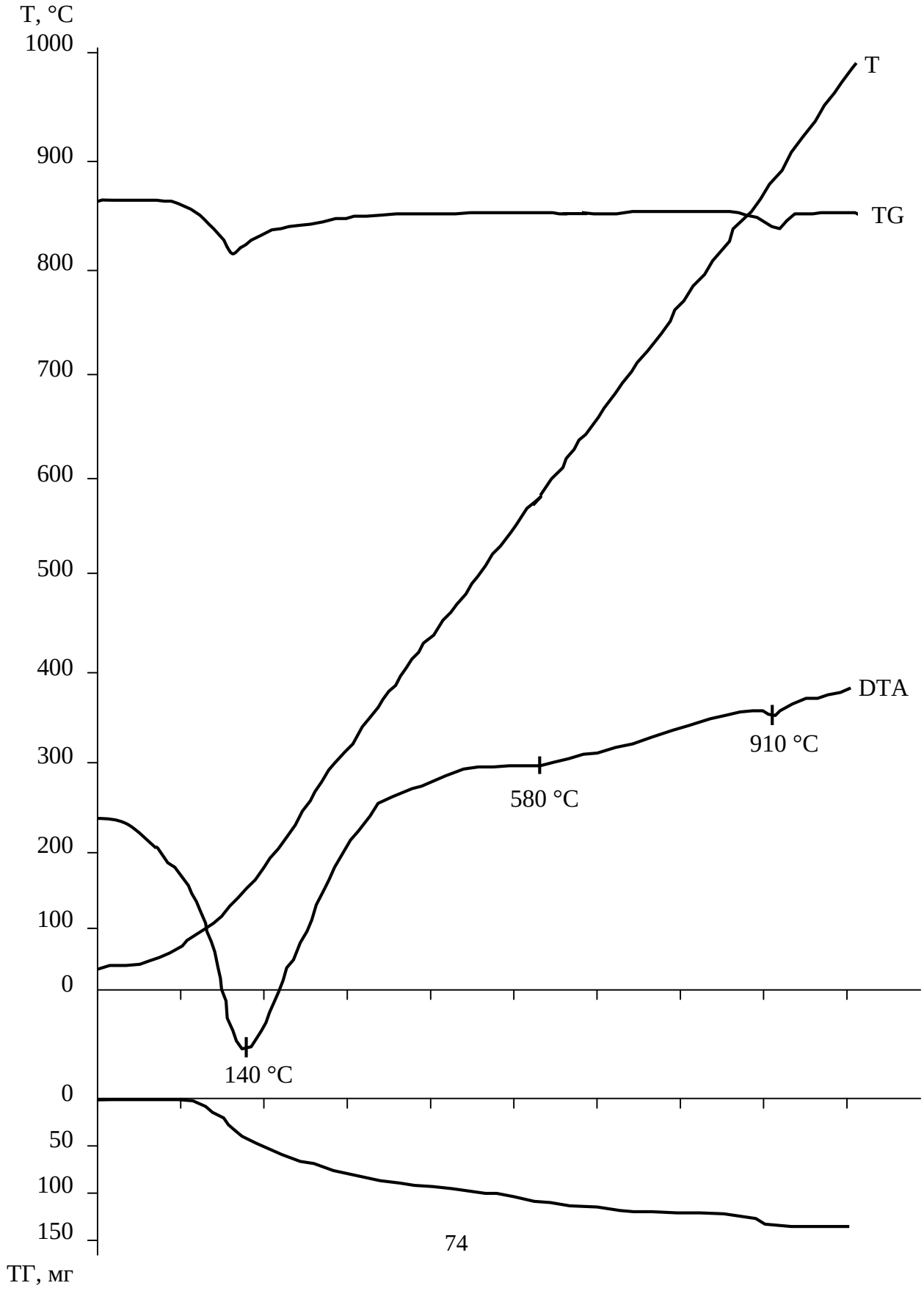

Рис. 6. Дифференциально-термический анализ гидратированного алюмобариевого хромсодержащего цемента

Гидроалюминатов бария $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$ и $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$ и переходу их в $BaAl_2O_4 \cdot H_2O$; эндотермический эффект при температуре 580 °С характеризует процесс дегидратации $Al(OH)_3$. Наблюдаемый эндотермический эффект при температуре 910 °С относится, по нашему мнению, к полиморфному превращению вторичного $BaCO_3$, образовавшегося при карбонизации $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Таким образом, установлено, что состав гидратированного алюмобариевого хромсодержащего цемента по данным физико-химического анализа представляет сложный конгломерат гидратных новообразований гидроалюминатов бария, а также гидроксидов бария, алюминия и хрома как в коллоидном, так и в кристаллическом состоянии, обуславливающих прочность затвердевшего цементного камня.

В результате проведенных исследований установлена принципиальная возможность получения на основе соединений трехкомпонентной системы $BaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ жаростойких быстросхватывающихся, быстротвердеющих высокопрочных цементов специального назначения, что позволит использовать их в различных отраслях современной промышленности.

Список литературы: 1. *Шабанова Г.Н.* Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с. **2.** *Романовский А.Г.* Жаростойкие бетоны на основе алюмохромитшпинельных цементов // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”. – 2003. – № 103. – С. 76 – 80. **3.** *Мельник М.Т., Илюха Н.Г., Шаповалова Н.Н.* Огнеупорные цементы. – К.: Вища школа, 1984. – 121 с. **4.** *Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Быканов С.Н.* Вяжущие материалы специального назначения на основе алюминатов и хромитов бария // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». – Харьков: Каравелла, 2006. – № 106. – С. 83 – 88. **5.** *Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И., Роженко А.Ю., Ивашенко М.Ю.* Термодинамическая база данных соединений типа $RO \cdot Cr_2O_3$ (R – Mg, Ca, Sr, Ba) // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». – Харьков: Каравелла, 2007. – № 107. – 147 – 155. **6.** *Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Гофман В.Ю.* К вопросу о субсолидусном строении системы $BaO\text{-}Al_2O_3\text{-}Cr_2O_3$ // Тезисы докладов Междунар. научн-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». – Харьков: 23 – 24 апреля 2008 г. – Харьков: Каравелла, 2008. – С. 45 – 46. **7.** *Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. – 195 с. **8.** *Бутт Ю.М., Тимашев В.В.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 503 с. **9.** *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.: Физматиздат, 1961. – 604 с. **10.** *Хессе Фолькер.* Получение и исследова-