

А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук,
Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук,
В.В. ТАРАНЕНКОВА, канд. техн. наук, *В.В. ДЕЙНЕКА*,
Е.М. ПРОСКУРНЯ, канд. техн. наук,
И.В. ГУРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

К ВОПРОСУ О ПРОЯВЛЕНИИ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ CaO – BaO – SiO₂

У статті наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень імовірності прояву потрійними сполуками системи CaO - BaO - SiO₂ в'язучих властивостей. Встановлено, що отримані експериментальні результати з достатньою достовірністю корелюються з даними теоретичних розрахунків.

The results of theoretical and experimental researches of display probability of binder properties of ternary compounds of the CaO - BaO - SiO₂ system are given. It is set that obtaining experimental results with sufficient authenticity of correlations with information of theoretical calculations.

Трехкомпонентная система CaO – BaO – SiO₂ давно уже вызывает интерес специалистов различных областей технологии тугоплавких неметаллических материалов. Особое значение она имеет для технологии вяжущих материалов, поскольку цементы, полученные на основе ее соединений будут обладать специальными свойствами: повышенным удельным весом, стойкостью к воздействию жесткого радиационного излучения, стойкостью к агрессивному воздействию сульфатной коррозии и морской воды.

В сечении CaSiO₃ – BaSiO₃ существует тройное соединение BaCa₂Si₃O₉, гексагональной сингонии, кристаллизующееся в виде волокон. Плавится при температуре 1320 ± 4 °С с разложением на α-CaSiO₃ и жидкость [1]. Авторами работы [2] установлено, что соединение BaCa₂Si₃O₉ относится к триклинной сингонии. В работе [3] указывается, что кристаллическое строение BaCa₂Si₃O₉ соответствует природному минералу уолстромиту и представлено островной структурой с кольцевыми группами Si₃O₉⁶⁻. Такое же пространственное строение имеют и метасиликаты кальция и бария. Таким образом, можно предположить, что тройное соединение BaCa₂Si₃O₉ должно обладать слабыми вяжущими свойствами и медленно твердеть в условиях автоклавной обработки.

Многими исследователями было изучено бинарное сечение $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$, в котором установлено наличие трехкомпонентного соединения состава $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ с огнеупорностью выше 1770°C . Авторы [4] также подтвердили существование поликомпонентного ортосиликата $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, который кристаллизуется в глазеритовом структурном типе и установили, что температура его плавления составляет $1940 \pm 30^\circ\text{C}$. В работе [5] указывается, что эта фаза обладает хорошими вяжущими свойствами. Клинкер, полученный на основе трехкомпонентного соединения отличается высокой гидравлической активностью и повышенной прочностью [6]. Наличие таких свойств можно объяснить кристаллическим строением соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ (островная структура с ортогруппами SiO_4^{4-} [3]), которая аналогична кристаллическому строению ортосиликатов кальция и бария.

Таким образом, в трехкомпонентной системе $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ существуют два стабильных трехкомпонентных соединения состава $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ и $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$. Поэтому представляет интерес исследование этих соединений, а также изучение вероятности проявления вяжущих свойств и условий твердения.

Известно, что формирование цементного камня определяется как химической природой исходного минерала, так и условиями реализации взаимодействия этого минерала с водой. Внешние условия сказываются, прежде всего, на интенсивности взаимодействия этого минерала с водой. Если в определенных условиях композиция минерал – вода ведет себя инертно, то исходный минерал не обладает гидравлической активностью, если происходит активное взаимодействие минерала с водой с образованием какой-либо гидратной фазы, способной затвердевать в прочное камневидное тело, то минерал обладает вяжущими свойствами.

Из указанного следует, что для выявления вяжущих свойств необходимо произвести оценку реакционной способности соединения по отношению к воде. Поскольку реакции взаимодействия силикатов бария и их аналогов с водой относятся к реакциям кислотно-основного взаимодействия, то скорость их будет определяться степенью различия кислотно-основных свойств исходных реагентов и воды.

Учитывая, что силикаты и их аналоги отличаются малой растворимостью и неспособны изменить рН-растворимость, С.С. Бацановым [7] было предложено использовать для оценки кислотно-основных свойств силикатов значения электроотрицательности кислородсодержащих соединений, расчи-

тываемой как среднее геометрическое электроотрицательностей элементов, слагающих соединение. Сопоставление значений относительных электроотрицательностей ($\text{ЭО}_{\text{от}}$) соединений, полученных делением $\text{ЭО}_{\text{соединений}}$ на $\text{Э}_{\text{воды}}$, с наличием вяжущих свойств и условиями их проявления позволили констатировать следующее: вяжущие свойства проявляются лишь у тех соединений, значения $\text{ЭО}_{\text{от}}$ которых находятся в некотором определенном интервале.

Н.Ф. Федоровым [8] установлено, что соединения, отличающиеся малыми значениями $\text{ЭО}_{\text{от}}$ ($\leq 0,68$) не образуют цементного камня из-за слишком интенсивного взаимодействия с водой, а соединения, имеющие $\text{ЭО}_{\text{от}} \geq 0,83$ – из-за малой реакционной способности к воде. Сопоставление значений ЭО соединений и условий проявления вяжущих свойств выявило наличие четко выраженной тенденции: соединения, характеризующиеся высокими значениями $\text{ЭО}_{\text{от}}$, проявляют вяжущие свойства только при автоклавной обработке, ускоряющей процессы твердения, а для соединений, имеющих $\text{ЭО}_{\text{от}}$ меньше 0,75 автоклавная обработка является неэффективной, то есть твердение минералов происходит при нормальных условиях.

Таким образом, предложенная методика [8] позволяет не только качественно оценить наличие вяжущих свойств, но и подобрать более благоприятные условия их твердения.

В качестве исходных данных для оценки гидравлической активности исследуемых тройных соединений изучаемой системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ были использованы значения, приведенные в работе [8].

Расчет электроотрицательности тройных соединений осуществлялся как среднее геометрическое из электроотрицательности элементов, слагающих соединение:

для соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$:

$$\text{ЭО} = \sqrt[28]{1,02^5 \cdot 1,22^3 \cdot 2,62^4 \cdot 5,21^{16}} = 3,0211$$

для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$:

$$\text{ЭО} = \sqrt[15]{1,02 \cdot 1,22^2 \cdot 2,62^3 \cdot 5,21^9} = 3,3562$$

для воды H_2O :

$$\text{ЭО} = \sqrt[3]{3,55^2 \cdot 5,21} = 4,0343$$

Относительная электроотрицательность, характеризующая вяжущие свойства соединений равна:

для соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$:

$$\text{ЭО}_{\text{отн}} = 3,0211/4,0343 = 0,7488;$$

для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$:

$$\text{ЭО}_{\text{отн}} = 3,3562/4,0343 = 0,8319.$$

Анализ полученных результатов показывает, что тройные соединения системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ характеризуются высокими значениями относительной электроотрицательности. При этом, учитывая классификацию С.С. Бацанова соединение $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ должно твердеть в нормальных условиях и автоклавная обработка для него неэффективна. Для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ значение электроотрицательности является граничным (0,83), поэтому данная фаза может проявлять слабые вяжущие свойства только в гидротермальных условиях, ускоряющих процессы твердения.

Полученные данные согласуются с кристаллохимическим строением трехкомпонентных соединений. Как известно, вяжущими свойствами обладают лишь те соединения, в структуре которых присутствуют нерегулированные изолированные кремнекислородные тетраэдры [8]. Соединение $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ состоит из разобщенные кремнекислородных тетраэдров, связь между которыми осуществляется посредством ионов кальция. Поскольку ассоциация тетраэдров в этом соединении невысока, то оно должно обладать ярко выраженными вяжущими свойствами. Фаза $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, напротив, состоит из бесконечной цепочки кремнекислородных тетраэдров с очень прочной силоксановой связью и высокой степенью полимеризации [8]. Поэтому вероятность проявления этим соединением вяжущих свойств мала, как и было доказано с помощью расчетов.

Для практической проверки проведенных теоретических расчетов нами были синтезированы тройные соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ и $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. В качестве исходных сырьевых материалов исследуемых тройных соединений были использованы углекислые кальций и барий марки «ХЧ» и кислота кремниевая безводная марки «ЧДА». Исходные сырьевые материалы были взяты в строго заданном стехиометрическом соотношении. Температура синтеза для соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ составила 1450 °С, выдержка при максимальной

температуре составила 3 часа; соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ было получено кристаллизацией из расплава при температуре 1300 °С. Полнота протекания реакций синтеза контролировалась химическим и рентгенофазовым методами анализа.

Штрих-рентгенограммы полученных тройных соединений системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ представлены на рисунке.

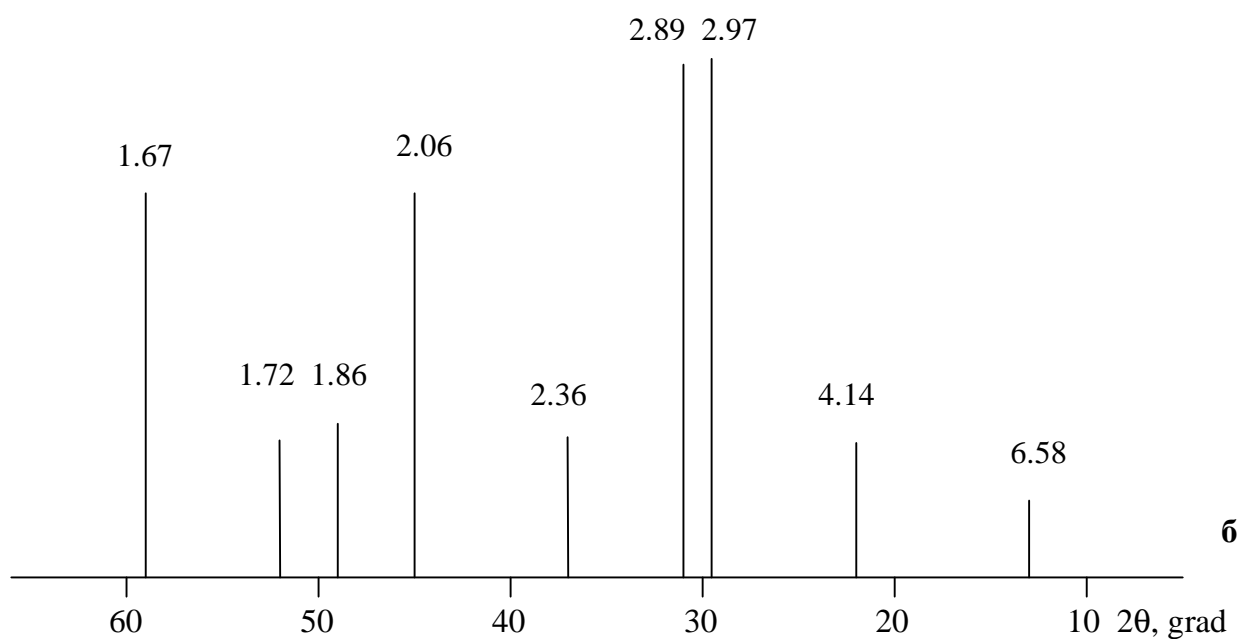
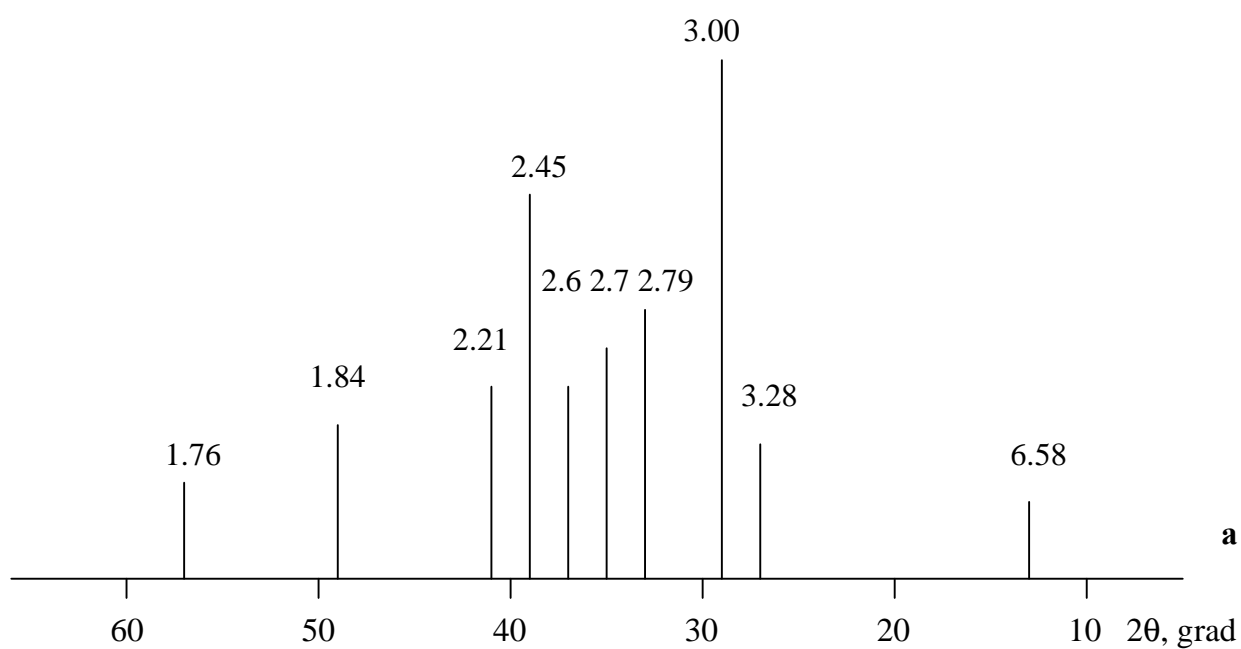


Рисунок – Штрих-рентгенограммы тройных соединений системы

$\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$:

а – $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$; **б** – $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$

Для определения физико-механических свойств синтезированных соединений были изготовлены образцы в соответствии с малой методикой М.И.Стрелкова [9], которые подвергались различным режимам твердения: в воздушно-влажных условиях, пропариванию ($t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 12$ час.) и автоклавной обработке ($P = 8$ атм., $t = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 8$ час.). Результаты физико-механических испытаний синтезированных тройных соединений представлены в таблице.

Таблица

Физико-механические свойства трехкомпонентных соединений системы
CaO – BaO – SiO₂

Соединение	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа					μ , см ² /г
		Воздушно-влажные условия, в возрасте			Пропаривание	Автоклавирование	
		3 сут	7 сут	28 сут			
Ba ₅ Ca ₃ Si ₄ O ₁₆	0,22	12	18	23	23	23	235,9
BaCa ₂ Si ₃ O ₉	0,33	–	2	2	5	5	157,1

Анализ полученных результатов показывает, что для соединения Ba₅Ca₃Si₄O₁₆ дополнительная гидротермальная обработка является неэффективной и не приводит к увеличению прочности. Это объясняется тем, что в гидротермальных условиях, так же как и к 28 суткам твердения в нормальных условиях образуются хорошо закристаллизованные продукты твердения. Дальнейшее автоклавирование может привести к укрупнению кристаллогидратных новообразований и возникновению внутренних напряжений, что приводит к значительному снижению прочности и даже разрушению цементного камня. Соединение BaCa₂Si₃O₉ проявляет слабые вяжущие свойства, прочность при автоклавной обработке увеличивается. Видимо, при этом происходит перекристаллизация продуктов гидратации этого соединения и упрочнение его кристаллического каркаса. Таким образом, полученные экспериментальные данные полностью согласуются с результатами теоретических расчетов.

Список литературы: 1. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с. 2. Glasser F.P. Crystallographic study of Ca₂BaSi₃O₉ / F.P. Glasser, L.S. Dent-Glasser // *Z. Kristallogr.* – 1961. – Bd. 116, Н 3 – 6. – S. 263 – 265. 3. Гребенищikov Р.Г. Сравнительная кристаллооптическая систематика и морфотропные превращения силикатов и их аналогов (германатов и фторбериллатов) / Р.Г. Гребенищikov // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1968. – Т. 13, № 2. – С. 160 – 164. 4. Гребенищikov Р.Г. Новый германат 5BaO·3CaO·4GeO₂ и его отношение к си-

ликатному и фторбериллатному аналогам / *Р.Г. Гребеничиков, В.И. Шитова* // Изв. АН СССР: Неорганические материалы. – 1970. – Т. VI, № 1. – С. 175 – 177. **5.** *Radovan P.* Hydration and development of T and X phase pastes ($T = Ca_{0,69}Ba_{1,31}SiO_4$; $X = Ca_{1,52}Ba_{0,48}SiO_4$) / *P. Radovan, B. Matkovic* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – V. 73, № 4. – P. 1034 – 1039. **6.** А.с. 40211 НРБ, МКИ⁴ С 04 В 7/48. Бариево-кальциев клинкер / *В.В. Вьялков, Л.И. Христкаева, Л.С. Гугова* (НРБ). – № 70849; заявл. 26.06.85; опубл. 28.11.86, Бюл. 11. **7.** *Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь / *Бацанов С.С.* – Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1962. – 196 с. **8.** *Федоров Н.Ф.* Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ / *Федоров Н.Ф.* – Л.-М.: 1977. – 80 с. **9.** *Бутт Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / *Ю.М. Бутт, В.В. Тумашев* – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

Поступила в редколлегию 23.04.09

УДК 681.2:66 – 911.69

А.Н. ДУБОВЕЦ, канд. техн. наук, **Б.Г. ЛЯХ**, УИПА, Харьков,

В.И. ТОШИНСКИЙ, докт. техн. наук,

М.А. ПОДУСТОВ, докт. техн. наук,

И.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук,

И.Г. ЛЫСАЧЕНКО, канд. техн. наук,

Е.Н. ГУРЫЛЕВ, студент, НТУ «ХПИ», Харьков

СИГНАЛИЗАТОР УРОВНЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Авторами розроблена конструкція сигналізатора рівня, що має широку область практичного використання серед сипучих матеріалів, простоту конструкції і експлуатації. Особливістю конструкції пропонованого пристрою є те, що нижній кінець прапорця має кут, рівний куту природного нахилу сипучого матеріалу у ємності.

By authors the construction of signaling level, having wide region of the practical use among bulk materials, simplicity of construction and exploitations. By the feature of construction of the offered device, there is lower end of the check box bent at an angle equal to the natural angle of slope loose material in the tank.

Постановка проблемы. Разработанный сигнализатор уровня относится к измерительной технике и может быть использован в различных отраслях промышленности для сигнализации с минимальной погрешностью предель-