

В.В. ТАРАНЕНКОВА, канд. техн. наук, **Т.В. ШЕПЕЛЬ**, студент,
В.А. САВЧЕНКО, студент, НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

У статті наведено результати досліджень фазового складу продуктів гідратації трійної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ та барійвмісного портландцементу на її основі із залученням рентгенофазового та диференціально-термічного методів аналізу. Розраховано енергію активації процесів дегідратації гідросилікату барію $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (II) та дисоціації гідроксиду барію.

The results of researches of phase composition of hydration products for ternary compound $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ and barium-containing portland cement on its base by using the differential thermal and x-ray diffraction methods of analysis are given. Activation energy for processes of dehydration of barium hydrosilicate $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (II) and barium hydrate is calculated.

Обычный портландцемент не является специальным вяжущим и, как правило, используется в качестве общестроительного материала. Введение оксида бария в сырьевую смесь для получения портландцемента, по нашему мнению, может придать ему ряд ценных специальных свойств, что позволило бы значительно расширить области его использования, например, при тампонировании газовых и нефтяных скважин или возведении защитных сооружений атомной энергетики.

Главными составляющими портландцементного клинкера являются: алит – основой, которого является трехкальциевый силикат, белит – на основе дикальциевого силиката, трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит. Однако, из литературных источников известно:

1) трехкальциевый силикат в присутствии BaO разлагается с образованием твердых растворов на основе дикальциевого силиката и свободного оксида кальция [1];

2) ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 не сосуществует с ортосиликатом бария Ba_2SiO_4 и между ними находится тройное соединение состава $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ [2 – 4], поэтому все составы барийсодержащих портландцементов необходимо проектировать с учетом этого соединения;

3) в литературе отсутствуют данные о продуктах гидратации тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, и, как следствие, сведения о продуктах гидратации барийсодержащих цементов, полученных на его основе.

В предыдущих работах [5 – 7] нами был синтезирован и исследован монофазный цемент на основе тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$.

Физико-химические испытания показали, что образцы на основе гидратированного $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ характеризуются невысокой механической прочностью – не более 23 МПа после 28 суток твердения в нормальных условиях.

В отличие от $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ барийсодержащий портландцемент (БПЦ-1), полученный на его основе, характеризуется высокой механической прочностью и уже к 7 суткам твердения достигает прочности на сжатие 40 МПа, а к 28 суткам – 50 МПа [8].

Поскольку исследование процессов гидратации и фазового состава продуктов твердения цемента имеет важное значение для прогнозирования его физико-механических свойств, нами с привлечением современных методов физико-химического анализа были изучены продукты гидратации тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ и барийсодержащего портландцемента (БПЦ-1), основными клинкерными фазами которого являются $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ (до 85 масс. %), моноалюминат бария $BaAl_2O_4$ и четырехкальциевый алюмоферрит $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$.

Из литературы [9] известно, что процесс гидратации ортосиликата бария протекает следующим образом:

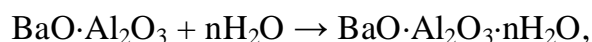


т.е. имеет место гидролиз (в отличие от гидратации силикатов кальция и стронция).

Относительно $Ba(OH)_2$ сообщается [9], что, подобно $Sr(OH)_2$, он образует несколько кристаллогидратов, а именно: $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$ и $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, причем октогидрат $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ является наиболее устойчивой формой гидроксида бария при нормальных условиях.

Авторы [10] отмечают, что гидроксид бария легко карбонизируется углекислотой на воздухе с образованием $BaCO_3$.

В работах [9, 11] отмечается, что реакция гидратации моноалюмината бария в общем протекает по схеме:



причем вода в гидроалюминатах бария имеет цеолитный характер, так как удаляется в широком интервале температур.

На основании вышеизложенного мы предположили, что основными продуктами гидратации тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, находящегося на конноде $Ca_2SiO_4 - Ba_2SiO_4$ (в области примыкающей к ортосиликату бария – 60 масс. % Ba_2SiO_4), будут гидросиликаты бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ и гидроксид бария $Ba(OH)_2$.

Кроме того, исходя из фазового состава синтезированного барийсодержащего портландцемента (БПЦ-1), в продуктах гидратации последнего могут еще присутствовать гидроалюминаты бария.

Рентгенофазовый анализ гидратированных образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $Co K\alpha$), дифференциально-термический анализ (до 1000 °С, скорость подъема температуры 13 °С/мин) – на дериватографе Q-1500D системы F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey.

На рентгенограмме гидратированного тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ после 28 суток твердения в нормальных условиях (рис. 1) наблюдается некоторое уменьшение дифракционных максимумов, соответствующих исходному негидратированному соединению ($d \cdot 10^{-10} = 4,103; 2,941; 2,864; 2,43; 2,344; 2,052; 1,854; 1,711; 1,668; 1,653; 1,539; 1,472; 1,433$ м), что очевидно связано с процессами гидратации, протекающими при взаимодействии $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ с водой. В результате этих процессов количество непрореагировавшего вещества уменьшается и образуются новые фазы – кристаллогидраты.

Также на рентгенограмме (рис. 1) фиксируются дифракционные максимумы, соответствующие гидросиликату бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (II) или в сокращенной форме записи BSH (II) ($d \cdot 10^{-10} = 4,525; 3,675; 3,463; 2,605; 2,017; 1,939; 1,927; 1,827$ м). Данное соединение предположительно представляет собой бариевый дигидромоносиликат с формулой BaH_2SiO_4 [12]. Известен другой вариант состава этого кристаллогидрата – $BaO \cdot SiO_2 \cdot (1 \div 1,3)H_2O$ (II). Следует отметить, что для пиков BSH (II) на рентгенограмме характерно некоторое диффузное размытие дифракционных максимумов, что, вероятно, связано с микроискажениями кристаллической решетки. Указанный факт хорошо согласуется с данными авторов [13], которые сообщают, что гидросиликат бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ представляет собой неупорядоченный пластинчатый кристалл с частично нарушенной трансляционной симметрией. Результаты дифференциально-термического анализа гидратированного $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, представленные на рис. 2, показывают, что на кривой ДТА фиксируются четыре эндотермических и один экзотермический эффект.

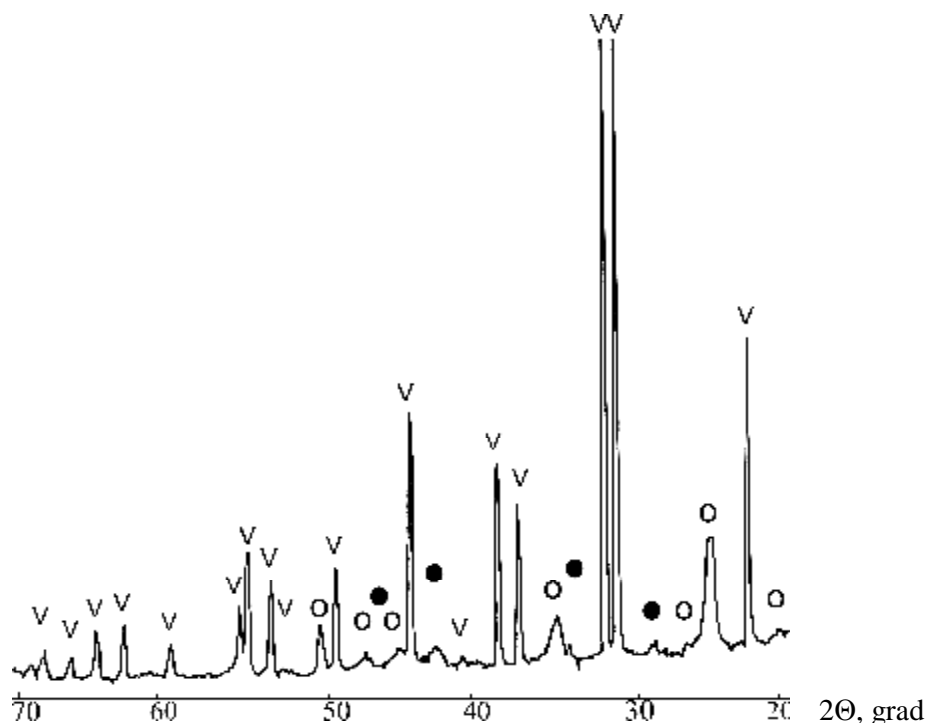


Рис. 1. Рентгенограмма гидратированного тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ после 28 суток твердения: V – $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$; O – $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ (BSH (II)); • – $BaCO_3$.

Эндотермический эффект при температуре $170\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует удалению физически связанной воды и потере 1 моля H_2O гидросиликатом бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ [13]. При $540\text{ }^\circ\text{C}$ происходит эндотермическая потеря 0,2 моля H_2O из гидросиликата бария, а при $670\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический эффект, соответствующий перестройке кристаллической решетки метасиликата бария. Эндотермический эффект при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ отвечает ступенчатому удалению гидратной воды из октогидрата бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, которое заканчивается его полной диссоциацией в интервале температур $800 - 860\text{ }^\circ\text{C}$ [9].

Одной из важных задач исследования кинетики химических процессов является расчет энергии активации, т. е. определение избыточного количества энергии, которым должна обладать молекула в момент столкновения, для того, чтобы началась химическая реакция.

Энергия активации процесса может быть рассчитана по данным дифференциально-термического анализа, с помощью которого можно одновременно определять четыре характеристики одного образца: температуру (Т), изменение веса (ТГ), скорость изменения веса (ДТГ) и изменение теплосодержания вещества (ДТА) [12].

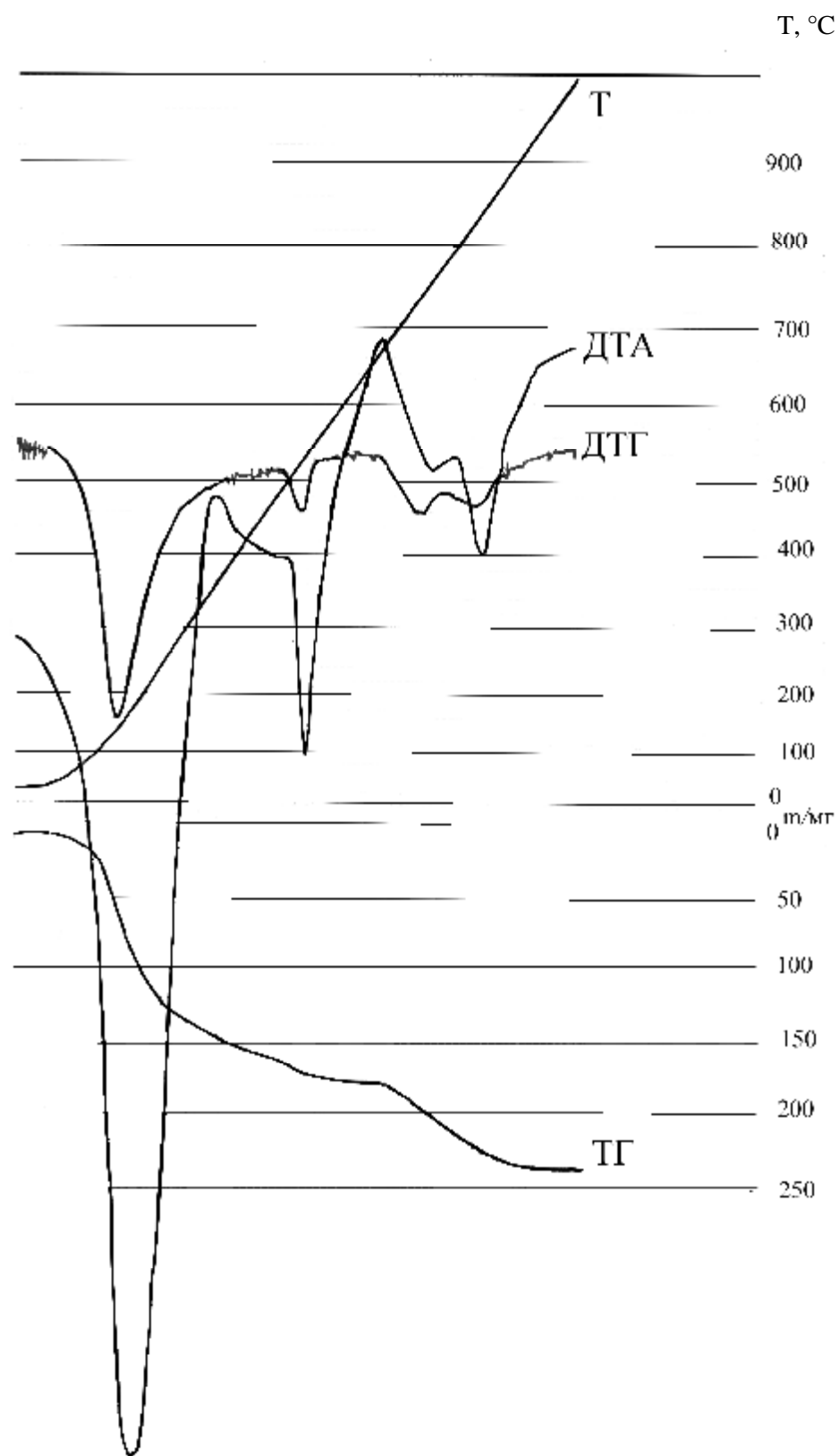


Рис. 2. Кривые ДТА гидратированного тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ после 28 суток твердения

В соответствии с методикой, изложенной в [14], нами была рассчитана энергия активации процессов дегидратации гидросиликата бария BSH (II) (эндотермические эффекты при температурах 170 °С и 540 °С) и процесса диссоциации гидроксида бария (эндотермический эффект при температуре 840 °С).

Энергию активации на основе термогравиметрических данных для процессов разложения не сопровождающихся образованием промежуточных продуктов определяют по формуле:

$$E = \frac{\ln \ln \frac{W_O - W_K}{W_T - W_K}}{q} \cdot R \cdot T_S^2,$$

где E – энергия активации, Дж/моль; W_O – масса образца в начале реакции, мг; W_K – конечная масса образца, мг; W_T – масса образца при данной температуре, мг; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(К·моль)); T_S – опорная температура, при которой скорость разложения вещества является максимальной, К; $\theta = T - T_S$ – разница между данной и опорной температурами.

При расчете энергии активации необходимо определить температуру начала и конца реакции. Для этого на кривой ДТА или ДТГ при наличии пика определяют точку, соответствующую началу реакции (точку, в которой происходит первичное отклонение кривой от базовой линии). Через эту точку вычерчивают вертикальную прямую, пересекающую кривые Т и ТГ. Таким образом на термограмме фиксируется начало реакции разложения. Затем через определенные интервалы температуры на кривой Т отмечают и нумеруют ряд точек, которые проецируют на кривые ДТА, ДТГ и ТГ. Последняя из этих точек соответствует температуре окончания реакции разложения.

Для определения веса образца в начале и в конце реакции на кривой ТГ в точке, соответствующей началу реакции, определяют изменение веса образца (Δm_{T1} или Δm_H) и по следующей формуле вычисляют массу образца в начале реакции:

$$W_O = W_H - \Delta m_H,$$

где W_H – начальная навеска образца (1000 мг).

Масса образца в конце реакции рассчитывается по формуле:

$$W_K = W_H - \Delta m_K$$

где W_K – масса образца в конце реакции; Δm_K – потеря веса образца в конце реакции.

Для определения опорной температуры T_S необходимо опустить перпендикуляр максимума кривой ДТГ на кривую Т и определить температуру в К.

Полученные данные представлены в таблице.

Таблица

Результаты обработки термогравиметрических данных

$T, ^\circ\text{C}$	$\theta, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_T, \text{мг}$	W_T ($W_H - \Delta m_T$), мг	$\frac{W_O - W_K}{W_T - W_K}$	$Z = \ln \ln \frac{W_O - W_K}{W_T - W_K}$	$E = \frac{Z}{q} \cdot R \cdot T_S^2, \text{кДж/моль}$
1. $T_S = 170 ^\circ\text{C}$						
38	132	5	995	1,038	3,29	6,714
40	130	7	993	1,055	2,932	6,071
70	100	10	990	1,08	2,56	6,896
120	50	30	970	1,286	1,38	7,435
180	10	85	915	2,7	0,007	0,188
250	80	120	880	9	0,787	2,646
320	150	135	865	0	-	-
2. $T_S = 540 ^\circ\text{C}$						
515	25	165	835	17,5	1,05	101,8
528	12	170	830	35	1,27	256,6
549	9	172	828	58,3	1,4	377,12
568	28	175	825	0	-	-
3. $T_S = 840 ^\circ\text{C}$						
800	40	210	790	11,5	0,89	130,5
822	18	215	785	23	1,14	371,54
842	2	220	780	46	1,34	3930,5
864	24	225	775	0	-	-

Установлено, что энергия активации процесса удаления 1 моля H_2O из $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ составляет:

- $E_{a1} = 7,435 \text{ кДж/моль}$;

процесса удаления оставшихся 0,2 молей H_2O из гидросиликата бария:

- $E_{a2} = 377,12 \text{ кДж/моль}$;

процесса полной диссоциации $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

- $E_{a3} = 3930,5$ кДж/моль.

На рис. 3 представлена рентгенограмма гидратированного барийсодержащего портландцемента БПЦ-1 после 7 суток твердения. Как было установлено ранее [8], одной из основных фаз БПЦ-1 является тройное соединение $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, а также моноалюминат бария и четырехкальциевый алюмоферрит. На рентгенограмме (см. рис. 3) резко уменьшается величина интенсивности дифракционных максимумов, отвечающих основным клинкерным минералам, а некоторые из них исчезают совсем, например, для BaAl_2O_4 и $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$.

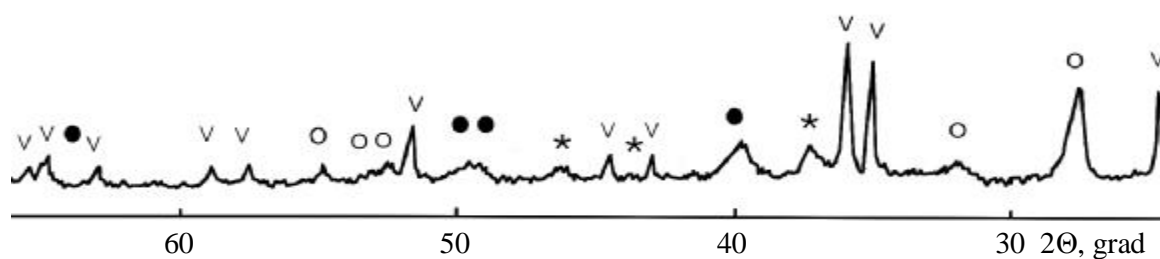


Рис. 3. Рентгенограмма БПЦ-1 после 7 суток твердения:

v – $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$; o – $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (BSH (II)); ö – $\text{Ba} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BAH); • – BaCO_3 .

На рентгенограмме фиксируются следующие дифракционные максимумы, соответствующие негидратированному $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,097; 2,935; 2,86; 2,43; 2,347; 2,052; 1,855; 1,713; 1,668; 1,655$ м). Одновременно наблюдается появление новых линий, соответствующих гидросиликату бария BSH (II) ($d \cdot 10^{-10} = 4,53; 3,676; 2,60; 2,026; 2,02; 1,937$ м), гидроалюминату бария состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BAH) ($d \cdot 10^{-10} = 2,792; 2,38; 2,27$ м) и углекислому барию BaCO_3 ($d \cdot 10^{-10} = 3,206; 2,60; 2,144; 2,114; 1,673$ м).

ДТА гидратированного БПЦ-1 (рис. 4) очень похоже на ДТА гидратированного тройного соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$.

На кривой ДТА также присутствуют эндотермические эффекты, отвечающие постепенному удалению воды из гидросиликата бария BSH (II) (150°C и 550°C) и полной диссоциации гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 860°C . Кроме того, на кривой ДТА наблюдается слабый экзотермический пик при 890°C , который, по нашему мнению, связан с процессом перекристаллизации в твердой фазе моноалюмината бария [11].

Отсутствие на рентгенограммах гидратированных вяжущих дифракционных максимумов, соответствующих октогидрату бария, вероятно, вызвано

тем, что он находится в гелеобразном или скрытокристаллическом состоянии.

С другой стороны, наличие на рентгенограмме дифракционных максимумов BaCO_3 , по-видимому, связано с карбонизацией углекислотой на воздухе гидроксида бария при его переходе из аморфного состояния в кристаллическое, что хорошо согласуется с данными [10].

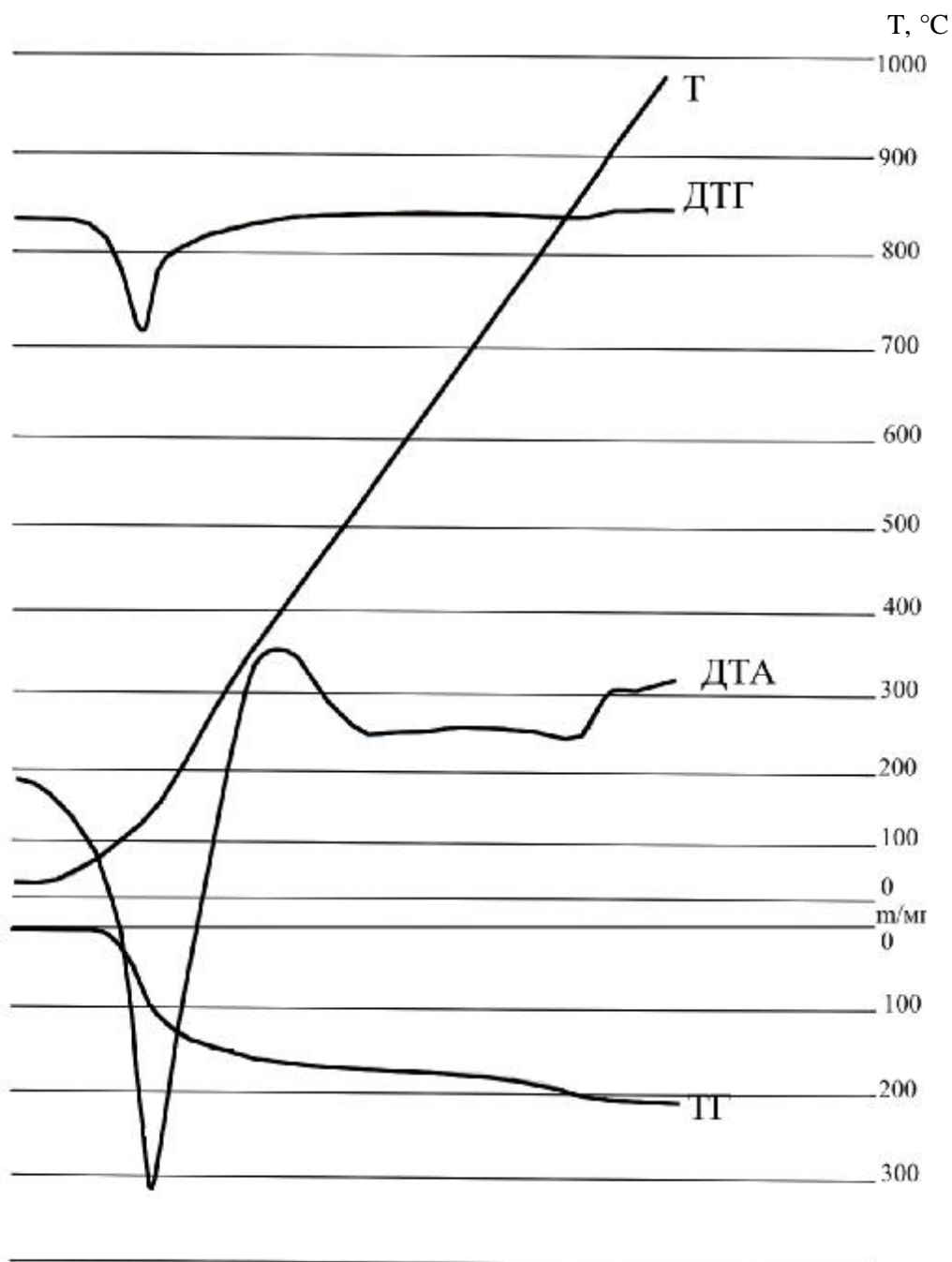


Рис. 4. Кривые ДТА БПЦ-1 после 7 суток твердения

Таким образом, с привлечением рентгенографического и дифференциально-термического методов анализа установлено, что основными продуктами гидратации тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ являются гидросиликат бария состава BSH (II) – $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ и октогидрат бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, как в кристаллическом, так и гелеобразном состоянии.

Присутствие октогидрата бария в скрытокристаллической форме или в аморфном виде требует дополнительной идентификации с привлечением к комплексным исследованиям методов петрографии и электронной микроскопии.

Кроме того, в гидратированном барийсодержащем портландцементе присутствует гидроалюминат бария состава $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$ (ВАН), наличие которого в продуктах гидратации обеспечивает, по нашему мнению, высокую механическую прочность БПЦ-1 в начальные сроки твердения.

Список литературы: 1. Холин И.И. О взаимодействии силикатов клинкера с окисью бария / И.И. Холин, З.Б. Энтин, Ю.С. Малинин // ЖПХ. – 1961. – № 7. – С. 1419 – 1430. 2. Nadochowski F. Phasen – Gleichgewichte im System $2BaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2 - 2MgO \cdot SiO_2$ / F. Nadochowski, M. Grylicki // Silikattechnik. – 1959. – V. 10, № 2. – S. 77 – 80. 3. Гребенщиков Р.Г. Новый германат $5BaO \cdot 3CaO \cdot 4GeO_2$ и его отношение к силикатному и фторбериллатному аналогам / Р.Г. Гребенщиков, В.И. Шитова // Изв. АН СССР: Неорганические материалы. – 1970. – Т. VI, № 1. – С. 175 – 177. 4. Шабанова Г.Н. О субсолидусном строении системы $CaO - BaO - SiO_2$ / Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская., В.В. Тараненкова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 7. – С. 12 – 18. 5. Тараненкова В.В. Жаростойкий цемент на основе тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ / В.В. Тараненкова, А.Н. Кожанова, О.В. Булычева // Сб. научн. трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного». – Харьков: Каравелла, 2001. – Вып. 101. – С.113 – 119. 6. Taranenkova V. Special binders on the base of the system $CaO - BaO - SiO_2$ / V. Taranenkova, G. Shabanova, A. Korogodskaya // Tagungsbericht 15. Internationale Baustofftagung (Ibausil), Weimar 24–27 September 2003. – Weimar: Ibausil, 2003. – Band 1. – S. 795 – 803. 7. Корогодская А.Н. К вопросу о проявлении вяжущих свойств тройных соединений системы $CaO - BaO - SiO_2$ / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова и др.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Збірник наукових праць. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2009. – № 22. – С. 3 – 9. 8. Тараненкова В.В. Спеціальний барійвмісний портландцемент на основі потрійної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ / В.В. Тараненкова, В.О. Савченко, Т.В. Шепель // Тез. доп. IV Міжнар наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [“Хімія та сучасні технології”], (Дніпропетровськ, 22 – 24 квітня 2009 р.). – Дніпропетровськ: ВПК ІнКомЦентр, 2009. – С. 225. 9. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ / В.Ф. Журавлев. – Л.: – М.: Гос-химиздат, 1951. – 208 с. 10. Braniski A. Refractory aluminates cement / A. Braniski // Revue Roumaine metallurgie. – 1960. – V. 5, № 11. – P. 165 – 185. 11. Будников П.П. Исследование процесса дегидратации алюмината и силиката бария / П.П. Будников, Н.В. Куликова, В.И. Сердюков // ЖПХ. – 1967. – Т. 40, № 5. – С. 937 – 948. 12. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с. 13. Hanna K.M. Hydration of dibarium silicate. I. Stoichiometry of hydration / K.M. Hanna, R.L. Cook, D.L. Kantro // J. Appl. Chem. – 1970. – V. 20, № 11. – P. 334 – 340. 14. Федоренко О.Ю. Визначення енергії активації за результатами ДТА: ме-

тод. вказ. до викон. лаб. роботи з дисц. “ФХТНСМ” для студ. спец. 091606 / [О.Ю. Федоренко, Я.М. Пітак, Л.В. Руденко, Ю.В. Чурілова]. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – 20 с.

Поступила в редколегію 01.06.09

УДК 666.762.11:666.762.8

Л.А. АНГОЛЕНКО, канд. техн. наук,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, НТУ «ХПІ»,
В.В. ПОВШУК, «Укрспецогнеупор», Запорож'є,
С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ, М.А. КУЩЕНКО, НТУ «ХПІ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Si – Al₂O₃ – C

Показано доцільність розробок складів вогнетривких мас на основі композиції Si – Al₂O₃ – C з погляду можливості синтезу в них при експлуатації вогнетривких сполук глиноземистої шпінелі, оксикарбідів та карбіду алюмінію, а також карбіду кремнію, що модифікують матеріал.

Prospects of development of refractory masses' charges on the basis of a composition Si – Al₂O₃ – C has been shown from the point of view of synthesis in them at work of refractory compounds such as alumina spinel, aluminium oxycarbides and carbide, and also silicon carbide that modify material.

Материалы систем Al₂O₃ – C и Al₂O₃ – SiC – C давно зарекомендовали себя как наиболее эффективные для изделий, применяемых в металлургическом комплексе [1 – 8]. В последнее время интерес к данным материалам обусловлен интенсивным развитием направления в огнеупорном производстве по созданию различных неформованных огнеупоров [9 – 11]. При этом большое внимание уделяется проблеме защиты углерода от окисления, которая в большинстве случаев решается за счет введения антиоксидантных добавок [12 – 17], наиболее эффективным из которых является кремний.

Фазовые превращения в системе Al₂O₃ – C в большинстве работ [18 – 20] описываются последовательностью: Al₂O₃ → Al₃O₄ → Al₄O₄C → Al₂OC → Al₄C₃. На начальной стадии взаимодействия преимущественно образуются газообразные Al₂O и CO. Состав и давление газовой фазы существенно влияют на направление фазообразовательных процессов и решающую роль играет