

Выводы

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о конкурентоспособности и перспективности применения синтезированных нами составов стеклоэмалевых покрытий серии Б_n по сравнению с импортными аналогами. Разработанные покрытия, получаемые по энергоресурсосберегающей технологии РОЕСТА, являются однофазными и отличаются отсутствием дорогостоящих компонентов, в отличие от импортных аналогов.

Список литературы: 1. Quality requirements of European enamel authority. – [2-th edition]. – Hagen: DEV, 2004. – 138 p. 2. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной. – Х.: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с. 3. Петцольд А. Эмаль и эмалирование / А. Петцольд, Г. Пешман. – М.: Металлургия, 1990. – 516 с. 4. Анпен А.А. Химия стекла / А.А. Анпен. – Л.: Химия, 1970. – 352 с. 5. Горбатенко В.Е. Методы и средства исследований и контроля в стеклоэмалировании / В.Е. Горбатенко, В.А. Гузий, А.П. Зубехин. – Новочеркасск: НГТУ, 1995. – 170 с.

УДК 544.344.4

В.В. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, ассистент, НТУ «ХПИ»,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПИ»,
Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
С.М. ЛОГВИНКОВ, докт. техн. наук., ст. наук. співроб., НТУ «ХПИ»,
О.В. ПИЛИПЧАТИН, магістр, НТУ «ХПИ»

ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК СИСТЕМИ CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂

Термодинамічно доведено імовірність утворення основних клінкерних фаз цементів, які отримуються на основі силікатів та феритів кальцію і барію. На основі розрахунків вивчено процес спряження основних реакцій та доведено утворення фаз клінкеру, визначених за рентгенофазовим методом аналізу. Обґрунтовано застосування методу кристалізації з розплаву для отримання кальційбарієвих феросилікатних цементів.

Термодинамічно доказана вероґатність утворення основних клінкерних фаз цементів, получаемых на основе силикатов и ферритов кальция и бария. На основе расчетов изучен процесс сопряжения основных реакций и доказано образование фаз клинкера, определенных рентгенографическим методом анализа. Обосновано использование метода кристаллизации из расплава для получения кальцийбариевых ферросиликатных цементов.

Thermodynamically proved the likelihood of major cement clinker phases obtained on the basis of silicates and ferrites of calcium and barium. Based on calculations of the pairing process was studied and the main reactions proved the formation of clinker phases, certain X-ray analysis method. Justified the use of the crystallization from the melt to the radiation of the calcium-barium ferro-silicate cements.

Вивчення будови багатокомпонентних систем, на основі яких можна отримувати тугоплавкі неметалеві матеріали з комплексом спеціальних властивостей, є актуальною проблемою.

Так, для синтезу високоміцних корозійностійких в'язучих матеріалів, здатних витримувати одночасний вплив підвищених температур та тиску, придатними є композиції, до складу яких входять силікати та ферити кальцію і барію. Вміст цих сполук надає клінкеру високої міцності, жаростійкості, стійкості до дії сульфатних розчинів та тиску.

Базою для отримання таких матеріалів можуть бути подвійні, потрійні та четверні перетини чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Результати вивчення субсолідусної будови цієї системи методом тетраедрації наведені у роботі [1], встановлено комбінації фаз, що співіснують у твердому стані у просторі концентраційного тетраедру.

При однозначному замиканні граней з інцидентними ребрами через загальну вершину у концентраційному тетраедрі було встановлено існування 38 елементарних тетраедрів, обумовлених наявністю 15 «внутрішніх» конод, що проходять у тривимірному просторі.

На основі проведених теоретичних досліджень для отримання спеціальних цементів поліфункціонального призначення було обрано потрійний переріз $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$, який входить до складу тетраедрів, що мають значну площу існування та незначний ступінь асиметрії, що свідчить про технологічність обраного перерізу.

Однак, фази, які входять до складу обраного перетину, мають незначну імовірність існування у розглянутій чотирикомпонентній системі, що обумовлює підвищення вимог до оптимізації складів та параметрів синтезу в'язучих матеріалів на основі його композицій. Для перевірки отриманих теоретичних результатів було синтезовано ряд складів на основі композицій даного перетину. Як вихідні сировинні матеріали було використано вуглекислі кальцій та барій технічні, оксид заліза (III) марки ЧДА та пиловидний кварц Нововодолазького родовища. Мінералогічний склад вихідних сировинних сумішей розраховувався, виходячи з необхідності отримання певного відсоткового співвідношення фаз в отриманому клінкері.

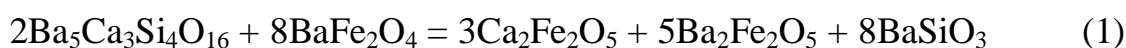
Приготування вихідних сировинних сумішей здійснювалось «мокрим» способом (вологість шламу складала 50 мас. %) до повного проходження крізь сито № 006.

Сировинні суміші висушувались, брикетувались та випалювались у криптолійній печі при температурах 1180 – 1200 °С з ізотермічною витримкою при максимальній температурі 2 години для повного протікання твердофазних реакцій синтезу, що контролювалось рентгенофазовим методом аналізу. Охолодження зразків відбувалось разом з піччю.

Ідентифікація отриманих рентгенограм дозволила встановити, що кінцевими продуктами синтезу для всіх отриманих зразків є сполуки $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaFe_2O_4 та $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$.

Однак, при попередній тетраедрації системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ такої комбінації фаз виявлено не було, що суперечить отриманим теоретичним результатам. Пояснити отримані дані можна спираючись на висновки, викладені у роботі [2]. Вказується, що притаманні багатоконпонентним системам реакції диспропорціювання реалізуються при спряженні різноманітних типів твердофазних обмінних реакцій, в яких приймають участь не тільки бінарні та потрійні сполуки, а також їх тверді розчини. При цьому імовірність спряження твердофазних обмінних реакцій збільшується за рахунок можливості одночасного протікання процесів за участі сполук і твердих розчинів різних підсистем багатоконпонентної системи. Сумарний процес буде відображати зміну термодинамічної стабільності комбінацій фаз у різних температурних інтервалах, яким на графіку залежності $\Delta G = f(T)$ буде відповідати найбільш низько розташовані ділянки ламаної кривої для твердофазних обмінних реакцій, що спрягаються.

Для опису процесу спряження в визначеній області чотириконпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ обрано твердофазні обмінні реакції:



Обрані твердофазні обмінні реакції містять фази, що входять до розрахованого елементарного перерізу, а також фази, ідентифіковані за даним рентгенографічного аналізу. Розрахунок величини вільної енергії Гіббса від температури здійснювався за методикою, викладеною в роботі [3] та за даними, наведеними у табл. 1 [3, 4].

Таблиця 1

Термодинамічні дані для силікатів та феритів кальцію та барію

Сполука	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
$Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$	9122,63	614,04	610,15	96,19	86,37
$BaFe_2O_4$	1282,81	158,99	172,38	20,88	15,94
$Ca_2Fe_2O_5$	2124,22	188,7	247,76	48,87	-
$Ba_2Fe_2O_5$	1763,97	229,07	295,03	-	51,09
$BaSiO_3$	1628,33	112,13	109,87	18,20	18,79
$Ba_4Fe_2Si_4O_{23}$	7033,14	525,55	131,57	28,01	25,33

За результатами розрахунку зміни вільної енергії Гіббса від температури отримано наступні дані (табл. 2).

Таблиця 2

Результати розрахунку зміни вільної енергії Гіббса від температури

№ реакції	Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль, при температурі, К					
	800	1000	1200	1400	1600	1800
1	-179,3	-210,0	-453,9	-683,5	-954,8	-1244,7
2	730,3	675,7	617,9	558,9	500,5	443,6

Отримані дані наведені у вигляді графіку (рис. 1), причому частина залежностей $\Delta G = f(T)$, що лежить в області позитивних значень ΔG дзеркально відображена по відношенню до вісі температур в область від'ємних значень ΔG для зручності аналізу.

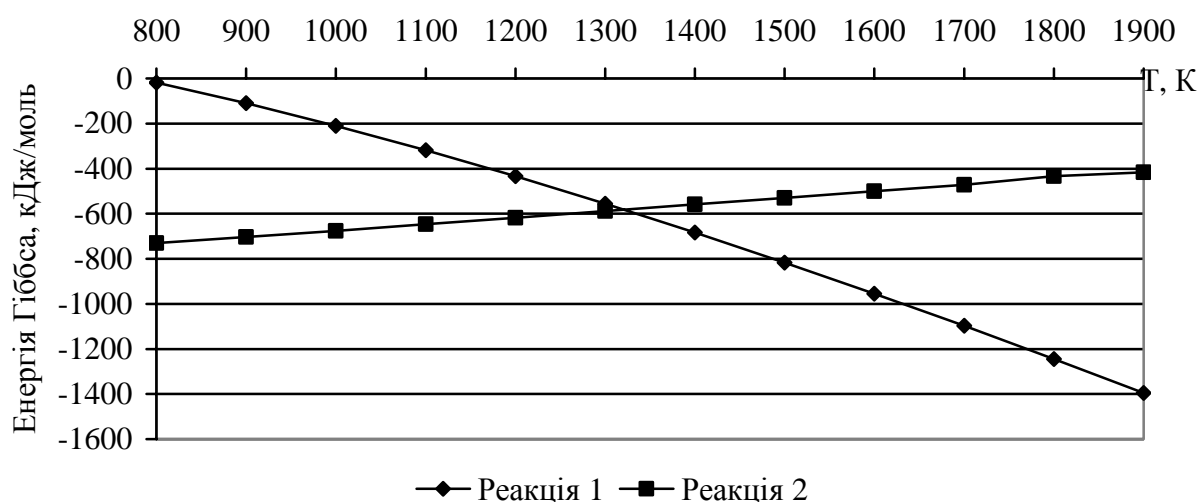


Рис. 1. Залежність зміни вільної енергії Гіббса від температури для реакцій (1) та (2)

Аналіз отриманих даних вказує на те, що для наведених твердофазних обмінних реакцій до температури зворотності – 1322 К, якій відповідає значення величини вільної енергії Гіббса -582,5 кДж/моль імовірним є співіснування фаз $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ та $BaFe_2O_4$, понад цієї температури стабільною залишається комбінація фаз $Ca_2Fe_2O_5$, $Ba_2Fe_2O_5$ та $BaSiO_3$.

При поступовому зниженні температури протікає зворотній процес і у продуктах реакції основними фазами є $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, $BaFe_2O_4$ та залишкова кількість $Ca_2Fe_2O_5$ як найбільш термодинамічно стабільної сполуки іставлення даних, отриманих для зворотної сумарної реакції наведених на рис. 2, показують, що при розрахованій температурі напрямок реакції також змінюється.

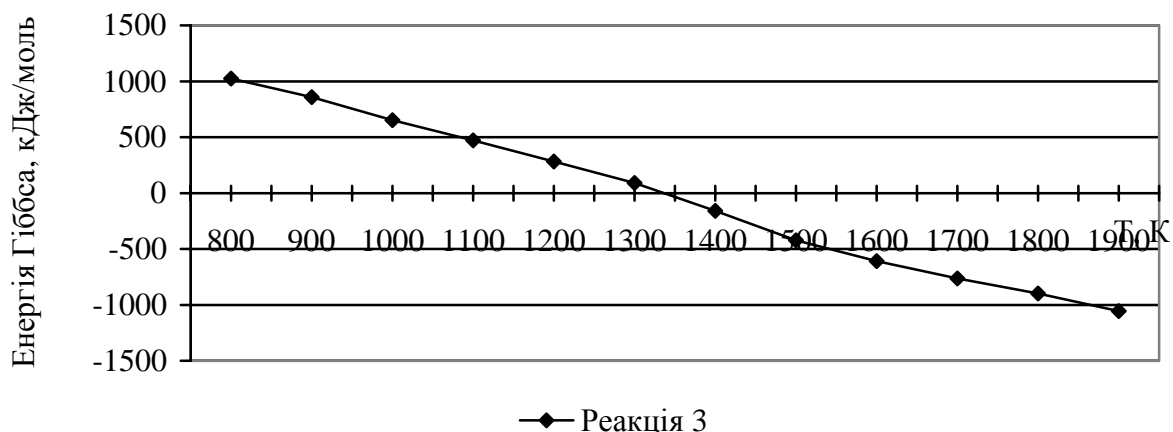
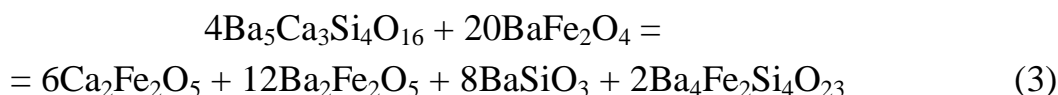


Рис. 2. Залежність зміни вільної енергії Гіббса від температури для сумарної реакції (3)



Запобігти утворенню у кінцевих продуктах взаємодії небажаних сполук можна за допомогою методу кристалізації з розплаву.

При такому способі отримання цементу фази утворюються під впливом хемосорбції реакції у розплаві.

При цьому спочатку утворюються так звані мікрозародки, у подальший період протікає кінетичний розвиток центрів реакції.

Продукти хімічних взаємодій виділяються у самостійні фази, концентрація яких з часом збільшується з утворенням мікроконгломерату.

Із розплаву у першу чергу виділяється надлишковий компонент, який самовільно скидає цей надлишок у вигляді нової кристалічної фази, набли-

жаючи його залишок у розплаві при подальшому поступовому зниженні температури до складу евтектики.

У евтектиці спочатку кристалізуються речовини, що містять іони високої валентності з малими радіусами (у нашому випадку $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), що забезпечує найбільш щільну упаковку в кристалічній ґратці.

При подальшому зниженні температури в розплаві виникають більш стійкі сполуки, що формують кристалічний конгломерат ($\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, а потім Ba_2SiO_4 як найбільш тугоплавка сполука).

Наявність розплаву різко прискорює процеси хімічної взаємодії оксидів.

Синтез мінералів у даному випадку протікає за лічені хвилини, при чому досягається значний ступінь завершеності реакцій утворення мінералів.

При цьому кристалізація високотемпературної фази (у нашому випадку Ba_2SiO_4) завершується повністю.

Це пояснюється тим, що при високому градієнті температури кристалізації розплаву мінерали утворюються одночасно без взаємної кристалізації.

Прискорене формування мінералів обумовлює також істотну завершеність будови крупних кристалів, що обумовлює їх більшу дефектність і тим самим високу гідралічну активність і кращу можливість розмелювання.

Розплавлення вихідних сировинних сумішей виконувалось у корундових тиглях в криптоловій печі при температурі 1200 – 1250 °С.

Процес розплавлення відбувався впродовж 20 хвилин.

Різде охолодження розплаву відбувалось на повітрі.

Рентгенофазовий аналіз клінкеру, отриманого методом плавлення, показав наявність у його складі сполук $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Ba_2SiO_4 , що є доказом проведених термодинамічних розрахунків.

Мікроскопічні дослідження отриманого плавленого клінкеру проводились у шліфах у світлі, що проходить за допомогою оптичного мікроскопу фірми «CARL ZEISS JENA» (Чехія) марки NU-2 (рис. 3).

Установлено, що отриманий клінкер має поліфазний склад.

Зразковий мінералогічний склад цементу по фазах:

– анізотропна маса ясно-зеленого кольору зі світлозаломленням близьким до 1,8, відповідає двобарієвому силікату у кількості ≈ 20 мас. %;

– ізотропне червоно-буре новоутворення зі світлозаломленням менше 2, відповідає, на наш погляд, суміші двобарієвого та двокальцієвого феритів, загальна кількість яких складає приблизно 80 %.

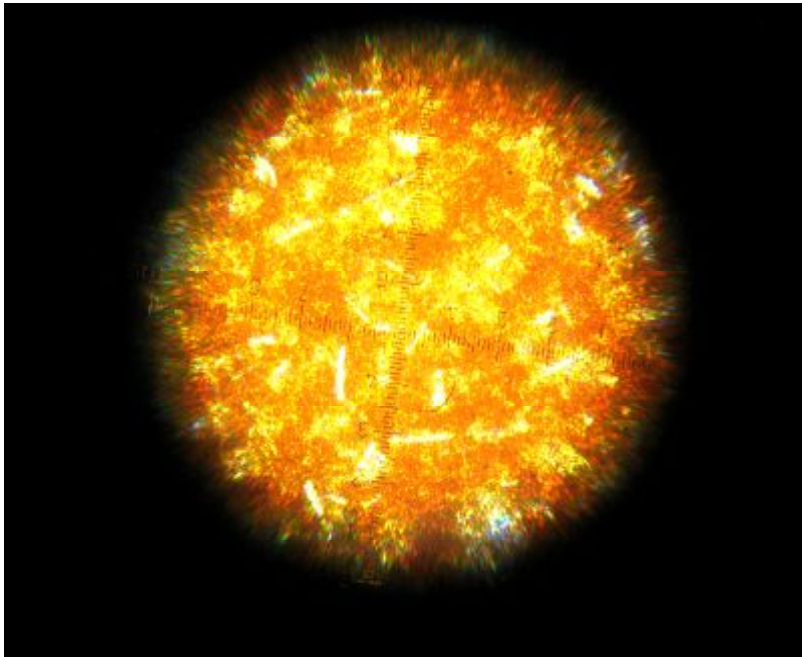


Рис. 3. Мікрофотографія клінкеру, отриманого методом плавлення (збільшення $\times 25$)

Таким чином, наведені результати свідчать про те, що у випадку отримання клінкерів на основі силікатів та феритів кальцію і барію для утворення термодинамічно стабільних сполук, а саме $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ та Ba_2SiO_4 необхідно використовувати метод кристалізації клінкеру з розплаву, що дозволяє досягати повного синтезу кристалічних новоутворень за менший проміжок часу.

Список літератури: 1. Шабанова Г.Н. Термодинамика фазовых равновесий в субсолидусе системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / [Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская] // Огнеупоры и техническая керамика. – № 2. – 2007. – С. 15 – 18. 2. Логвинков С.М. Методы наноструктурирования при синтезе гетерофазных оксидных материалов / С.М. Логвинков // Вісник НТУ «ХПІ», 2009. – С. 13 – 21. 3. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 4. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова. – Х.: НТУ «ХПІ», 2006. – 280 с.

Надійшла до редколегії 10.05.11