

САВЧЕНКО В.А., ТАРАНЕНКОВА В.В., канд. техн. наук

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР И СОСТАВОВ ЭВТЕКТИК В НЕКОТОРЫХ СЕЧЕНИЯХ СИСТЕМЫ $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

В настоящее время актуальной является проблема использования низкосортных бокситов с повышенным содержанием оксида железа (> 4 масс. %) для получения алюминатных цементов. С одной стороны, при получении глиноземистого цемента способом спекания, количество Fe_2O_3 в боксите не должно превышать 6 масс. %, поскольку его присутствие сокращает интервал спекания, а образующиеся легкоплавкие соединения приводят к образованию в печи сваров, комьев и колец [1]. С другой стороны, присутствие в цементе 5-10 масс. % оксидов железа оказывает благоприятное воздействие на процесс минералообразования и свойства цемента. Предельное содержание Fe_2O_3 в глиноземистом цементе не должно превышать 25 масс. % [2].

В связи с вышесказанным, введение в сырьевую смесь для получения глиноземистого цемента оксида бария, по нашему мнению, позволит нейтрализовать негативное воздействие повышенного содержания Fe_2O_3 в бокситовом сырье, а также придать глиноземистому цементу ряд полезных свойств: повышенную плотность; высокую стойкость к воздействию морской воды и сульфатной коррозии; защитные свойства против действия рентгеновских лучей и гамма-радиации. В известной литературе практически отсутствуют необходимые данные о строении многокомпонентных оксидных систем, отвечающих по составу традиционному глиноземистому цементу, в котором часть оксида кальция замещена оксидом бария.

В результате изучения субсолидусного строения четырехкомпонентной системы $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с привлечением термодинамического и геометрического методов анализа физико-химических систем, а также экспериментальной проверки существования ряда коннод проходящих внутри концентрационного тетраэдра, нами была выявлена перспективная область. По нашему мнению, наибольший интерес для технологии жаростойких цементов представляют составы элементарного тетраэдра $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}\text{-Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, поскольку моноалюминаты кальция CaAl_2O_4 и бария BaAl_2O_4 , а также тройное соединение $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$

обеспечивают высокую прочность огнеупорных алюминатных цементов, а алюмоферрит кальция $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (браунмиллерит) не только играет существенную роль в структуре алюминатных цементов, но и является одним из важнейших соединений в технологии производства гидравлических вяжущих с точки зрения формирования температуры обжига.

С целью определения температурных условий эксплуатации и подбора оптимальных параметров синтеза материалов на основе композиций сечения $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ была выполнена оценка параметров эвтектических точек в сечениях элементарного тетраэдра. Определение состава и температуры эвтектики в бинарных и тройных системах выполнялось в соответствии с методиками, приведенными в работе [3]. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Для определения технологичности выбранных сечений по методикам, изложенным в [3], была дана их геометрическая характеристика: по геометрическим координатам фаз были рассчитаны длины коннод, площади треугольников, относительный объем тетраэдра, определена степень асимметрии элементарных фигур. Результаты расчетов представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 1 - Оценка температур и составов эвтектик сечений элементарного тетраэдра $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$

№	Сечение	$T_{\text{эвт}}$, К	Содержание, масс. %			
			X_1	X_2	X_3	X_4
1	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	1645	16,1	83,9	-	-
2	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$	1685	16,0	84,0	-	-
3	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	1789	59,9	40,1	-	-
4	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$	1652	59,9	40,1	-	-
5	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	1671	9,3	90,7	-	-
6	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$	1708	8,6	91,4	-	-
7	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	1621	12,6	31,7	55,8	-
8	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	1630	15,9	9,7	74,4	-
9	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$	1668	16,7	10,5	72,8	-
10	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	1640	7,0	35,9	57,1	-
11	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	1609	12,7	7,7	27,6	52,0

Таблица 2 - Характеристика коннод элементарного тетраэдра $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$

Коннода	L, %	L·1000, %
---------	------	-----------

$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	0,522982	522,982
$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	0,39305	393,05
$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$	0,210745	210,745
$\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$	0,323550	323,550
$\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}^*$	0,5990497	599,0497
$\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}^*$	0,4492143	449,2143

*Примечание: конноды проходят в трехмерном пространстве концентрационного тетраэдра $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Таблица 3 - Площади треугольников элементарного тетраэдра $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$

Треугольник	S, %	S·1000, %	Степень асимметрии
$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$	0,032	32	2,48
$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	0,042	42	2,13
$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	0,102	102	1,52
$\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	0,072	72	1,85

Выявлено, что объем элементарного тетраэдра $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ равен 0,01059569 %, степень ассиметрии – 2,84. Следует отметить, что все элементарные фигуры четверного сечения $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, характеризуются достаточно низкой степенью ассиметрии, что свидетельствует о технологичности составов синтезируемых на их основе.

Полученные данные формируют базис для разработки новых составов жаростойких высокопрочных железосодержащих кальций-бариевых алюминатных вяжущих в четырехкомпонентной системе $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Список літератури: 1. Специальные цементы / Кузнецова Т.В, Сычев М.М., Осокин А.П., Корнеев В.И., Судакас Л.Г. – С.-Пб.: Стройиздат, 1997. – 314 с. 2. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. – М.: Стройиздат, 1988. – 272 с. 3. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Учеб. пособие / Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П. – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с.