

*Канд. техн. наук В. В. Тараненкова
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Теоретические исследования по уточнению интервала значений относительной электроотрицательности для определения вяжущих свойств оксидных соединений специальных жаростойких и огнеупорных цементов

Введение

Специальные цементы имеют широкое применение в металлургии и машиностроении (футеровка плавильных агрегатов, окомкование руд, изготовление литейных форм, экзотермические смеси), электротехнике и электронике (неорганические адгезивы, резисторы, электроизоляционные компаунды), лазерной технике (матрицы для получения лазерных и люминофорных материалов), химической и нефтеперерабатывающей промышленности (коррозионностойкие цементы, огневая защита реакторов, грануляция и таблетирование сыпучих продуктов, катализаторы и их носители), ядерной энергетике (биологическая защита) и т. д.

Поскольку оксидные соединения входят в состав всех наиболее важных для практики видов цементов, в том числе жаростойких и огнеупорных, большое внимание уделяется изучению особенностей, обуславливающих проявление вяжущих свойств этими веществами при взаимодействии с водой. К настоящему времени накоплено значительное количество экспериментальных данных, на основе которых сделан ряд эмпирических и полумэмпирических обобщений, позволяющих оценивать те или иные оксидные соединения относительно целесообразности их использования в химии специальных цементов, но эти данные, как правило, носят качественный характер.

Среди исследований, посвященных этому вопросу, в первую очередь следует выделить работы В. Ф. Журавлева [1], который, базируясь на основном химическом законе — Периодической системе Д. И. Менделеева, теоретически обосновал наличие вяжущих свойств у химических соединений типа силикатов,

алюминатов и ферритов кальция и экспериментально подтвердил справедливость своих положений. Изучив вяжущие свойства 42 двойных систем, В. Ф. Журавлев сформулировал ряд положений, характеризующих проявление вяжущих свойств различными оксидными соединениями:

1) соединения типа силикатов, алюминатов и ферритов элементов второй группы периодической системы Д. И. Менделеева, расположенных в четных рядах, обладают вяжущими свойствами, а соединения элементов той же группы, расположенных в нечетных рядах, такими свойствами не обладают. В кристаллохимическом плане это означает, что вяжущие свойства проявляются лишь у тех соединений, ионный радиус катионов которых больше 0,103 нм;

2) вяжущими свойствами обладают те рассматриваемые соединения, которые имеют основность 2 и выше.

Экспериментальные данные, полученные впоследствии, показали, что не всегда постулаты В. Ф. Журавлева справедливы. Первое положение достаточно хорошо согласуется с тем фактом, что растворимость падает с увеличением энергии решетки. Поскольку энергия решетки возрастает с уменьшением ионного радиуса, можно предполагать, что малая растворимость силикатов Be, Mg и Zn и является причиной наблюдавшейся Журавлевым закономерности [2]. Но, с другой стороны, обнаружены вяжущие свойства у силиката магния при его твердении в гидротермальных условиях.

Относительно второго положения следует отметить, что ближайшие аналоги силикатов — станнаты и плюмбаты проявляют вяжущие свойства и при основности, равной единице. Данный факт говорит о том, что способность проявлять вяжущие свойства определяется не столько основностью соединения, сколько его химической активностью.

Таким образом, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор нет четких теоретических критериев, позволяющих, хотя бы на качественном уровне, не говоря уже о количественном, оценивать поведение различных оксидных соединений относительно проявления ими вяжущих свойств.

Для целенаправленного проектирования специальных полиминеральных цементов необходимо иметь информацию о цементирующих свойствах индивидуальных фаз, входящих в состав такого цемента. Кроме того, известно, что одни соединения могут проявлять вяжущие свойства в обычных условиях, в то время как у других соединений, например, метасиликатов

и титанатов щелочноземельных элементов, инертных в нормальных условиях, вяжущие свойства проявляются в условиях твердения при повышенных температурах. На основании этого можно сделать вывод о том, что одним из подходов к решению сложной и многоплановой задачи создания научных основ прогнозирования вяжущих свойств и методов разработки вяжущих с заданными свойствами может быть анализ условий проявления вяжущих свойств [3].

Принимая во внимание все вышесказанное, актуальной задачей химии вяжущих веществ является разработка количественных зависимостей и выявление физико-химических условий, определяющих проявление вяжущих свойств.

Вяжущие вещества представляют собой сочетание двух равноправных химических реагентов: твердого порошка и жидкости, а проявление вяжущих свойств является результатом химического взаимодействия с жидкостью-затворителем. В случае, когда порошок представлен оксидными соединениями типа силикатов кальция, а жидкость — водой, для выявления закономерностей проявления вяжущих свойств необходимо каким-либо способом оценить реакционную способность соединений, входящих в состав порошка, по отношению к воде. Поскольку реакции взаимодействия силикатов кальция и их аналогов с водой относятся к числу реакций кислотно-основного взаимодействия, скорость их, очевидно, будет определяться степенью различия кислотно-основных свойств исходных реагентов, т. е. минеральных соединений и воды [4]. Классические химические методы для рассмотрения кислотно-основных свойств силикатов и их аналогов не применимы, поскольку они труднорастворимы в воде, что не позволяет охарактеризовать их кислотно-основные свойства путем измерения рН [5].

Для оценки кислотно-основных свойств силикатов С. С. Бачановым [6] было предложено использовать значения электроотрицательности соединений. Концепция электроотрицательности (ЭО) имеет большое значение не только для теоретической химии, но и для минералогии, поскольку, используя данные о ЭО, можно объяснить закономерности в изменениях свойств минералов и химических соединений [7].

Электроотрицательность атомов — это энергия притяжения данным атомом электронов при соединении с другими атомами, т. е. ЭО атома является мерой его сродства к электрону и, по теории Льюиса, может характеризовать его кислые или основные свойства. Сандерсен показал [8], что величины ЭО оксидов

обратно пропорциональны значениям рН, которые они дают при растворении в воде, что позволило применить концепцию ЭО для изучения кислотно-основных свойств соединений.

Концепция ЭО впоследствии была развита Н. Ф. Федоровым [9], предложившим использовать ее для прогнозирования проявления вяжущих свойств оксидными соединениями. Используя данную методику, Н. Ф. Федоровым были рассчитаны электроотрицательности соединений ($\text{ЭО}_{\text{соед}}$) типа силикатов и алюминатов кальция (а именно, силикатов, станнатов, плюмбатов, титанатов и алюминатов щелочных и щелочноземельных элементов), о вяжущих свойствах которых имеются сведения в литературе. Значения $\text{ЭО}_{\text{соед}}$ рассчитывались по методу Сандерсена как среднее геометрическое из ЭО элементов, слагающих соединение. Сопоставление значений относительной электроотрицательности ($\text{ЭО}_{\text{отн}}$) соединений, полученных делением $\text{ЭО}_{\text{соед}}$ на электроотрицательность воды ($\text{ЭОН}_2\text{О}$), с наличием вяжущих свойств и условиями их проявления позволило высказать предположение о том, что вяжущие свойства проявляются лишь у тех из них, значения $\text{ЭО}_{\text{отн}}$ которых находятся в некотором определенном интервале.

Однако, при анализе расчетов, выполненных Н. Ф. Федоровым, были выявлены неточности, которые требуют исправления, и, как следствие, значения $\text{ЭО}_{\text{соед}}$ и интервал $\text{ЭО}_{\text{отн}}$, в котором проявляются вяжущие свойства, должны быть скорректированы. Кроме того, в них не были учтены соединения, являющиеся аналогами силикатов и алюминатов кальция, которые были обнаружены в последние годы, и имеющие значение для химии специальных вяжущих, такие, например, как германаты, галлаты и цирконаты щелочноземельных элементов. Более того, отсутствуют данные о ЭО сложных тройных оксидных соединений и такого важного для технологии специальных вяжущих класса соединений, как ферриты щелочноземельных элементов.

Теоретические исследования

Принимая во внимание все вышесказанное, с привлечением концепции электроотрицательности нами были рассчитаны значения $\text{ЭО}_{\text{соед}}$ более 150 силикатов, германатов, станнатов, плюмбатов, титанатов, алюминатов, галлатов, ферритов, и цирконатов щелочноземельных элементов с целью уточнения граничных пределов $\text{ЭО}_{\text{отн}}$ для проявления ими вяжущих свойств, а также выбора наиболее выгодных условий их твердения.

Исходные данные для расчета ЭО были взяты из [5], а результаты экспериментальных исследований о наличии и условиях проявления вяжущих свойств оксидными соединениями — из наших работ [10—15] и работ других исследователей [1; 4; 16—19].

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов ЭО соединений типа силикатов и алюминатов элементов I и II групп Периодической системы и их аналогов представлены в табл. 1—9.

Таблица 1

Связь электроотрицательности силикатов с проявлением вяжущих свойств

Соединение	ЭО _{соед}	ЭО _{отн}	Вяжущие свойства в условиях*		Соединение	ЭО _{соед}	ЭО _{отн}	Вяжущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных				нормальных	гидротермальных
2Na ₂ O·SiO ₂	1,98	0,49	—	—	3CaO·2SiO ₂	3,23	0,80	—	+
2Li ₂ O·SiO ₂	2,03	0,50	—	—	BaO·SiO ₂	3,27	0,81	—	+
K ₂ O·SiO ₂	2,21	0,55	+	—	SrO·SiO ₂	3,33	0,83	—	+
Na ₂ O·SiO ₂	2,38	0,59	+	—	2MgO·SiO ₂	3,34	0,83	—	Δ
Li ₂ O·SiO ₂	2,42	0,60	+	—	BaO·2CaO·3SiO ₂	3,35	0,83	—	+
4BaO·SiO ₂	2,70	0,67	Δ	×	CaO·SiO ₂	3,39	0,84	—	+
3BaO·SiO ₂	2,80	0,69	+	—	2BaO·3SiO ₂	3,46	0,86	×	×
Na ₂ O·2SiO ₂	2,86	0,71	+	—	5BaO·8SiO ₂	3,48	0,86	×	×
3SrO·SiO ₂	2,87	0,71	+	+	3BaO·5SiO ₂	3,50	0,87	×	×
Li ₂ O·2SiO ₂	2,89	0,72	+	—	MgO·SiO ₂	3,57	0,88	—	—
2BaO·SiO ₂	2,96	0,73	+	—	BaO·2SiO ₂	3,58	0,89	—	×
3CaO·SiO ₂	2,97	0,74	+	+	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	3,73	0,92	—	—
5BaO·3CaO·4SiO ₂	3,02	0,75	+	+	2CdO·SiO ₂	3,87	0,96	—	—
2SrO·SiO ₂	3,03	0,75	+	+	CdO·SiO ₂	3,95	0,98	—	—
2CaO·SiO ₂	3,12	0,77	+	+	2ZnO·SiO ₂	3,97	0,98	—	—
K ₂ O·4SiO ₂	3,22	0,80	+	+	ZnO·SiO ₂	4,02	0,99	—	—

* Обозначения: + — установлено наличие вяжущих свойств;
 — — установлено отсутствие вяжущих свойств;
 Δ — предполагается наличие вяжущих свойств;
 × — предполагается отсутствие вяжущих свойств.

Таблица 2

Связь электроотрицательности германатов с проявлением вязущих свойств

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вязущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных
$3\text{BaO} \cdot \text{GeO}_2$	2,90	0,72	+	Δ
$3\text{SrO} \cdot \text{GeO}_2$	2,98	0,74	Δ	Δ
$3\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$	3,08	0,76	+	+
$2\text{BaO} \cdot \text{GeO}_2$	3,10	0,77	+	+
$2\text{SrO} \cdot \text{GeO}_2$	3,17	0,79	Δ	Δ
$5\text{BaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 4\text{GeO}_2$	3,18	0,79	Δ	Δ
$3\text{BaO} \cdot 2\text{GeO}_2$	3,26	0,81	+	Δ
$2\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$	3,26	0,81	+	+
$3\text{CaO} \cdot 2\text{GeO}_2$	3,41	0,85	+	+
$2\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2$	3,48	0,86	\times	Δ
$\text{BaO} \cdot \text{GeO}_2$	3,49	0,87	-	+

* Обозначения: см. табл. 1.

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вязущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных
$\text{SrO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{GeO}_2$	3,52	0,87	\times	Δ
$\text{SrO} \cdot \text{GeO}_2$	3,54	0,88	\times	Δ
$\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{GeO}_2$	3,55	0,88	\times	Δ
$\text{CaO} \cdot \text{SrO} \cdot 2\text{GeO}_2$	3,58	0,89	\times	Δ
$\text{CaO} \cdot \text{GeO}_2$	3,62	0,90	-	Δ
$\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2$	3,79	0,94	\times	\times
$\text{SrO} \cdot 4\text{GeO}_2$	3,84	0,95	\times	\times
$\text{CaO} \cdot 2\text{GeO}_2$	3,92	0,97	\times	\times
$\text{BaO} \cdot 4\text{GeO}_2$	4,17	1,03	\times	\times
$\text{CaO} \cdot 4\text{GeO}_2$	4,22	1,05	\times	\times
$\text{BaO} \cdot 19\text{GeO}_2$	4,49	1,11	\times	\times

Таблица 3

Связь электроотрицательности станнатов с проявлением вязущих свойств

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вязущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных
$2\text{BaO} \cdot \text{SnO}_2$	3,04	0,75	+	-
$2\text{SrO} \cdot \text{SnO}_2$	3,10	0,77	+	-
$2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$	3,20	0,79	+	+
$\text{BaO} \cdot \text{SnO}_2$	3,39	0,84	+	+
$2\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$	3,43	0,85	-	+

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вязущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных
$\text{SrO} \cdot \text{SnO}_2$	3,44	0,85	+	+
$\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$	3,51	0,87	-	+
$2\text{CdO} \cdot \text{SnO}_2$	3,96	0,98	-	-
$\text{CdO} \cdot \text{SnO}_2$	4,08	1,01	-	-

* Обозначения: см. табл. 1.

Таблица 4

Связь электроотрицательности плумбатов с проявлением вяжущих свойств

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных
$2\text{BaO} \cdot \text{PbO}_2$	3,11	0,77	+	-
$2\text{SrO} \cdot \text{PbO}_2$	3,18	0,79	+	-
$2\text{CaO} \cdot \text{PbO}_2$	3,27	0,81	+	+
$\text{BaO} \cdot \text{PbO}_2$	3,51	0,87	+	+

* Обозначения: см. табл. 1.

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных
$\text{SrO} \cdot \text{PbO}_2$	3,56	0,88	+	+
$\text{CaO} \cdot \text{PbO}_2$	3,63	0,90	+	+
$2\text{CdO} \cdot \text{PbO}_2$	4,06	1,01	-	-
$\text{CdO} \cdot 2\text{PbO}_2$	4,37	1,08	-	-

Таблица 5

Связь электроотрицательности титанатов с проявлением вяжущих свойств

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных
$3\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$	2,76	0,68	+	×
$3\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$	2,83	0,70	Δ	×
$2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$	2,90	0,72	+	+
$3\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$	2,93	0,73	+	Δ
$2\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$	2,97	0,74	+	+
$3\text{BaO} \cdot 2\text{TiO}_2$	3,02	0,75	+	Δ
$2\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$	3,06	0,76	+	+
$3\text{SrO} \cdot 2\text{TiO}_2$	3,08	0,76	Δ	Δ
$4\text{SrO} \cdot 3\text{TiO}_2$	3,12	0,77	Δ	Δ
$3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$	3,16	0,78	+	+
$\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$	3,18	0,79	-	+
$4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$	3,20	0,79	×	Δ

* Обозначения: см. табл. 1.

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных
$\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$	3,23	0,80	-	+
$2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$	3,28	0,81	-	Δ
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$	3,30	0,82	-	+
$\text{BaO} \cdot 2\text{TiO}_2$	3,45	0,86	-	+
$\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$	3,47	0,86	-	+
$\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$	3,64	0,90	-	-
$\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$	3,66	0,91	-	-
$2\text{CdO} \cdot \text{TiO}_2$	3,79	0,94	-	-
$\text{CdO} \cdot \text{TiO}_2$	3,84	0,95	-	-
$2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$	3,89	0,96	-	-
$\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$	3,91	0,97	-	-

Таблица 6

Связь электроотрицательности алюминатов с проявлением вяжущих свойств

Соединение	$\Theta_{\text{соед}}$	$\Theta_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства*
$10\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,49	0,62	×
$8\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,55	0,63	×
$7\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,57	0,64	×
$5\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,65	0,66	×
$4\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,71	0,67	×
$2\text{BaO} \cdot 2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,74	0,68	×
$3\text{BaO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,75	0,68	–
$4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,77	0,69	+
$3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,79	0,69	+
$3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,85	0,71	+
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,93	0,73	+

* Обозначения: см. табл. 1.

Соединение	$\Theta_{\text{соед}}$	$\Theta_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства*
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	3,07	0,76	+
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	3,11	0,77	+
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	3,15	0,78	+
$2\text{CaO} \cdot \text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	3,18	0,79	+
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	3,19	0,79	+
$\text{BaO} \cdot 2\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$	3,23	0,80	+
$\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	3,29	0,82	+
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	3,32	0,82	+
$\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	3,42	0,84	–
$\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	3,43	0,85	–
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	3,44	0,85	–

Таблица 7

Связь электроотрицательности галлатов с проявлением вяжущих свойств

Соединение	$\Theta_{\text{соед}}$	$\Theta_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства*
$4\text{BaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$	2,93	0,73	×
$4\text{SrO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$	3,00	0,74	+
$7\text{SrO} \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$	3,06	0,76	Δ
$3\text{BaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$	3,07	0,76	+
$3\text{SrO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$	3,13	0,78	Δ
$3\text{CaO} \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$	3,20	0,79	Δ
$3\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$	3,21	0,80	+
$3\text{SrO} \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$	3,45	0,86	Δ

* Обозначения: см. табл. 1.

Соединение	$\Theta_{\text{соед}}$	$\Theta_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства*
$\text{BaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$	3,60	0,89	+
$\text{SrO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$	3,64	0,90	+
$\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$	3,69	0,92	+
$\text{SrO} \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$	3,90	0,97	+
$\text{CaO} \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$	3,94	0,98	+
$\text{BaO} \cdot 6\text{Ga}_2\text{O}_3$	4,14	1,03	×
$\text{SrO} \cdot 6\text{Ga}_2\text{O}_3$	4,15	1,03	×
$\text{CaO} \cdot 6\text{Ga}_2\text{O}_3$	4,16	1,03	×

Таблица 8

Связь электроотрицательности ферритов с проявлением вяжущих свойств

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства*	
			нормальных	гидротермальных
$5\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,84	0,70	×	—
$7\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,00	0,74	Δ	—
$7\text{SrO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,06	0,76	Δ	—
$3\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,07	0,76	+	—
$3\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,13	0,78	Δ	—
$2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,27	0,81	+	—
$2\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,33	0,83	+	—
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,40	0,84	+	—
$3\text{SrO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,46	0,86	×	—

* Обозначения: см. табл. 1.

Таблица 9

Связь электроотрицательности некоторых тройных и четверных соединений с проявлением вяжущих свойств

Соединение	$\text{ЭО}_{\text{соед}}$	$\text{ЭО}_{\text{отн}}$	Вяжущие свойства в условиях*	
			нормальных	гидротермальных
$20\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	2,82	0,70	+	—
$7\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$	3,07	0,76	+	—
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,21	0,80	+	+
$6\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$	3,31	0,82	×	Δ
$3\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$	3,36	0,83	—	+
$2\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$	3,40	0,84	×	×
$2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$	3,59	0,89	—	—
$2\text{BaO} \cdot 2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$	3,61	0,90	×	×
$\text{BaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$	3,77	0,93	×	×

* Обозначения: см. табл. 1.

Как свидетельствуют полученные результаты, использование концепции электроотрицательности позволяет довольно четко выявить некоторый определенный интервал $\text{ЭО}_{\text{отн}}$, в котором

проявляются вяжущие свойства у рассматриваемых соединений. В установленном интервале оказывается довольно многочисленная группа бинарных и тройных соединений (около 100), в том числе и те, сведения о вяжущих свойствах которых пока еще отсутствуют в литературе. Выявлено, что в нормальных условиях вяжущие свойства присущи оксидным соединениям, у которых $\text{ЭО}_{\text{отн}} = 0,55 \div 0,85$, а в гидротермальных условиях — оксидным соединениям, у которых $\text{ЭО}_{\text{отн}} = 0,74 \div 0,90$. Не образуют прочного цементного камня соединения, характеризующиеся малыми значениями $\text{ЭО}_{\text{отн}}$ — до 0,72 (вследствие слишком интенсивного взаимодействия с водой), и соединения, имеющие $\text{ЭО}_{\text{отн}}$ более 0,90 (из-за малой реакционной способности по отношению к воде). При сопоставлении значений $\text{ЭО}_{\text{отн}}$ с условиями проявления вяжущих свойств видно, что соединения, характеризующиеся высокими значениями $\text{ЭО}_{\text{отн}}$, проявляют вяжущие свойства только при автоклавной обработке. Для соединений, имеющих $\text{ЭО}_{\text{отн}} < 0,80$, автоклавная обработка неэффективна, а для соединений с $\text{ЭО}_{\text{отн}} < 0,77$ — даже вредна, поскольку они утрачивают вяжущие свойства. Таким образом, уточненные в результате наших расчетов границы значений $\text{ЭО}_{\text{отн}}$ соединений типа силикатов и алюминатов, позволяющие ориентировочно судить о наличии у них вяжущих свойств и подбирать наиболее эффективные условия для их твердения, представлены в табл. 10.

Следует отметить увеличивающийся в настоящее время интерес к разработке новых составов специальных цементов в направлении трехкомпонентных оксидных соединений [11; 13] и соединений более сложного состава [17]. Этот подход представляется весьма перспективным. Например, цирконаты щелочеземельных элементов не проявляют вяжущие свойства (значения их $\text{ЭО}_{\text{отн}}$ находятся за пределами интервала проявления вяжущих свойств), однако, тройное соединение — алюмоцирконат кальция $7\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ ($\text{ЭО}_{\text{отн}} = 0,76$) проявляет вяжущие свойства [18] и является важной составляющей цирконийсодержащих огнеупорных цементов. Анализ полученных данных показывает, что для получения жаростойких и огнеупорных цементов могут быть перспективны и некоторые цирконосиликаты, твердеющие в гидротермальных условиях [19].

По нашему мнению, полученные результаты будут способствовать изучению вяжущих свойств у сложных оксидных соединений, содержащих в своем составе как смешанные катионы, так и сложные комплексные анионы.

Очевидно, что ЭО не может быть единственным критерием для оценки вяжущих свойств, но при разработке теоретических

**Границы значений ЭО,
в которых проявляются вяжущие свойства оксидных соединений**

Соединения	Рассчитанные нами				По Федорову			
	Нормальные условия		Гидротермальные условия		Нормальные условия		Гидротермальные условия	
	ЭО _{соед}	ЭО _{отн}	ЭО _{соед}	ЭО _{отн}	ЭО _{соед}	ЭО _{отн}	ЭО _{соед}	ЭО _{отн}
Силикаты	2,21— 3,22	0,55— 0,80	2,97— 3,39	0,74— 0,84	2,73— 3,00	0,68— 0,74	3,31— 3,38	0,82— 0,83
Германаты	2,90— 3,41	0,72— 0,85	2,90— 3,62	0,72— 0,90	—	—	—	—
Станнаты	3,04— 3,44	0,75— 0,85	3,20— 3,51	0,79— 0,87	2,87— 3,31	0,71— 0,82	3,00— 3,29	0,74— 0,81
Плюмбаты	3,11— 3,63	0,77— 0,90	3,27— 3,63	0,81— 0,90	2,87— 3,27	0,70— 0,81	2,97— 3,27	0,73— 0,81
Титанаты	2,76— 3,16	0,68— 0,77	2,90— 3,47	0,72— 0,86	2,75— 2,90	0,68— 0,72	—	—
Алюминаты	2,77— 3,32	0,69— 0,82	—	—	2,76— 3,01	0,68— 0,74	—	—
Галлаты	3,00— 3,94	0,74— 0,98	—	—	—	—	—	—
Ферриты	3,00— 3,40	0,74— 0,84	—	—	—	—	—	—

основ прогнозирования поведения различных оксидных соединений относительно проявления вяжущих свойств он должен обязательно учитываться.

Заключение

Выполнены теоретические исследования, в результате которых уточнены граничные пределы значений относительной электроотрицательности для проявления вяжущих свойств оксидными соединениями специальных жаростойких и огнеупорных цементов. Полученные результаты используются в технологических разработках вяжущих материалов.

Библиографический список

1. Журавлев В. Ф. Химия вяжущих веществ / В. Ф. Журавлев. — Л. : Госхимиздат, 1951. — 208 с.
2. Сычев М. М. Систематизация вяжущих веществ / М. М. Сычев // ЖПХ. — 1970. — Т. 43, № 4. — С. 758—763.

3. Сычев М. М. Условия проявления вяжущих свойств / М. М. Сычев // ЖПХ. — 1971. — Т. 44, № 8. — С. 1740—1745.

4. Федоров Н. Ф. Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ / Н. Ф. Федоров. — Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. — 80 с.

5. Бокий Г. Б. Оксисиликаты, их химическая природа и положение среди других силикатов / Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов // Записки Всесоюзного минералогического общества. — 1956. — Т. 85, № 2. — С. 137—146.

6. Бацанов С. С. Концепция электроотрицательности: итоги и перспективы / С. С. Бацанов // Успехи химии. — 1968. — Т. 37, № 5. — С. 778—815.

7. Поваренных А. С. О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии / А. С. Поваренных // Записки Всесоюзного минералогического общества. — 1955. — Т. 84, № 4. — С. 469—492.

8. Sanderson K. Electronegativities in inorganic chemistry / K. Sanderson // J. Chem. Educat. — 1954. — Vol. 31, № 2. — P. 238—245.

9. Федоров Н. Ф. Закономерности проявления вяжущих свойств окисными соединениями в сочетании с водой / Н. Ф. Федоров, А. П. Гаврилов, С. А. Загарова // Цемент. — 1972. — № 5. — С. 11—13.

10. 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 НТУ «ХП». — X. : НТУ «ХП», 2009. — № 22. — С. 3—9.

11. Тараненкова В. В. Жаростойкий цемент на основе тройного соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ / В. В. Тараненкова, А. Н. Кожанова, О. В. Булычева // Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИогнеупоров им. А. С. Бережного». — X. : Каравелла, 2001. — № 101. — С. 113—119.

12. Закономірності прояву в'язучих властивостей алюмінатами лужноземельних елементів / В. Тараненкова, М. Лісюткіна, К. Івченко, С. Линник // Львівські хімічні читання-2011: Тринадцята наук. конф., 29 травня — 1 червня 2011 р. : зб. наук. пр. — Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2011. — Т. 22.

13. Тараненкова В. В. Исследование тройных соединений системы $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3$ / В. В. Тараненкова, М. Ю. Лисюткина, К. П. Вернигора // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — X., 2012. — № 112. — С. 214—222.

14. Исследование тройного соединения $\text{CaBaFe}_4\text{O}_8$ в системе $\text{CaO—BaO—Fe}_2\text{O}_3$ / [Дейнека В. В., Шабанова Г. Н., Тараненкова В. В., Гуренко И. В.] // Вісник НТУ «ХП». — X. : НТУ «ХП», 2004. — № 14. — С. 25—30.

15. Исследование закономерности проявления вяжущих свойств ферритами щелочноземельных элементов с привлечением концепции электроотрицательности С. С. Бацанова / [Тараненкова В. В., Ивченко Е. Н., Лисюткина М. Ю., Линник С. С.] // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: 2-я международ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 23—24 марта 2011 г., г. Харьков : материалы. — X. : НТУ «ХПИ», 2011. — С. 45—46.

16. Сиражиддинов Н. А. Алюминаты и галлаты щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) / Н. А. Сиражиддинов, З. Р. Кадырова. — Ташкент : Фан, 1985. — 140 с.

17. Hanic F. The structure of quaternary phase $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{31-2V}\text{Mg}_V\text{Si}_V\text{O}_{68}$ / F. Hanic, M. Handlovic, J. Kapralik // Acta Crystallogr. B. — 1980. — Vol. 36, № 12. — P. 2863—2869.

18. Бережной А. С. Алюмоцирконат кальция — новый гидравлический вяжущий материал / А. С. Бережной, Р. А. Тарнопольская (Кордюк) // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. — 1968. — Т. 4, № 12. — С. 2151—2154.

19. Кордюк Р. А. Субсолидусное строение и тройные соединения системы $\text{CaO—ZrO}_2\text{—SiO}_2$ / Р. А. Кордюк, Н. В. Гулько // ДАН СССР. — 1962. — Т. 142, № 3. — С. 639—641.

Рецензент к. т. н. Казначеева Н. М.