

*Канд. техн. наук В. В. Тараненкова,
М. Ю. Лисюткина, К. П. Вернигора
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Исследование тройных соединений системы CaO—BaO—Al₂O₃

Введение

Исследование тройных соединений системы CaO—BaO—Al₂O₃ представляет значительный интерес, поскольку алюминаты щелочноземельных элементов широко используются в различных областях техники. Например, алюминаты с большим содержанием оксида бария применяются в качестве термоэмиссионных материалов в металлопористых катодах [1; 2]. Кроме того, ряд бинарных соединений системы характеризуется высокой гидравлической активностью и огнеупорностью и может служить основой для создания новых видов огнеупорных вяжущих [3]. Однако, тройные соединения системы CaO—BaO—Al₂O₃ еще недостаточно изучены и в известной литературе отсутствуют данные об их физико-механических свойствах. В связи с вышесказанным, целью нашей работы было исследование тройных соединений системы, которые могут использоваться для получения специальных глиноземистых цементов.

В литературных источниках имеются сведения о существовании в системе трех тройных соединений.

В 1954 г. В. В. Лапиным [4] из алюмино-бариевых шлаков, образующихся при выплавке алюмино-бариевых сплавов, было получено тройное соединение BaCaAl₄O₈. В шлаке, состоящем на 91—92 % из BaO и Al₂O₃ и на 6,6—9,8 % из CaO, было выявлено преобладание моноалюмината бария, а также присутствие нового алюмината кальция и бария. Состав второй шлаковой фазы определялся путем ее выделения из шлака обработкой HCl (1:1) и химического анализа нерастворимого остатка. Данные химического анализа новой фазы следующие (мас. %): CaO — 13,90; BaO — 36,46; Al₂O₃ — 48,25; MgO — 0,82; SiO₂ — 0,31. Новый алюминат кальция и бария был исследован с помощью рентгенографического и петрографического методов анализа. Сообщается, что минерал оптически положительный,

одноосный, по-видимому, гексагональный, имеет отчетливую спайность по двум направлениям под углом 90° . Светопреломление образцов находилось в пределах: $N_g = 1,856 \div 1,861$; $N_p = 1,846 \div 1,856$; $N_g - N_p = 0,005 \div 0,011$.

В 1962 г. итальянскими исследователями С. Бризи и М. Аппендино-Монторзи впервые было изучено строение системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (при 1250°C) [5]. В результате этого исследования существование соединения $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$ не было подтверждено. Однако, в области, богатой Al_2O_3 , было обнаружено соединение $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ (устойчивое, по крайней мере, до температуры 1450°C), которое может существовать в равновесии, с одной стороны, с BaAl_2O_4 и $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, с другой стороны, с CaAl_4O_7 и твердым раствором $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Существование этого соединения было подтверждено в более поздних работах итальянского исследователя Ф. Мазацца [6], изучавшего систему в интервале температур $1200-1400^\circ\text{C}$ и обнаружившего тройное соединение нестехиометрической формулы, состав которого меняется от $2\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ до $2,3\text{CaO} \cdot 0,7\text{BaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$, а также румынского ученого И. Теореану [7].

П. Аппендино [8] при температуре 1250°C была получена новая тройная фаза $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$, характеризующаяся узким интервалом гомогенности. В работе [9] были уточнены рентгенографические данные для $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ и проиндцирована его субъячейка в предположении моноклинного искажения структуры перовскита с параметрами: $a = 0,42794$ (3); $b = 0,40413$ (4); $c = 0,40285$ (2) нм; $\gamma = 91^\circ 6'$ (2).

Таким образом, в нашем исследовании были учтены три тройных соединения: $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$, $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$.

Экспериментальная часть

Для прогнозирования проявления вяжущих свойств бинарными и тройными соединениями системы была использована концепция электроотрицательности С. С. Бацанова, которая позднее была развита в работах Н. Ф. Федорова [10]. С использованием данной методики нами были рассчитаны относительные электроотрицательности для 16 соединений системы, что позволило ориентировочно судить о возможности проявления вяжущих свойств соединениями, о характере взаимодействия которых с водой пока что неизвестно. Исходные данные были взяты из работы [11], а значения электроотрицательности соединений рассчитывались по методу Сандерсена как среднее

геометрическое электроотрицательностей элементов, входящих в состав соединения. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Установлено, что в зависимости от значения относительной электроотрицательности ($\text{ЭО}_{\text{отн.}}$) алюминаты кальция и бария можно разделить на три группы: 1) соединения, не образующие цементного камня в результате слишком интенсивного взаимодействия с водой ($\text{ЭО}_{\text{отн.}} \leq 0,68$); 2) соединения, проявляющие вяжущие свойства ($0,68 < \text{ЭО}_{\text{отн.}} \leq 0,82$); 3) соединения, не твердеющие вследствие малой реакционной способности по отношению к воде ($\text{ЭО}_{\text{отн.}} > 0,82$).

По нашему мнению, вяжущие свойства могут проявлять тройные соединения $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$ ($\text{ЭО}_{\text{отн.}} = 0,78$) и $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ ($\text{ЭО}_{\text{отн.}} = 0,80$), а тройное соединение $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$, имеющее $\text{ЭО}_{\text{отн.}} = 0,68$, будет слишком активно взаимодействовать с водой и, как следствие, не будет образовывать прочного цементного камня.

В качестве исходных сырьевых материалов для синтеза тройных соединений использовались углекислые кальций и барий марки ХЧ и оксид алюминия марки ЧДА. Заданный химический и фазовый состав сырьевых смесей для синтеза тройных соединений представлен в табл. 2. Помол и смешение сырьевых шихт заданного состава осуществлялся по «мокрому» способу (влажность смеси составляла

Таблица 1

Электроотрицательность бинарных и тройных соединений системы $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3$

Соединение	Электроотрицательность соединения ($\text{ЭО}_{\text{соед.}}$)	Относительная электроотрицательность ($\text{ЭО}_{\text{соед.}}/\text{ЭО}_{\text{H}_2\text{O}}$)	Вяжущие свойства*
$\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	2,49	0,62	×
$\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	2,53	0,63	×
$\text{Ba}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$	2,57	0,64	×
$\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{O}_8$	2,65	0,66	×
$\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	2,71	0,67	×
$\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$	2,75	0,68	×
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	2,79	0,69	+
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	2,93	0,73	+
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	3,07	0,76	+
BaAl_2O_4	3,11	0,77	+
$\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$	3,15	0,78	Δ
CaAl_2O_4	3,19	0,79	+
$\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$	3,23	0,80	Δ
CaAl_4O_7	3,32	0,82	+
$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$	3,42	0,84	—
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	3,44	0,85	—

* Обозначения:

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

50 мас. %) в течение 10—15 ч до полного прохождения через сито № 006. Из высушенных смесей методом полусухого прессования формовались образцы-цилиндры (влажность материала достигала 4—6 мас. %, удельная нагрузка прессования — 50 МПа). Обжиг образцов осуществлялся в криптоловой печи при температуре 1400 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре синтеза 3 ч с последующим воздушным охлаждением. Полнота синтеза соединений контролировалась химическим методом анализа по отсутствию свободных оксидов кальция и бария [12].

Таблица 2

Заданный химический и фазовый состав сырьевых смесей

Химический состав, мас. %			Фазовый состав, мас. %		
CaO	BaO	Al ₂ O ₃	BaCa ₂ Al ₈ O ₁₅	BaCaAl ₄ O ₈	Ba ₃ CaAl ₂ O ₇
16,66	22,77	60,57	100	—	—
13,57	37,10	49,33	—	100	—
8,33	74,43	17,24	—	—	100

Фазовый состав продуктов синтеза исследовался с привлечением рентгенофазового метода анализа на дифрактометре ДРОН-ЗМ (излучение Cu- K_α). Результаты исследования представлены на рис. 1—3.

В результате проведенных экспериментальных исследований было подтверждено существование в системе тройных соединений BaCa₂Al₈O₁₅ и Ba₃CaAl₂O₇. Выявлено, что верхняя граница существования Ba₃CaAl₂O₇ значительно превышает 1250 °С и оно присутствует в системе, по крайней мере, до температуры 1400 °С (см. рис. 2). В образцах состава BaCaAl₄O₈ фиксировалось присутствие только CaAl₂O₄ и BaAl₂O₄ (см. рис. 3).

С целью проверки вероятности образования соединения BaCaAl₄O₈ был проведен термодинамический анализ следующих возможных твердофазных реакций его образования в системе CaO—BaO—Al₂O₃:

- 1) $2\text{CaCO}_3 + 2\text{BaCO}_3 + 4\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{CaBaAl}_4\text{O}_8 + 4\text{CO}_2$;
- 2) $\text{CaCO}_3 + \text{BaCO}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2$;
- 3) $\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{BaAl}_2\text{O}_4 = \text{CaBaAl}_4\text{O}_8$.

Термодинамический анализ проводился путем расчета изменения величины свободной энергии Гиббса, учитывающей

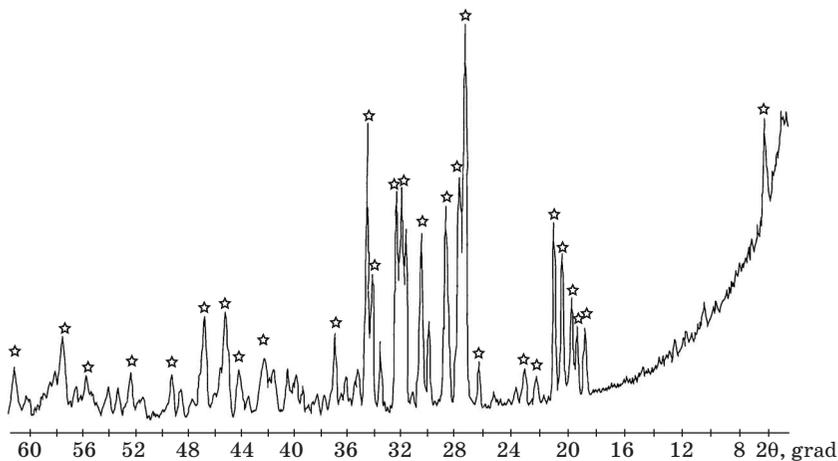


Рис. 1. Рентгенограмма спека тройного соединения $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ ($t_{\text{обж}} = 1400^\circ\text{C}$):

☆ — $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$

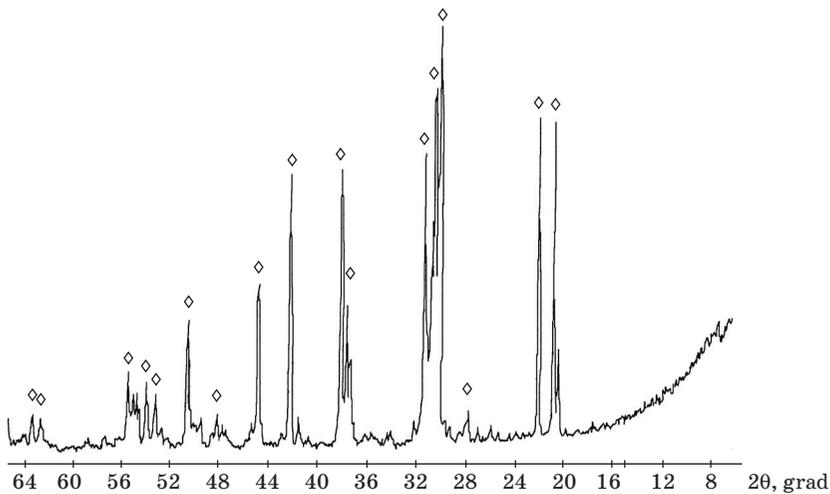


Рис. 2. Рентгенограмма спека тройного соединения $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ ($t_{\text{обж}} = 1400^\circ\text{C}$):

◇ — $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$

изменение теплоемкости соединений от температуры. Необходимые для расчета исходные термодинамические константы взяты из [13; 14]. Неизвестная энтальпия образования для тройного соединения $\text{CaBaAl}_4\text{O}_8$ рассчитывалась в соответствии с методикой, изложенной в работе [15]. Значения изменения величины энергии Гиббса $\Delta G = f(T)$ для исследуемых реакций приведены в табл. 3.

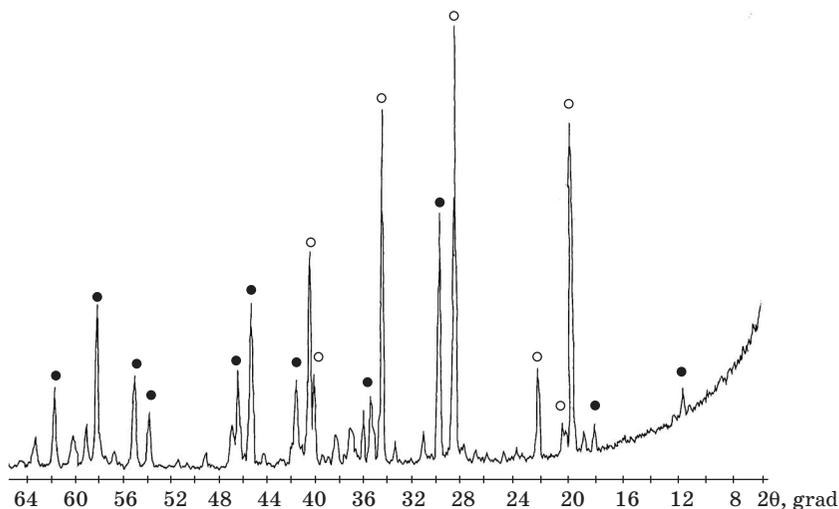


Рис. 3. Рентгенограмма спека тройного соединения $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$ ($t_{\text{обж}} = 1400^\circ\text{C}$):

● — CaAl_2O_4 ; ○ — BaAl_2O_4

Как свидетельствуют результаты расчетов, в смеси, состоящей из глинозема и углекислых кальция и бария, будут образовываться моноалюминаты кальция и бария. Образование тройного соединения $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$ термодинамически невозможно, как из сырьевой смеси, так и из CaAl_2O_4 и BaAl_2O_4 , во всем изученном интервале температур (800—2000 К). По-видимому, образование $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$ в шлаке [4] можно объяснить более сложным составом шлака (наличие небольших количеств SiO_2 , MgO и F). Кроме того, следует учитывать, что в шлаке это соединение выделялось из расплава при более высоких температурах, в то время как мы (так же, как и авторы [5]) проводили синтез в твердой фазе при более низких температурах.

С привлечением методики малых образцов М. И. Стрелкова [12] были исследованы физико-механические свойства синтезированных составов.

Коэффициент массового

Таблица 3
Изменение величины свободной энергии Гиббса

Температура, К	ΔG , кДж/моль, для реакций		
	1	2	3
800	336,40	-1684,19	96,24
1000	342,56	-1786,05	160,69
1200	372,81	-1891,69	235,71
1400	423,02	-2000,55	319,51
1600	490,34	-2112,23	410,86
1800	572,65	-2226,43	508,84
2000	668,31	-2342,93	612,73

поглощения гамма-излучения, характеризующий защитные свойства вещества или материала против действия ионизирующего излучения, рассчитывался по формуле, представленной в работе [16]:

$$\mu = \frac{X_1\mu_1 + X_2\mu_2 + \dots + X_i\mu_i}{100},$$

где μ — коэффициент массового поглощения цемента, $\text{см}^2/\text{г}$; X_1, X_2, \dots, X_i — содержание в цементе химических элементов, мас. %; $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i$ — коэффициенты массового поглощения химических элементов цемента, $\text{см}^2/\text{г}$. Исходные параметры μ химических элементов брались из [17].

Результаты и их обсуждение

Результаты испытания физико-механических свойств клинкеров, полученных на основе тройных соединений системы $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3$, представлены в табл. 4. Установлено, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с данными теоретических расчетов возможности проявления вяжущих свойств по методике С. С. Бацанова.

Таблица 4

Физико-механические и технические свойства клинкеров, полученных на основе тройных соединений системы $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3$

Соединение	В/Ц	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте				Коэффициент массового поглощения μ , $\text{см}^2/\text{г}$
		начало	конец	1 сутки	2 суток	7 суток	28 суток	
$\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$	0,31	0-55	1-11	Не определялось	9,2	12,2	12,2	113,87
$\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$	0,25	0-17	0-33	40,8	51,0	63,2	57,1	152,67
$\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$	1,64	0-15	1-15	Не определялось	0	2,0	2,2	256,32

Выявлено, что соединение $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ бурно реагирует при затворении с водой, причем реакция взаимодействия сопровождается повышением температуры до 55°C и увеличением объема смеси. Кроме того, повышение температуры приводит к интенсивному испарению воды и, как следствие, увеличивается водопотребность ($\text{В/Ц} = 1,64$). Образцы характеризуются высокой пористостью и низкой прочностью при сжатии (2 МПа после 28 суток твердения).

Подтверждено наличие вяжущих свойств у тройного соединения $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$, для которого при физико-механических испытаниях отлитых образцов после 28 суток твердения предел прочности при сжатии составил 12 МПа. Данное соединение может использоваться при получении кальций-бариевого глиноземистого цемента, но в комбинации с соединениями, имеющими более высокую механическую прочность, например, с моноалюминатами кальция и бария.

Несмотря на то что существование соединения $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$ не было подтверждено нашим исследованием, композиция данного химического состава, содержащая моноалюминаты кальция и бария, может быть использована в качестве основы для получения огнеупорного глиноземистого цемента, поскольку характеризуется быстрыми сроками схватывания (начало 17 мин, конец — 33 мин), низким водоцементным отношением ($\text{В/Ц} = 0,25$), является быстротвердеющим и высокопрочным вяжущим (предел прочности при сжатии после суток твердения достигает 40 МПа, после 7 суток — 63 МПа).

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные полностью согласуются с результатами теоретических расчетов.

С целью выявления возможности использования синтезированных цементов в качестве защитных вяжущих от γ -излучения была проведена оценка их защитных свойств по коэффициенту массового поглощения (см. табл. 4). Установлено, что коэффициент массового поглощения полученных вяжущих находится в пределах 113—256 $\text{см}^2/\text{г}$. Следует отметить, что коэффициент массового поглощения синтезированных составов в 2—5 раз превышает соответствующий показатель для обычного глиноземистого цемента, который находится в пределах 50—60 $\text{см}^2/\text{г}$.

Заключение

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований тройных соединений системы $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3$ подтверждено существование двух соединений — $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$. Установлено, что соединение $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ существует в системе, по крайней мере, до температуры 1400 °С. Определены физико-механические и технические свойства цементов, полученных на основе тройных соединений системы.

Представленные результаты являются продолжением теоретических и экспериментальных исследований по разработке

физико-химических принципов получения специальных вяжущих полифункционального назначения в четырехкомпонентной системе $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Библиографический список

1. Структура и свойства алюминатов бария-кальция $(3-x)\text{BaO} \cdot x\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ / Н. П. Бродниковский, Л. А. Верменко, О. И. Коновалюк, С. П. Ракитин // Электронная техника (серия «Материалы»). — 1980. — Вып. 4. — С. 20—28.
2. Синтез и свойства алюминатов бария-кальция $(4-x)\text{BaO} \cdot x\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ / Л. А. Верменко, А. Е. Зуев, Т. Н. Зуева, С. П. Ракитин // Электронная техника (серия «Материалы»). — 1984. — Вып. 3. — С. 64—67.
3. Вогнетривкі бетони на основі цементів системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / О. В. Миргород, Г. М. Шабанова, В. В. Тараненкова, К. А. Житанер / Вісник Нац. техн. ун-ту «ХП». — Х. : НТУ «ХП». — 2004. — № 34. — С. 7—10.
4. Лапин В. В. К минералогии алюмино-бариевых шлаков / В. В. Лапин // ДАН СССР. — 1954. — Т. 96, № 5. — С. 1037—1039.
5. *Brisi C.* Ricerche sul sistema calce-ossido di barrio-allumina / C. Brisi, M. Appendino-Montorsi // Ann. chimica. — 1962. — Vol. 52, № 9—10. — P. 785—794.
6. *Massazza F.* Sulla preparazione di cementanti idraulici a base di alluminati di calcio e bario. Nota I. Esame allo stato solido del sistema $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / F. Massazza // Ann. chimica. — 1963. — Vol. 53, № 7. — P. 1002—1017.
7. *Teoreanu I.* Cementi refrattari nello pseudosistema $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ / I. Teoreanu, N. Ciocea // Cemento. — 1980. — Vol. 77, № 1. — P. 3—10.
8. *Appendino P.* Research on the ternary calcium oxide—barium oxide—alumina system / P. Appendino // Ceramurgia. — 1972. — Vol. 11, № 2. — P. 103—107.
9. О возможности замещения бария на кальций (стронций) в алюминатах составов $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ и $\text{Ba}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$ / Л. Н. Лыкова, М. В. Паромова, З. Я. Куликова [и др.] // Неорганические материалы. — 1991. — Т. 27, № 4. — С. 782—785.
10. *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.
11. *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.
12. *Бутт Ю. М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. — М. : Высш. шк., 1973. — 504 с.
13. Термические константы веществ / [под ред. В. П. Глушко]. — М. : Наука, 1979. — Вып. 9. — 574 с.
14. Термодинамические свойства двойных и тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / Г. Н. Шабанова, О. В. Миргород, В. В. Тараненкова [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2005. — № 1. — С. 2—6.
15. *Тараненкова В. В.* Методика розрахунку стандартних ентальпій утворення складних кисневих неорганічних сполук / В. В. Тараненкова // Львівські хімічні читання-2011 : 13 наук. конф., 29 трав. — 1 черв. 2011 р. : зб. наук. праць. — Львів : Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2011. — Ф 46.
16. *Дубровский В. Б.* Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений / В. Б. Дубровский, З. Аблевич. — М. : Стройиздат, 1983. — 240 с.
17. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Гинье А. — М. : Гос. изд. физ.-мат. лит-ры, 1961. — 604 с.

Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.