

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ф. И. ВАСЕНИН

ТЕПЛОТА ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРТОСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 5 I 1948)

Запас внутренней энергии в клинкере портланд-цемента тесно связан с наличием в нем метастабильных форм ортосиликата кальция и является одним из факторов, определяющих гидравлические вяжущие свойства цементов. Имеющиеся в технической литературе данные измерения внутренней энергии ортосиликата кальция, полученные определением теплоты образования в калориметрической бомбе и определением теплот растворения в кислотах (табл. 1), сильно расходятся между собой.

Причиной такого расхождения результатов определения является трудность получения метастабильных форм ортосиликата в чистом виде. Обычно для получения β -формы вводится стабилизирующая добавка CaF_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др. Теплота реакции превращения $\beta \rightarrow \alpha$ -форму не определена из-за невозможности получить α -форму даже при введении стабилизаторов.

В настоящей статье дается наглядное представление о количественном отношении теплот превращения $\gamma \rightarrow \beta$ - и $\beta \rightarrow \alpha$ -форм ортосиликата кальция.

Определение теплоты реакций превращения производилось дифференциальным методом термического анализа. Сущность метода заключается в том, что при наличии нескольких термических эффектов на одной кривой теплота отдельных превращений, пропорциональная размеру площадей эффектов, может быть выражена уравнением $Q_1/Q_2 = k(S_1/S_2)$, где k — коэффициент, зависящий от условий опыта. Это дает возможность, взяв за основу площадь эффекта, теплота реакции которого определена другими методами, с достаточной точностью путем сравнения площадей определять теплоту реакций, отражаемую другими эффектами данной кривой. При отсутствии реперных эффектов они могут быть созданы путем введения в испытуемое вещество небольшого количества твердой или жидкой добавки, инертной по отношению к исследуемому материалу, теплота испарения которой известна и эффект на кривых нагревания не совпадает по температуре.

Таблица 1

Теплота образования в кал/г		Теплота превращения $\gamma \rightarrow \beta$ кал/г	Источник
γ -форма	β -форма		
166,46	—	—	(1)
209,4	—	—	(2)
341,0	347,0	6,0	(3)
556,8	563,0	6,2	(4)
—	572,0	—	(5)

Приведенные ниже результаты определения теплоты реакций превращения дают хорошее совпадение между собой и могут служить основой для суждения о количестве теплоты реакций превращения γ — β и β — α -форм ортосиликата.

В качестве исходного материала применялась γ -форма ортосиликата кальция, полученная из химически чистых реактивов методом спекания. Отделение от β -формы производилось отсеиванием саморассыпавшейся части через сито 10 000 отв/см². Проверка под микроскопом показала, что примесь β -формы не превышала 3%. Определение несвязанной окиси кальция производилось по методу Эмля и показало полное ее отсутствие. Свободная кремнекислота определялась остатком при растворении в соляной кислоте и не была обнаружена.

γ -форма ортосиликата кальция считается практически не гидратирующей и вяжущими свойствами не обладает, поэтому для определения теплоты превращения, кроме данных превращения, приведенных в табл. 2, нами проведены опыты, в которых в качестве эталонирующей добавки бралась вода.

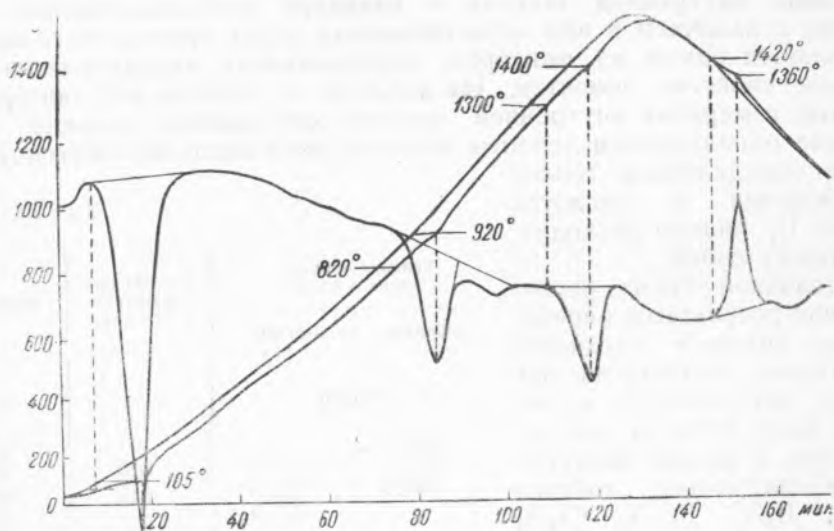


Рис. 1

На рис. 1 приведена одна из диаграмм нагревания и охлаждения γ -формы ортосиликата с эталонирующей добавкой воды, полученная при записи на усовершенствованной установке с автоматическим подъемом температуры при помощи автореостата (6, 7). Как видно на диаграмме, при нагревании получается три больших четко выраженных эндотермических эффекта. Первый — низкотемпературный эффект в интервале 80—290°С с максимумом при 105° — вызван испарением введенной в ортосиликат воды. Второй — двойной эффект с началом реакции 820°, как нами показано ранее (8), вызван переходом γ -формы в β - и β' -форму. Третий — высокотемпературный эффект с началом 1300° — вызван превращением β -формы в α -форму. Диаграмма охлаждения, данная на том же рисунке, показывает на обратимость реакции превращения $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -форм при охлаждении со скоростью около 10° в минуту.

Размер и отношение площадей этой диаграммы при нагревании и охлаждении приведены в табл. 2, опыт № 3.

Запись диаграмм нагревания и охлаждения, площади эффектов которых приведены в табл. 2, производилась при различной чувствительности дифференциальной терморпары со скоростью нагревания

Таблица 2

№ опыта	Площадь эффекта в мм ²			Отношение площадей	Площади, приведенные к 1		Теплота превращения в кал/г
	$\gamma-\beta$	$\beta-\alpha$	$\alpha-\beta$		$\frac{\gamma-\beta}{\beta-\alpha}$	$\gamma-\beta$	
1	340	270	186	1,26	256	186	4,50
2	304	247	207	1,23	228	170	4,62
3	388	285	209	1,36	291	197	4,20
4	408	325	220	1,26	306	224	4,54
5	490	400	270	1,23	368	276	4,65
6	103	86	76	1,20	78	59	4,70
7	417	308	—	1,35	314	212	4,20
8	153	124	—	1,23	115	86	4,60
9	188	152	—	1,24	141	105	4,61
10	175	138	—	1,27	131	95	4,50

12—13° в минуту. В качестве эталона в семи опытах бралась окись алюминия и в трех (№№ 3, 4, 6) — окись магния. Вес пробы в опытах №№ 4, 5, 9 был 5,000 г, в опыте № 1—4,6730 г + 0,3270 г воды, в опыте № 3—4,5605 г + 0,4395 г воды, в опыте № 7—4,4300 г, в других опытах точно не фиксирован.

Как видно из таблицы, изменение чувствительности дифференциальной термопары в 2—3 раза при одинаковой скорости нагревания не вносит большого изменения в отношении площадей термических эффектов, которое в среднем остается равным 1,25. Уменьшение площади обратного превращения можно считать показателем частичной стабилизации высокотемпературной модификации ортосиликата.

При вычислении теплоты превращения $\beta-\alpha$ сравнением с тепловым эффектом $\gamma-\beta$ теплота превращения $\gamma-\beta$ взята равной 6,2 кал/г, согласно определению методом растворения в смеси кислот Лерча и Браунмиллера (4); эта величина мало отличается от данных Йогансена и Торвальдсона (3) (6,0 и 6,5 кал/г).

Употреблявшийся для сравнения площадей коэффициент, величина которого зависит в основном от неравномерности температурных шкал милливольтметров, фиксирующих дифференциальную линию, вычислялся по формуле: $k=1+0,000454 t/2+0,00040 h/2+C$, где t — температура максимума эффектов, h — высота кинка от нулевого положения дифференциальной термопары, C — поправки, не зависящие от гальванометров. Коэффициенты второго и третьего слагаемых представляют среднее приращение на 1° шкалы термопары материала и на 1 деление шкалы дифференциальной термопары. Коэффициент второго слагаемого вычислен из размеров шкалы термопары материала по формуле $(a-b)/T$, где T — размер температурной шкалы, равной 1500° С; a — размер наибольшего градуса шкалы, равный 0,122 мм, b — размер наибольшего градуса, равный 0,072 мм. Для различной чувствительности дифференциальной термопары коэффициентом его слагаемого взято среднее значение отклонений, вычисленное по аналогичной формуле. Четвертое слагаемое C имеет, по нашему мнению, меньшее значение, чем первые два, и при расчете не учитывалось.

Таким образом, на основе имеющихся в литературе данных о теплоте превращения $\gamma-\beta$, как видно из табл. 2, теплоту превращения ортосиликата кальция из $\beta-\alpha$ -форму можно считать равной 4,5 кал/г.

Определение теплот превращения сравнением с площадью эффекта испарения введенной в силикат воды дает повышенные результаты ($\gamma-\beta=12,7-16,4$ кал/г, $\beta-\alpha=9,2-11,3$ кал/г), что следует отнести

за счет неучтенной частичной гидратации γ -формы ортосиликата кальция и теплоты смачивания.

Выводы. Применение термического анализа для определения теплот реакций превращения, обратимых при высоких температурах, наглядно представляя размеры тепловых эффектов, сделало возможным определение теплоты превращения β — α -форм ортосиликата кальция.

Поступило
5 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Tschernobaeff et L. Wologdina, C. R., 154, 206 (1912). ² R. Nacken. Zement, 19, 818, 847 (1930). ³ O. K. Johansson and T. Thorwaldson, J. Am. Chem. Soc., 56, 2327 (1934). ⁴ W. Lerch and L. T. Braunmiller, J. Research, NBS, 18, 609, 997 (1937). ⁵ H. Insley, E. P. Flint, E. S. Newman and J. A. Swenson. Cem. Lime Manuf., 11, 18, 264 (1938). ⁶ Ф. И. Васенин, Булл. Всесоюз. н.-и. ин-та цементов (ВНИЦ), 1, 79 (1937). ⁷ Ф. И. Васенин, Зав. лаб., 9, 927 (1940). ⁸ Ф. И. Васенин, ЖПХ, 1 (1948).