

Н. А. ТОРОПОВ и Е. Р. СКУЕ

## О ВЛИЯНИИ ФТОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ АЛЮМОФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 28 IV 1954)

При изучении трехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  Браунмиллером и Боггом <sup>(1)</sup> было установлено существование серии твердых растворов между двухкальциевым ферритом  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . В дальнейшем Н. А. Тороповым, Л. Д. Мерковым и Н. А. Шишаковым <sup>(2)</sup> было показано и Швайзе <sup>(3)</sup> подтверждено, что эта серия твердых растворов, общая формула которых имеет вид  $2\text{CaO}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ , включает также и еще более обогащенные глиноземом составы, вплоть до  $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кристаллы рассматриваемых твердых растворов алюмоферритов кальция образуют так называемый «целит» портландцементного клинкера, и в значительной степени определяют собой ряд технических свойств портландцемента.

В нашей работе было изучено влияние некоторых фтористых соединений на стабильность указанных твердых растворов при высоких температурах, поскольку в настоящее время фтористые соли и, в частности, фтористый кальций и некоторые соли кремнефтористоводородной кислоты находят себе применение при обжиге портландцементного клинкера.

Влияние добавок фтористых солей на устойчивость силикатов и алюминатов кальция при высоких температурах было изучено Эйтелем <sup>(4, 5)</sup>. О влиянии же фтористых солей на ферриты и алюмоферриты кальция соответствующих данных в литературе нами не обнаружено. По данным Эйтеля, фтористый кальций способствует разложению трехкальциевого силиката при медленном охлаждении обжигаемых образцов на двухкальциевый силикат и свободную окись кальция. Трехкальциевый алюминат в присутствии фтористого кальция является неустойчивым соединением и распадается на пятикальциевый трехалюминат и свободную окись кальция.

В нашем исследовании в качестве объектов были выбраны следующие вещества:  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , являющиеся членами серии твердых растворов  $2\text{CaO}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ . Синтез проводился как из смесей чистых окислов, так и с соответствующими добавками фтористых солей.

Исходные смеси обжигались в платиновых тиглях в печи с платиновым нагревателем со скоростью подъема температуры в  $300^\circ$  час. При максимальной температуре  $1300-1350^\circ$  материал выдерживался в течение 3 час. Затем материал извлекался из печи и вновь подвергался растрению и повторному обжигу еще два раза в тех же условиях. Завершение процессов минералообразования контролировалось по содержанию свободной извести. Полученные препараты исследовались под микроскопом в проходящем и отраженном свете, химическим анализом определялось в них содержание свободной (не вступившей в реакцию) окиси кальция и количество фтора. Кроме того, часть образцов была подвергнута рентгенографическому исследованию.

При синтезе двухкальциевого феррита из чистых окислов, а также с добавками 10 и 25 вес.%  $\text{CaF}_2$  не было обнаружено появления каких-либо вновь образующихся продуктов. Как двухкальциевый феррит, так и фтористый кальций не обнаруживали изменения оптических свойств, и

на рентгенограммах также не наблюдалось появления каких-либо дополнительных линий. Таким образом, было установлено, что  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  является устойчивым соединением в присутствии фтористого кальция. Совершенно иная картина была обнаружена в препаратах состава  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , обжигавшихся с теми или иными количествами фтористого кальция или фтористого алюминия.

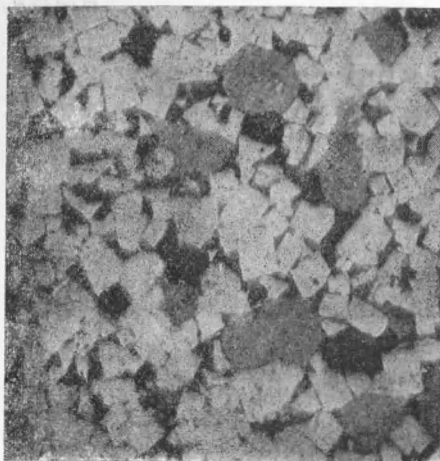


Рис. 1. Микроструктура образца 90%  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\% \text{CaF}_2$ .  $\times 600$ .  
Свет отраженный

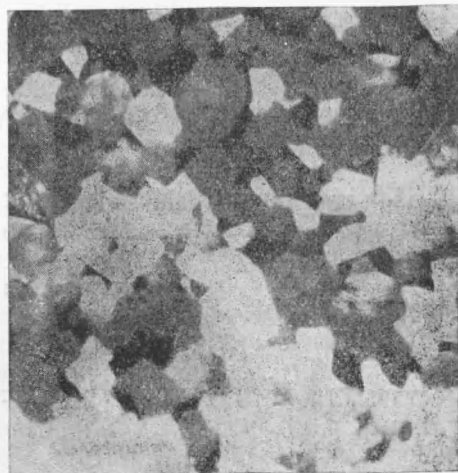


Рис. 2. Микроструктура образца 90%  $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\% \text{CaF}_2$ .  $\times 600$ .  
Свет отраженный

Если при обжиге смесей чистых окислов, взятых в указанных выше молекулярных соотношениях 4:1:1 и 6:2:1, были получены вполне гомогенные препараты, представлявшие собой кристаллы алюмоферритного твердого раствора, то в образцах, где добавлялось то или иное количество фтористой соли, однородного вещества получить уже не удавалось ни в одном случае. Во всех образцах как состава 4:1:1, так и 6:2:1 констатировалось наличие трех фаз. На микрофотографиях рис. 1 и 2, снятых с препаратов состава 4:1:1 и 6:2:1 в отраженном свете, содержащих 10%  $\text{CaF}_2$ , можно отчетливо наблюдать светлые таблитчатые кристаллы алюмоферритной фазы и наряду с ними округлые и шестиугольные кристаллы, имеющие более темную окраску, обусловленную меньшей отражающей способностью этих кристаллов. Кристаллы фтористого кальция образуют мельчайшие октаэдрические включения в основных минералах образцов.

Определение оптических свойств темносерых кристаллов в иммерсионных жидкостях показало, что они относятся к стабильной  $\alpha$ -модификации  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $N = 1,608$ ). Рентгенографические данные полностью подтвердили это определение. Увеличение времени высокотемпературной термической обработки не изменяло фазового состава и количественных соотношений между светлыми и темными кристаллическими составляющими. Поскольку химический анализ указывал на неизменность химического состава образцов за время термической обработки, за исключением улетучивания незначительных количеств фтора, можно было считать достигнутым определенное равновесное состояние в системе. Поэтому выделение в чистом виде  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , естественно, должно было обусловить обогащение алюмоферритной фазы — светлых пластинчатых кристаллов железосодержащим компонентом, а именно,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Однако прямое определение химического состава этой обогащенной окисью железа или просто железосодержащей фазы было затруднено следующими обстоятельствами: 1) наличие тесных взаимных прорастаний

Таблица 1

Подсчет содержания  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , выделившегося в результате разложения  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{CaF}_2$

| Состав образца<br>(вес. %)                                              | 99% $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+1% $\text{CaF}_2$ | 95% $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+5% $\text{CaF}_2$ | 90% $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+10% $\text{CaF}_2$ | 75% $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+25% $\text{CaF}_2$ | 50% $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+50% $\text{CaF}_2$ |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Содержание<br>$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$<br>(объемн. %) | 8,6                                               | 14,9                                              | 12,7                                               | 13,2                                               | 9,5                                                |

не позволяло выделить центрифугированием отдельные фазы из клинкеров; 2) отсутствие методов химического разделения алюминатов и алюмоферритов кальция; 3) незначительность изменения оптических и рентгеновских констант в алюмоферритной серии твердых растворов.

Таблица 2

Количественное содержание отдельных фаз, получившихся в результате разложения  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{CaF}_2$  (в вес. %)

| Наименование фазы                                    | С о с т а в о б р а з ц а                          |                                                   |                                                    |                                                    |                                                    |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                                      | 60 % $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+1% $\text{CaF}_2$ | 95% $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+5% $\text{CaF}_2$ | 90% $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+10% $\text{CaF}_2$ | 75% $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+25% $\text{CaF}_2$ | 50% $\text{C}_4\text{AF} +$<br>+50% $\text{CaF}_2$ |
| $\text{CaF}_2$ . . . . .                             | 0,9                                                | 2,8                                               | 4,9                                                | 21,3                                               | 41,3                                               |
| $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . . | 6,15                                               | 10,7                                              | 8,86                                               | 7,64                                               | 4,4                                                |
| Железосодержащая фаза . . . . .                      | 92,95                                              | 86,5                                              | 86,24                                              | 71,06                                              | 54,59                                              |

Поэтому для определения состава железосодержащей фазы из клинкеров, обжигавшихся в присутствии фтористого кальция, оказалось необходимым прибегнуть к определению относительных количеств железосодержащей фазы и алюмината  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  путем планиметрических подсчетов в шлифах. Содержание фтористого кальция вычислялось из данных химического анализа на фтор и, после соответствующих пересчетов на весовые проценты количеств всех составляющих, из валового анализа по разности был вычислен химический состав железосодержащей фазы. Результаты определения количественного содержания отдельных фаз в образцах  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , обжигавшихся с различными добавками  $\text{CaF}_2$ , приведены в табл. 1 и 2.

Изменение количественных соотношений между отдельными фазами определяется рядом причин: 1) абсолютным содержанием подвергающегося распаду алюмоферрита, в частности  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2) для малых добавок  $\text{CaF}_2$  (вплоть до 5%) имеет значение количество  $\text{F}_2$ . Но во всех случаях, как это видно из табл. 3, расчетные составы железосодержащих фаз получаются очень близкими между собой, что служит указанием на достижение условий фазового равновесия в опытах.

Аналогичные результаты были получены также и при введении фтористых солей, в частности  $\text{CaF}_2$  и  $\text{AlF}_3$ , в состав препаратов, обжигавшихся с целью получения однородных кристаллов  $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Если из смесей чистых окислов в соответствующих условиях термообработки можно было получить однородные кристаллы, то при введении фтористых солей всегда происходило выделение кристаллов  $\alpha$ - $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , причем в этом случае количество их резко превышало таковое, возникавшее при этом распаде  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (см. рис. 1 и 2), и наряду с этим наблюдалась кристаллизация железосодержащей фазы, обогащенной  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В заключение была проведена серия опытов, в которых фтористые соли вводились уже не в исходную шихту, предназначенную для получения того или иного алюмоферрита, а добавлялись к заранее синтезированным однородным образцам этих алюмоферритов и такие смеси вносились в разогретое до высокой температуры печное пространство. Оказалось, что и в этих условиях и притом с очень значительными скоростями, в течение нескольких минут и даже десятков секунд, происходит описанный выше

Составы железосодержащих фаз, полученных в результате разложения  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{CaF}_2$

| №№<br>препа-<br>ратов | Состав исход-<br>ной смеси<br>(вес. %) |                | Состав железосодержа-<br>щей фазы (вес. %) |                         |                         | Формула железосодержащей фазы                                                  | CaO<br>$\text{Al}_2\text{O}_3 +$<br>$+\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
|-----------------------|----------------------------------------|----------------|--------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                       | $\text{C}_4\text{AF}$                  | $\text{CaF}_2$ | CaO                                        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |                                                                                |                                                              |
| 1                     | 99                                     | 1              | 45,87                                      | 18,94                   | 35,19                   | $4,4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,18\text{Fe}_2\text{O}_3$  | 2,02                                                         |
| 2                     | 95                                     | 5              | 45,77                                      | 17,13                   | 37,10                   | $5 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4\text{Fe}_2\text{O}_3$     | 2,09                                                         |
| 3                     | 90                                     | 10             | 45,81                                      | 17,79                   | 36,40                   | $4,6 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3\text{Fe}_2\text{O}_3$   | 2,0                                                          |
| 4                     | 75                                     | 25             | 45,80                                      | 17,65                   | 36,55                   | $4,73 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,32\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2,04                                                         |
| 5                     | 50                                     | 50             | 45,86                                      | 18,65                   | 35,49                   | $4,47 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,24\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2,02                                                         |

распад (рис. 3 и 4) алюмоферрита на механическую смесь пятикальциевого трехалюмината и железосодержащую фазу, близкую по своему составу к  $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Опыты нагревания кристаллов этого состава с фтористым кальцием показали, что здесь уже выделения свободного  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , так же как в составах с еще большим содержанием  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , не наблюдается.

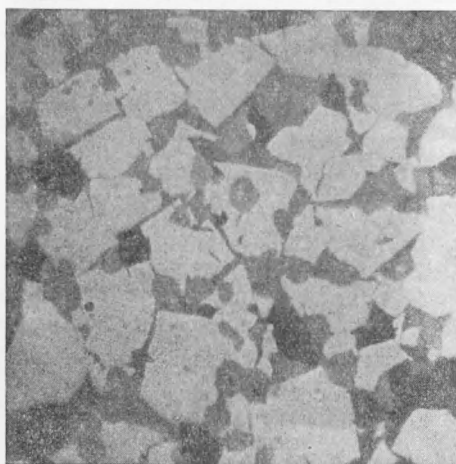


Рис. 3. Микроструктура образца 95%  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ CaF}_2$ .  $\times 600$ .  
Свет отраженный. Отжиг 3 часа



Рис. 4. Микроструктура образца 95%  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ CaF}_2$ .  $\times 600$ .  
Свет отраженный. Отжиг 5 мин.

В результате проведенных экспериментов, таким образом, было установлено, что алюмоферриты кальция,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , подобно трехкальциевому алюминату, в присутствии фтористых солей являются неустойчивыми и распадаются на свободный  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и железосодержащую фазу, близкую по составу к  $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , представляющему, по видимому, особую точку в серии твердых растворов  $2\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ , поскольку известно, например, по данным Чирилли и Бурдесе<sup>(6)</sup>, что в этом составе происходит переход от ферромагнитных к парамагнитным членам этих твердых растворов.

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило  
24 IV 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Hansen, L. Brownmiller, R. Bogue, J. Am. Chem. Soc., **50**, 396 (1928). <sup>2</sup> Н. А. Торопов, Л. Д. Мерков, Н. А. Шишаков, Цемент, № 5, 28 (1937). <sup>3</sup> M. Swayze, Am. J. Sci., **224**, Nos. 1 and 2 (1946). <sup>4</sup> W. Eitel, Zement, H. 30, 17 (1938). <sup>5</sup> W. Eitel, ibid., H. 2, 17; H. 3, 19 (1944). <sup>6</sup> V. Cirilli, A. Burdese, Ricerca Sci., **21**, 1185 (1951).