

Т. И. РОЗЕНБЕРГ, Э. Д. БРЕЙТМАН, О. И. ГРАЧЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТА
КАЛЬЦИЯ С ТРЕХКАЛЬЦИЕВЫМ АЛЮМИНАТОМ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 II 1971)

В литературе имеются весьма ограниченные сведения относительно продуктов взаимодействия минералов цементного клинкера с нитратом кальция. Известно только, что при взаимодействии $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при положительной температуре образуется гидронитроалюминат кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10 - 12\text{H}_2\text{O}$. Впервые чистый гидронитроалюминат кальция был синтезирован Милнусом⁽¹⁾ и Форе⁽²⁾, причем Форе не удалось получить гидронитроалюминат кальция более чем с одной молекулой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Дальнейшими исследованиями⁽³⁾ было также установлено, что при температуре $+20^\circ\text{C}$ C_3A взаимодействует с нитратом кальция с образованием гидронитроалюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, устойчивого в течение длительного периода времени. Однако нигде не указывается, при каких концентрациях нитрата кальция образуется гидронитроалюминат кальция подобного состава. Вместе с тем, анализируя литературные данные, можно отметить совпадение в химическом составе комплексных соединений, образованных солями кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 и CaSO_4) с трехкальциевым алюминатом.

Известно, что при взаимодействии CaSO_4 с C_3A при наличии достаточного количества гипса образуется высокосульфатная форма гидросульфата алюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30 - 32\text{H}_2\text{O}$. При исследовании продуктов взаимодействия CaCl_2 с C_3A ряд авторов⁽⁴⁻⁶⁾ установили, что наряду с низохлоридной образуется и высокохлоридная форма гидрочлоралюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 30 - 32\text{H}_2\text{O}$.

Нами были исследованы системы $\text{C}_3\text{A} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{A} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах как выше, так и ниже 0° . Гидроокись кальция была введена в систему с целью моделирования процессов, протекающих при гидратации цемента в присутствии добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. При этом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ появляется в результате гидратации алита. Исследование было проведено на двух сериях проб. Одна из них представляла собой суспензию из C_3A в растворах нитрата кальция различной концентрации при молекулярных соотношениях между C_3A и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ от 1:3 до 1:10. Во вторую серию проб дополнительно вводилось в виде порошка по 2 моля $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 моль C_3A . Пробы, находившиеся при температурах -10 и $+20^\circ$, затворялись раствором азотнокислого кальция концентрации от 0,61 до 3,355 мол/л, а при -20° — раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрации 2,745 и 3,355 мол/л, и выдерживались при указанных температурах в течение 3 и 30 суток. Осадок, промытый уксусной кислотой и эфиром и просушенный током воздуха, подвергали химическому и рентгенографическому анализу. Рентгенограммы проб представлены на рис. 1.

Опытами установлено, что во всех пробах при температурах -10 и $+20^\circ$ и при концентрации нитрата кальция в растворе 0,61 мол/л образуется моонитратная форма гидронитроалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, для которой характерны дифракционные пики на рентгенограммах с $d = 8,9; 4,45; 2,89; 2,72; 2,48; 2,39; 2,15 \text{ \AA}$ и др. (на рентгенограммах проб, находившихся при температуре $+20^\circ$, некоторые пики несколько смещены вправо).

При расшифровке рентгенограмм всех остальных проб с концентрацией $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в растворе 1,22 мол/л и выше при температурах -10 , -20 и $+20^\circ$ установлено, что полученные дифракционные пики не соответствуют ранее известным соединениям. Проведенный нами химический анализ нового продукта показал, что на 1 моль C_3A приходится 3 моля $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

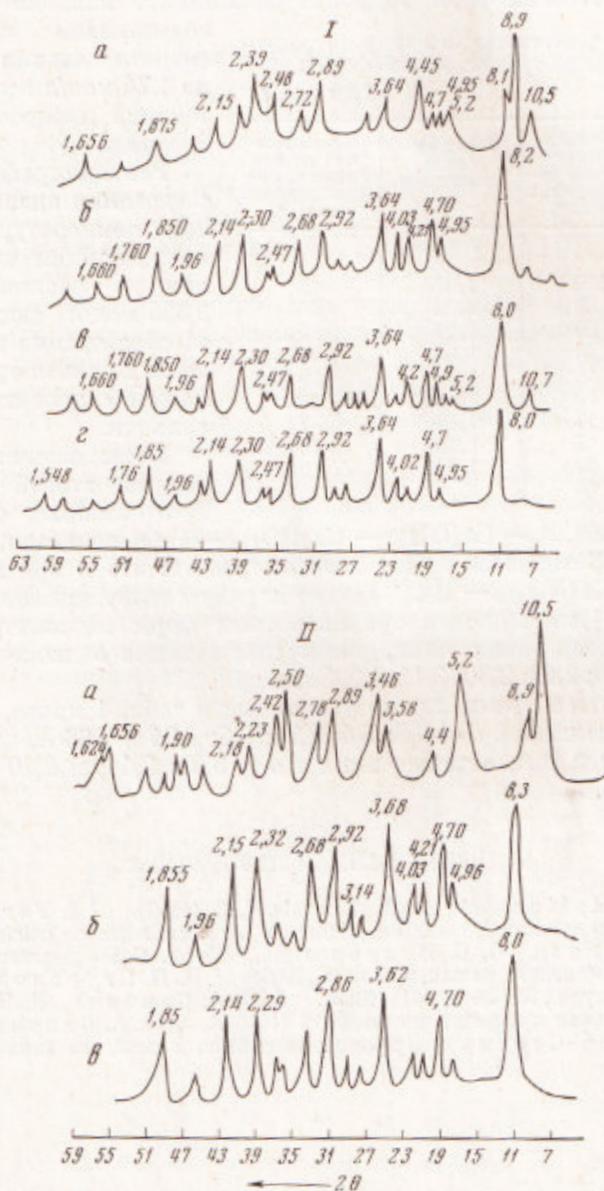


Рис. 1. Рентгенографические исследования системы $\text{C}_3\text{A} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при -10° (I) и $+20^\circ$ (II). Концентрация раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для I: а — 0,61; б — 1,22; в — 1,83; г — 3,355 мол./л; для II: а — 0,61; б — 1,22; в — 2,745 мол./л

Ввиду слабой энергии связи влаги с веществом нам не удалось установить точного количества молекул воды, входящих в гидронитроалюминат кальция трехнитратной формы. Ориентировочно, по данным химического анализа, в нем содержится 11—13 молекул воды. Величина межплоскостных расстояний и сравнительная интенсивность дифракционных эффектов, ха-

ракетные для гидронитроалюмината кальция трехнитратной формы, приведены в табл. 1.

Интересно отметить, что пики, характерные для гидронитроалюмината кальция трехнитратной формы ($d = 8,1; 4,95; 4,70; 3,64$), встречаются также и в рентгенограммах проб, затворенных $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при температуре -10° . Наличие обеих форм гидронитроалюмината кальция объясняется

Характеристика рентгенограммы гидронитроалюмината кальция трехнитратной формы

Таблица 1

Межплоскостные расстояния, Å	Сравнительная интенсивность дифракционных пиков, %	Межплоскостные расстояния, Å	Сравнительная интенсивность дифракционных пиков, %
8,00	100	2,47	15
4,95	30	2,32	65
4,70	50	1,96	15
4,20	30	1,85	30
4,02	15	1,76	20
3,64	70	1,656	10
3,23	17	1,616	7
3,12	25	1,592	10
2,92	60	1,548	10
2,68	40		

повышением концентрации нитрата кальция в растворе до 1,74 мол/л вследствие протекания процессов льдообразования.

Рентгенографические исследования аналогичных проб при температуре -20° и концентрации нитрата кальция в растворе 2,745 и 3,355 мол/л свидетельствуют об образовании в данных условиях только трехнитратной формы гидронитроалюмината кальция.

Исследования, проведенные на второй серии проб, изготовленных с целью изу-

чения системы $\text{C}_2\text{A} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, показали, что в данном случае наблюдаются те же закономерности, что и при изучении системы $\text{C}_2\text{A} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Однако наряду с дифракционными пиками, характерными для моно- и трехнитратных форм гидронитроалюмината кальция, имеются также пики, свидетельствующие о наличии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4,90; 4,20; 2,62; 2,30; 2,11, 1,925$ Å и др.).

В ряде рентгенограмм, кроме указанных в табл. 1 пиков, встречаются дифракционные пики с $d = 6,8; 5,4; 3,74; 3,5; 3,34$ и $2,68$ Å, которые могут быть отнесены к C_2A , а также пики с $d = 3,02; 2,44;$ и $2,10$ Å, характерные для CaCO_3 .

Поступило
23 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. R. W. Mylius, Acta Acad. Aboensis, 7, 3 (1933). ² J. Foret, Recherches sur les combinaisons entre les sels de calcium et les aluminates de calcium, Paris, 1935. ³ З. М. Ларионова, О. С. Волков и др., Сборн. Совершенствование методов исследования цементного камня и бетона, 1968. ⁴ Н. П. Стукалова, Е. П. Андреева, Колл. журн., 30, № 5, 761 (1968). ⁵ Ю. А. Саввина, Н. Н. Серб-Сербина, Строительная промышленность, № 9 (1956). ⁶ Ю. А. Саввина, В. Э. Лейрих, Н. Н. Серб-Сербина, Процессы твердения и свойства «холодного» бетона, Куйбышев, 1957.