

В. П. ВАРЛАМОВ, О. И. ЛУКЬЯНОВА

О ГИДРАТАЦИОННОМ ТВЕРДЕНИИ ЧЕТЫРЕХКАЛЬЦИЕВОГО ТРИАЛЮМИНАТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 31 V 1972)

Новые исследования кристаллической структуры некоторых силикатов кальция (их гидратов), а особенно алюминатов кальция, выполненные академиком Н. В. Беловым с сотрудниками (¹⁻³), представляют интерес в связи с возрождением дискуссии между сторонниками жидкофазного и топохимического механизмов гидратации и других фазовых превращений при твердении неорганических вяжущих веществ. Обнаружение в структуре гидросиликатов кальция моно- или димерных анионных групп, как в C_6S_3H , фазе Y (³), позволяет ожидать, что фазовые превращения в контакте с водной средой у таких соединений будут избирательно протекать по жидкофазному механизму (⁴).

Установление аналогии в структуре алюмината кальция $4CaO \cdot 3Al_2O_3$ (C_4A_3) с известным цеолитом содалитом (¹), казалось бы, напротив, дает возможность рассматривать твердофазовый механизм его гидратации. Обратный процесс, дегидратация близкого по структуре гидроалюмината $Ca_2(AlO_2)_3(OH) \cdot H_2O$ ($C_4A_3H_3$) до C_4A_3 действительно протекает топохимическим, точнее, топотактическим путем (²). Наличие в кристаллической структуре твердой фазы цеолитовых окон, наряду с бесконечными анионными цепочками, дает основу для цеолитного вхождения воды при гидратации, без нарушения или с малыми искажениями кристаллической решетки. Но, с одной стороны, это возможно лишь при достаточной химической стойкости такой цепочки по отношению к воде, как в случае алюмосиликатных цеолитов. Алюмоксановые цепочки в ряде алюминатов кальция от C_3A до CA такой устойчивостью, как известно, не обладают. В то же время топохимический механизм гидратации, когда он осуществляется, не обуславливает однозначно возможности гидратационного твердения, поскольку не обеспечивает создания фазовых контактов большой площади как ведущего признака структур твердения. Действительно, такие известные алюмосиликатные цеолиты, как NaA и NaX , не являются гидравлическими вяжущими веществами.

Из условий гидротермального синтеза $C_4A_3H_3$ следует, что его можно получить гидратацией C_4A_3 в автоклаве при 250° (⁵). Этот процесс сопровождается частичным гидролизом, как следует из предложенной структурной формулы гидрата (¹), т. е. вода входит в структуру не только в молекулярной форме, с которой обычно связывают цеолитный механизм гидратации. Следовательно, можно предполагать протекание гидратации в данном случае по жидкофазному механизму. Поэтому принципиально важно было выяснить, образуются ли дисперсные структуры твердения при гидротермальной обработке C_4A_3 при условии, когда он получен с заведомо близкой к $C_4A_3H_3$ кристаллической структурой, а именно медленным обжигом при невысокой температуре (600°). Дополнительным указанием на механизм гидротермального превращения C_4A_3 может служить обратимость процессов фазовых переходов и образования дисперсных структур при повторных гидратации и дегидратации образцов. Нами проведены соответствующие опыты.

Исходным соединением служил $C_4A_3H_3$, синтезированный из разных веществ (CA и CaO , CA и $Ca(OH)_2$, C_3AH_6 и Al_2O_3 , $C_{12}A_7$ и AlO_3) в гидротермальных условиях. Из гидрата с применением вибрирования го-

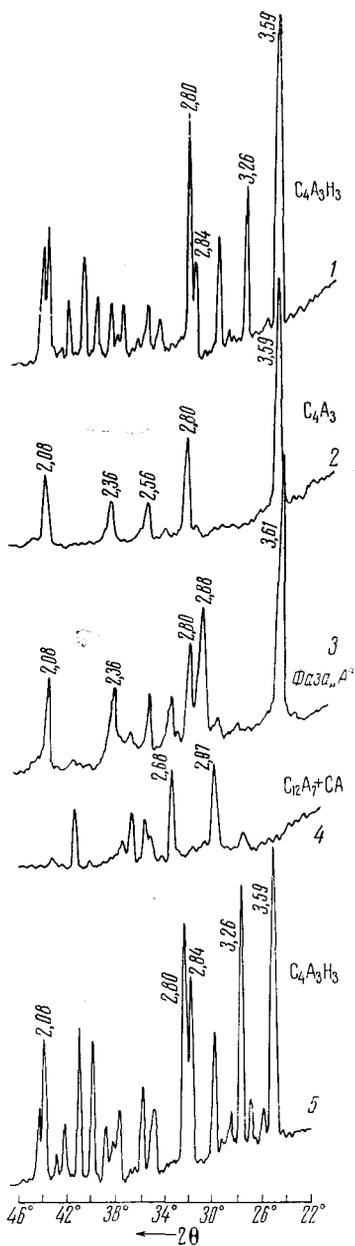


Рис. 1. Рентгенограммы $C_4A_3H_3$ (1) и продуктов его последующей обработки: 2 — медленный обжиг при 600° ; 3 — быстрый обжиг при 700° ; 4 — обжиг при 900° ; 5 — регидратация продуктов обжига в автоклаве 5 суток при 250°

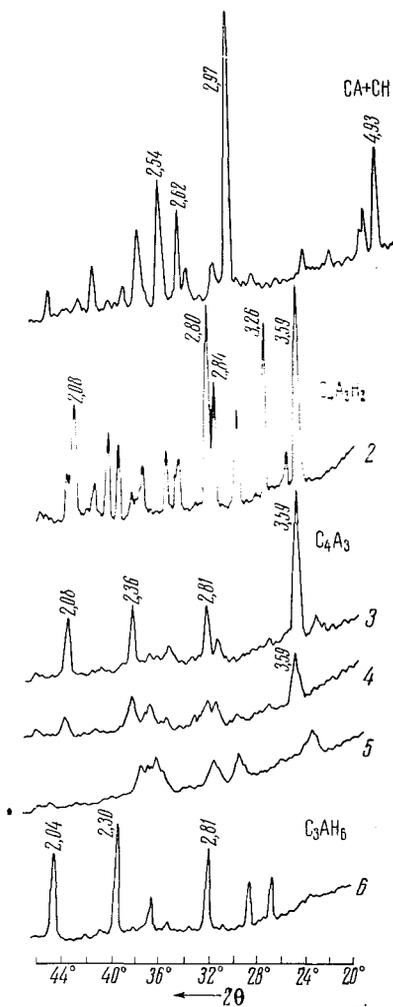


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов взаимодействия в концентрированных водных суспензиях стехиометрической смеси $CaO \cdot Al_2O_3$ и $Ca(OH)_2$ (1, 2) (1 — исходная смесь, 2 — продукт ее обработки в автоклаве при 250° , 5 суток), C_4A_3 , полученного медленной дегидратацией при 600° (3) и после гидратации при нормальных условиях (4—6): 4 — 6 час., 5 — 18, 6 — 48 час. гидратации

товились образцы (кубики с ребром 1,41) для измерения прочности на одноосное сжатие, которые подвергались далее для сравнения различным формам термической и гидротермальной обработки. Материал образцов претерпевал при этом несколько форм фазовых превращений как с уча-

ствием, так и без участия водной среды. На рис. 1 отражены фазовые превращения $C_4A_3H_3$ (кривая 1) в результате обжига до C_4A_3 при 600° (кривая 2) и до смеси СА с $C_{12}A_7$ при 900° (кривая 4), а также при промежуточной по жесткости термической обработке, приводящей к образованию фазы А, описанной ранее (5) (кривая 3). Два последних случая отражают образование при дегидратации продуктов, отличных от C_4A_3 по кристаллической структуре. Обратный процесс взаимодействия с водой при 250° в течение 5 суток во всех случаях вновь приводил к образованию $C_4A_3H_3$ (кривая 5).

Измерения прочности образцов показали, что твердение сопровождало только те случаи превращений, которые происходили в присутствии водной среды. Термическая обработка $C_4A_3H_3$ как до C_4A_3 , так и до фазы А, и до смеси СА и $C_{12}A_7$, не вызывала заметного упрочнения образцов по сравнению с прочностью коагуляционной структуры. Не твердели также образцы из $C_4A_3H_3$, выдержанные 5 суток при 250° , без фазовых изменений. Таким образом, фазовые превращения при дегидратации, не доводимой до спекания образцов, как и возможные процессы перекристаллизации $C_4A_3H_3$ по Кельвину, в контакте с водной средой не вызывали твердения. Напротив, образование $C_4A_3H_3$ как из C_4A_3 , так и из фазы А или смеси СА с $C_{12}A_7$ при 250° в автоклаве приводило к образованию дисперсных структур твердения с прочностью на сжатие $100-120 \text{ кг/см}^2$ (при плотности $1,1 \text{ г/см}^3$). Факт твердения, как и близкие значения прочности, указывает, скорее всего, на подобие механизма фазовых превращений, обуславливающих в этих случаях образование дисперсных структур. Прочность этих структур не изменяется заметно при вторичной термической обработке при 600 или 900° , что не противоречит данным о топотактическом механизме дегидратации.

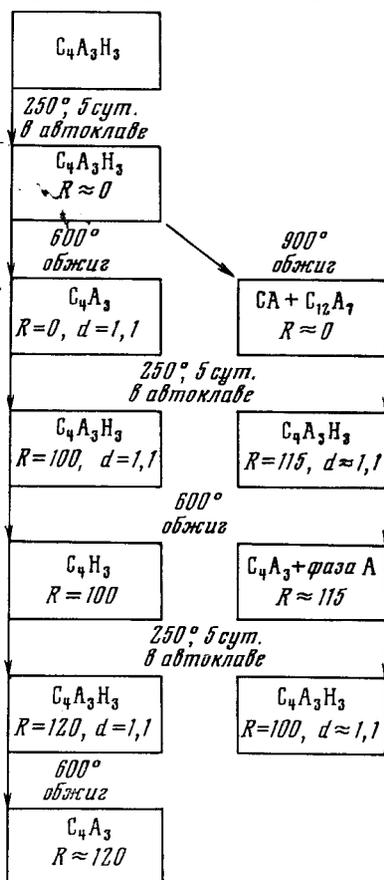


Рис. 3. Схема изменения прочности на сжатие (кг/см^2) вибрированных образцов (кубики, $l = 1,41$, с плотностью $d = 1,1 \text{ г/см}^3$) $C_4A_3H_3$ и продуктов его последовательной гидротермальной и термической обработки

Многочисленное воспроизведение процессов дегидратации и регидратации аналогичных образцов, приготовленных из $C_4A_3H_3$, показано на рис. 3. Во всех случаях рост прочности также наблюдался только в случае фазовых превращений, идущих в контакте с водной средой. Подобная картина наблюдается при непосредственном образовании $C_4A_3H_3$ их стехиометрической смеси СА и $Ca(OH)_2$ в автоклаве (250° , 5 суток). Фазовый состав исходной смеси и продукта реакции отражен на рис. 2 (кривые 1 и 2). Достигнутая в этом случае прочность от 140 до 270 кг/см^2 при вариации плотности (от $1,40$ до $1,58 \text{ г/см}^3$) также не изменялась далее в процессе дегидратации до C_4A_3 (кривая 3) или до СА + $C_{12}A_7$.

Образование структур твердения в контакте с водной средой как в случае гидратации C_4A_3 , так и в случае взаимодействия СА с $Ca(OH)_2$ или с $C_{12}A_7$ в автоклаве говорит в пользу жидкофазного механизма первой из этих реакций аналогично двум другим. Особенно в случае взаимодействия

Са и Са(ОН)₂, взятом для сравнения (рис. 2, 1, 2), нельзя предполагать твердофазового процесса, поскольку эти две фазы предварительно смешивались в виде порошков и их взаимодействие в данных условиях было возможно лишь после предварительного растворения. Твердение таких образцов, состоящих из двух индивидуальных фаз, в контакте с водной средой возможно лишь в результате образования пересыщенных растворов на их основе и выделения новой фазы гидрата (C₄A₃H₃) с одновременным созданием фазовых контактов большой площади. Очевидно, что твердение при гидратации C₄A₃ до C₄A₃H₃ также должно происходить в результате растворения безводного алюмината и выделения гидрата из пересыщенного раствора.

В пользу жидкофазного механизма гидратации C₄A₃ в автоклаве говорит сходство его фазовых превращений при нормальных условиях с процессами при гидратации других алюминатов кальция в ряду C₃A — Са. Во всех случаях конечным устойчивым продуктом является C₃AH₆, что для C₄A₃ отражено на рис. 2 (кривая б). На промежуточных стадиях гидратации C₄A₃ при нормальных условиях образуются сильно аморфизованные фазы (кривые 4 и 5). Образование C₃AH₆ со структурой Са₃[Al(OH)₆]₂ указывает на полный гидролиз алюмооксидных связей исходного алюмината в контакте с водной средой. Протекание этих процессов путем растворения и выделения гидрата ранее убедительно доказано для конечных членов ряда C₃A — Са. Таким образом, химическая нестойкость по отношению к водной среде алюмооксидных анионных цепочек является общим свойством алюминатов кальция и принципиально отличает их от цеолитов алюмосиликатной природы.

Анализ полученных данных показывает также, что образование прочных дисперсных структур автоклавного твердения при гидратации алюминатного цеолита C₄A₃ является следствием жидкофазного механизма его гидратации. Из топотактического механизма дегидратации C₄A₃H₃ не вытекает, таким образом, такой же механизм обратного процесса, гидратации, и нет достаточных оснований для возрождения представлений о твердофазовом механизме гидратации неорганических вяжущих веществ.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Пономарев, Д. М. Хейкер, Н. В. Белов, Кристаллография, **15**, 5, 918; **6**, 1140 (1970). ² В. И. Пономарев, Д. М. Хейкер, Н. В. Белов, ДАН, **194**, № 5, 1072 (1970). ³ Н. В. Белов, Кристаллография, **12**, 5, 775 (1967); Р. И. Ганичев, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, **16**, 5, 893 (1971). ⁴ В. П. Варламов, О. И. Лукьянова, П. А. Ребиндер, ДАН, **194**, № 1, 122 (1970). ⁵ В. П. Варламов, Д. М. Хейкер, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. строительных материалов, **16** (44), 37 (1969).