

Л. Г. ШПИНОВА, М. А. САНИЦКИЙ, В. И. ЧИХ,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ ГИДРООКИСИ КАЛЬЦИЯ В ГИДРАТАЦИИ ДВУХКАЛЬЦИЕВОГО ФЕРРИТА

Портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — важнейший структурный элемент кристаллического каркаса цементного камня. Чтобы попытаться понять совокупность ряда связанных физико-химических явлений процесса формирования микроструктуры цементного камня, прежде всего необходимо выяснить кристаллохимическую роль гидроокиси кальция в них. Отмечая наличие гидроокиси кальция в цементном камне и подробно рассматривая образование и свойства кристаллов портландита и их сростков, авторы (¹) не показывают роль ее в процессах структурообразования.

С этой целью в данной работе приведены результаты длительных наблюдений за поведением гидроокиси кальция при гидратации двухкальциевого феррита. Суспензия $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ с соотношением твердое : вода = 1 : 10 выдерживалась в закрытой пробирке 15 лет. За указанное время произошло расслоение продуктов гидратации $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ по высоте, в результате чего наблюдалось изменение цвета от светлого до темно-коричневого на дне пробирки. Послойный рентгенофазовый анализ (см. рис. 1), проведенный на дифрактометре ДРОН-1 при FeK_α -излучении, показал наличие во всех слоях $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, гетита, также линий, характерных для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а в средних слоях и гидроферрита кальция с $d=9,0$ Å. Количественные соотношения между этими минералами изменялись по высоте пробирки.

На дифрактограммах чистой гидроокиси кальция наиболее интенсивная линия (1011), отвечающая межплоскостному расстоянию 2,63 Å, интенсивность же линии (0001) с $d=4,90$ Å составляет 70–80% от интенсивности первой. На дифрактограмме нижнего слоя продуктов 15-летней гидратации суспензии $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ интенсивность линии с $d=4,90$ Å на порядок превышает интенсивность линии с $d=2,63$ Å. Плотность $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет 2300 кг/см³, а $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 2770 кг/см³. Судя по этим данным, седиментация должна была бы происходить в обратном порядке и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — всплывать на поверхность. Если этого не произошло, то, очевидно, перед нами не гидроокись кальция, а гидроферрит кальция с плотностью более 2770 кг/м³ и дифрактограммой, характерной для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но с измененным соотношением интенсивностей линий. Кроме того, на и.-к. спектрах поглощения этих препаратов полоса валентных колебаний ОН-групп при 3625 см⁻¹ выражена значительно слабее, чем для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и на дифференциальных кривых нагревания эндоэффект дегидратации при 590° С для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сместился в сторону более низких температур.

Все отмеченное находит объяснение в образовании гидроферрита кальция, в котором гидроокись кальция обогащена железом в виде твердого раствора внедрения (с одновременной заменой трех ОН-групп на три O^{2-}).

Слоистая гексагональная решетка портландита типа CdI_2 построена из трехслойных пакетов $\text{HO}-\text{Ca}-\text{OH}$, в которых наружные слои состоят из анионов ОН, уложенных друг на друга по принципу плотнейшей шаровой гексагональной упаковки. В октаэдрических пустотах между анионами располагаются (второй слой) катионы кальция. По сравнению с имеющи-

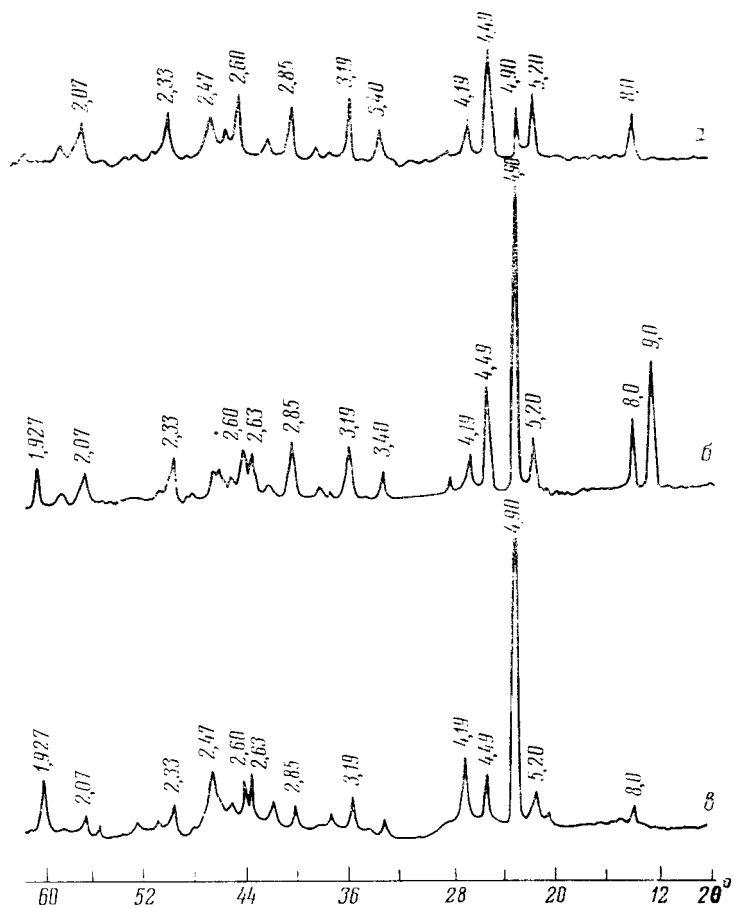


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, гидратированного 15 лет в суспензии с соотношением твердое : вода = 1 : 10. *a* — верхний слой, *б* — средний слой; *в* — нижний слой

ми аналогичную структуру гидроокисями двухвалентных металлов с меньшим ионным радиусом (Mg, Mn, Co, Ni), кристаллическая решетка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ более рыхлая. Наличие постоянного диполя, радикала OH^- , в структуре $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равнозначно сильной поляризации, приводящей к уменьшению координационных чисел. Отношению ионных радиусов Ca^{2+} (1,04 Å) и OH^- (1,4 Å) $r_b : r_a = 0,74$ должна бы соответствовать структура типа CaF_2 с координационными числами 8 и 4, но из-за наличия постоянного диполя образуется переходный тип между координационными и молекулярными решетками: слоистая структура типа CdI_2 с координационными числами 6 и 3.

В результате для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ характерны крупные тетраэдрические пустоты, куда могут внедряться не только атомы Si (в количестве до 25% SiO_2 от общей массы), как это было показано в (2), а также в ряде недавно вышедших сообщений (3, 4), но и более крупный ион Fe^{3+} (0,67 Å) с одновременной заменой трех OH -групп на три равнообъемные O^{2-} . При этом образуются твердые растворы внедрения, в которых атомы одного элемента (железа) не заменяют в структуре атомы второго (кальция), а располагаются в промежутках между ними, занимая свободные тетраэдрические пустоты, подобно тому, что мы имеем в структуре железного окерманита, также с двухслойной гексагональной упаковкой атомов O и OH с чередованием слоев с Ca в октаэдрах и слоев с Fe в тетраэдрах при очень близ-

ком $d_{001}=5,02 \text{ \AA}$. Иными словами, за счет ранее указанной кристаллохимической особенности структуры гидроокиси кальция, возможна (в утроенной формуле $\text{Ca}_3(\text{OH})_6$) замена тетраэдров из четырех гидроксильных групп $[(\text{OH})_4]^{4-}$ на равнозарядные $[\text{FeO}_3(\text{OH})]^{4-}$.

Изоморфизм со внедрением и делает гидроферрит кальция $\text{Ca}_3[\text{FeO}_3(\text{OH})](\text{OH})_2$ или $6\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ рентгеновским аналогом гидроокиси кальция. Разобранный многолетний эксперимент показал возможность вхождения в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ почти 30% (от общей массы гидроферрита) Fe_2O_3 . Так как размеры и тип элементарной ячейки при этом не изменяются, то положение линий на рентгенограммах также остается неизменным. Относительные интенсивности этих отражений зависят от расположения атомов в элементарной ячейке. Внедряемые ионы Fe^{3+} с сильной рассеивающей способностью рентгеновских лучей усиливают отражение от плоскостей (0001) с $d=4,90 \text{ \AA}$, но меняются относительные интенсивности и других отражений, в частности линия с $d=2,63 \text{ \AA}$ весьма ослабляется. Некоторое влияние на изменение относительных интенсивностей линий могут оказывать и преимущественные ориентировки кристаллитов рассмотренного гидроферрита кальция.

Необходимо отметить, что гидроферриты (в равной степени и гидросиликаты) кальция метастабильны и с повышением температуры при наличии воды переходят в более устойчивые низкоосновные фазы.

Таким образом, учитывая ведущую роль крупного катиона кальция в формировании структуры гидратных образований, можно считать, что структура гидроокиси кальция является матрицей для дальнейшей конденсации тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{FeO}_4]^{5-}$ и др. Сохранение кристаллической структуры исходной гидроокиси кальция при этом показывает фундаментальную роль гидроокиси кальция как матрицы в процессах гидратации цемента, дает объяснение «рентгенографическому» участию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гидросиликатах, гидроферритах кальция и т. д. и открывает новые перспективы в изучении различных видов изоморфизма в цементном камне.

Львовский политехнический
институт

Поступило
11 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев и др., Цемент, № 10, 20 (1970). ² Л. Г. Шпынова, И. Д. Набигович, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 11, № 6, 878 (1966). ³ А. И. Бойкова, Твердые растворы цементных минералов, Л., 1974. ⁴ S. Diamond, Cement and Concrete Res., v. 2, 617 (1972).