

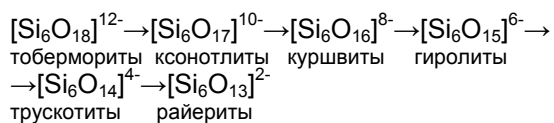
КОНВЕРСИЯ ГИДРОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТОВ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В.К. Козлова, А.В. Вольф, Ю.В. Карпова

Предложен возможный механизм структурных превращений продуктов гидратации различных кальцево-алюминатных фаз. Рассмотрены типы образующихся гидратных соединений, а также состав продуктов в присутствии сульфата кальция.

Введение

Под конверсией понимается процесс структурных превращений продуктов гидратации кальцево-силикатных и кальцево-алюминатных фаз с частичным или полным разрушением начальной кристаллической структуры и превращением в новую гидратную фазу. Известно, что с течением времени, особенно при повышении температуры первичные продукты гидратации C_3S и C_2S переходят в другие соединения за счет структурных превращений, проявляющихся в объединении тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ сначала в диортр-группы $[Si_2O_7]^{6-}$, а затем в более сложные анионные комплексы. Структурные превращения свойственны не только начальным продуктам гидратации кальцево-силикатных фаз, они являются причиной изменения состава уже сложившихся устойчивых фаз. Так, известно, что при определенных условиях тоберморит превращается в ксонотлит и другие фазы. В работе [1] показано, что все шестичленные силикатные анионы, на основе которых образуются известные гидратные фазы, могут быть представлены в виде ряда с нарастающей степенью полимеризации:



Таким образом, можно считать, что причиной структурных превращений продуктов гидратации кальцево-силикатных фаз является углубление полимеризационных процессов. Каждая последующая гидратная фаза формируется на основе силикатного аниона, отличающегося более высокой степенью полимеризации. Протеканию полимеризационных процессов способствует снижение концентрации $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе.

Процессы конверсии характерны также для продуктов гидратации кальцево-алюминатных фаз. Большое влияние эти процессы оказывают на свойства затвердевших алюминатных цементов (глиноземистый

и др.), для которых характерен значительный спад прочности уже при 28-суточном твердении в нормальных условиях.

Считается, что продуктами гидратации всех алюминатов кальция в нормальных условиях являются гексагональные гидроалюминаты кальция, которые с течением времени и особенно при повышении температуры превращаются в стабильный кубический гидроалюминат кальция C_3AH_6 . Это превращение сопровождается увеличением пористости цементного камня и значительным снижением прочности.

В литературе отсутствуют сведения о химическом механизме этого процесса. Авторы [2] считают, что одним из важнейших процессов, определяющих гидратацию цементных минералов, является протонизация. В силикатах кальция протонирование ионов кислорода протекает лишь частично и сопровождается поликонденсацией кремнекислородных тетраэдров в твердой фазе и выщелачиванием $Ca(OH)_2$. В алюминатах кальция при гидратации наблюдается полное протонирование всех ионов кислорода с изменением функции алюминия от анионообразующей до катионной, происходит перемещение алюминия из координации IV в координацию VI с полным разрушением исходной кристаллической решетки.

С последним заключением можно согласиться лишь частично, так как не все превращения продуктов гидратации алюминатов кальция сопровождаются изменением координационного числа находящегося в их составе алюминия.

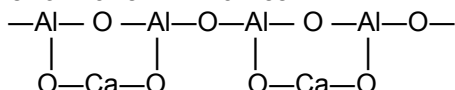
Экспериментальная часть

Рассмотрим продукты гидратации наиболее известных алюминатов кальция и их превращения в зависимости от температуры и времени твердения.

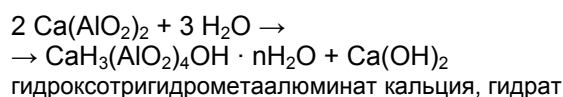
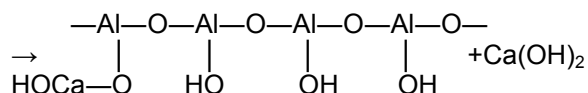
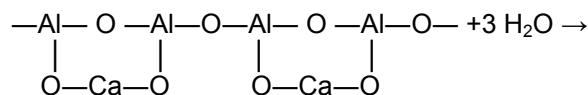
В промышленных алюминатных цементах только CA и $C_{12}A_7$ гидратируются в раннем возрасте. Для цемента в котором содержится, в основном, CA , главным продуктом

гидратации является CAH_{10} [3] при низких температурах, при средних – C_2AH_8 и AH_3 , при повышенных – C_3AH_6 и AH_3 . Главным продуктом гидратации C_{12}A_7 является C_2AH_8 . При температуре около 5°C процесс превращения CAH_{10} в C_2AH_8 может длиться многие годы, но при температуре более 20°C он протекает быстро. При температуре 50°C и выше CAH_{10} и C_2AH_8 практически мгновенно превращаются в C_3AH_6 и AH_3 .

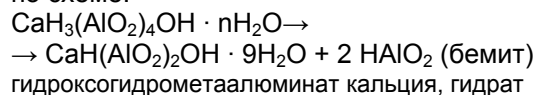
Однокальциевый алюминат $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ представляет собой метаалюминат кальция со схемой валентных связей:



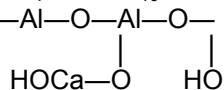
При его гидролизе и гидратации протекают следующие химические реакции:



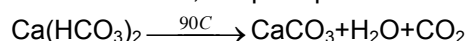
Образовавшийся продукт распадается по схеме:



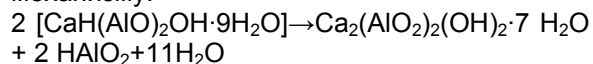
Полученный в результате такого распада продукт известен в литературе как гидроалюминат кальция CAH_{10} со схемой валентных связей



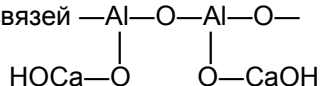
Рассматриваемое превращение протекает по механизму распада кислых солей слабых кислот, например:



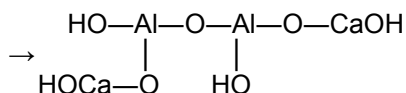
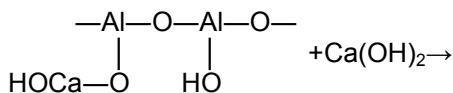
Превращение CAH_{10} в C_2AH_8 при повышении температуры протекает по тому же механизму:



Образовавшийся продукт $\text{Ca}_2(\text{AlO}_2)_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – дигидроксометаалюминат кальция, гидрат, со схемой валентных связей

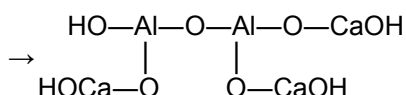
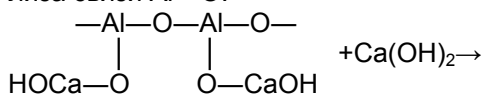


В щелочной среде, образовавшейся за счет растворения в жидкой фазе гидроксида кальция, происходит частичный гидролиз связи Al—O , и становится возможным образование другой модификации C_2AH_8 при взаимодействии CAH_{10} с $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



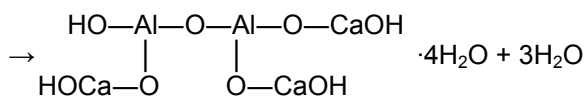
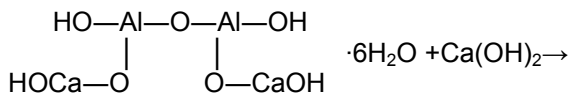
$\text{CaH}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – дигидроксо-дигидродиортоалюминат кальция, гидрат.

Однако, в литературе отмечается, что превращение CAH_{10} в C_2AH_8 сопровождается одновременным выделением гидроксида алюминия. В этом случае вероятнее образование первой модификации C_2AH_8 , превращение которой в более стабильный C_3AH_6 может осуществляться при взаимодействии $\text{Ca}_2(\text{AlO}_2)_2(\text{OH})_2$ с гидроксидом кальция с одновременным протеканием процесса гидролиза связи Al—O :



$\text{Ca}_3\text{HA}_2\text{O}_5(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – тригидроксо-гидродиортоалюминат кальция, гидрат.

Соединение такого же состава образуется при взаимодействии второй модификации C_2AH_8 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



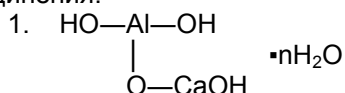
За счет частичного инконгруентного растворения алюминатов кальция в начальный период гидратации, в жидкой фазе присутствуют ионы Ca^{2+} , OH^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [4], их взаимодействие приводит к дополнительному образованию гексагональных гидроалюминатов кальция различной основности, которые затем превращаются в кубический гидроалюминат кальция C_3AH_6 . Таким образом, можно

КОНВЕРСИЯ ГИДРОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТОВ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

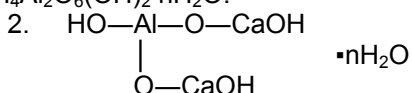
считать, что гидратация низкоосновных алюминатов кальция происходит по совмещенному механизму: одна часть гидратных фаз образуется за счет взаимодействия составляющих, находящихся в растворенном состоянии, другая часть образуется топомхимически.

C_3AH_6 – гидроалюминат, имеющий кристаллическую решетку кубической формы. Для остальных гидроалюминатов характерна гексагональная структура.

Образование C_3AH_6 возможно не только за счет превращений первичных продуктов гидратации низкоосновных алюминатов, но и за счет превращений в него гексагональных гидроалюминатов кальция, являющихся первичными продуктами гидратации C_3A . При полном гидролизе $Ca_3Al_2O_6$ образуются два соединения:

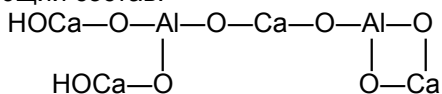


гидроксогидроортоалюминат кальция, гидрат состава $CaH_2AlO_3(OH) \cdot nH_2O$ или $Ca_2H_4Al_2O_6(OH)_2 \cdot nH_2O$.



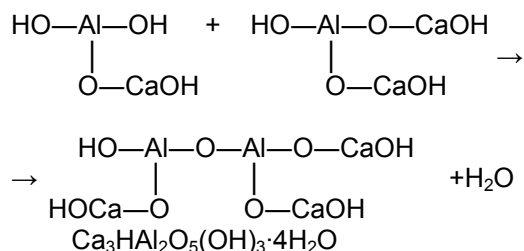
дигидроксогидроортоалюминат кальция, гидрат состава $Ca_2HAIO_3(OH)_2 \cdot nH_2O$ или $Ca_4H_2Al_2O_6(OH)_4 \cdot nH_2O$.

Первый продукт в литературе обозначается бруттоформулой C_2AH_8 , так же как и продукт гидратации CA , хотя это различные соединения. Второе соединение обозначается бруттоформулой C_4AH_n , но так же обозначается продукт первичной гидратации C_3A , имеющий состав:



$Ca_4Al_2O_6(OH)_2 \cdot nH_2O$ – дигидроксоортоалюминат кальция, гидрат.

Продукты полного гидролиза C_3A при нагревании выше $40^\circ C$ превращаются в кубический гидроалюминат кальция C_3AH_6 по схеме:



В этом случае конверсия является следствием полимеризационного процесса. Куби-

ческий гидроалюминат C_3AH_6 может быть получен только при конденсации конечных продуктов гидролиза C_3A . В процессе конденсации происходит изменение алюмоокислородного аниона от AlO_3^{3-} до $Al_2O_5^{4-}$.

Результаты и обсуждение

На основании рассмотренных химических процессов, приводящих к образованию наиболее стабильного гидроалюмината кальция, можно отметить, что его образование осуществляется двумя путями. При гидратации метаалюминатов кальция образуются низкоосновные гексагональные гидроалюминаты на основе метаалюминатной цепи. Их превращение в гидроалюминаты более высокой основности происходит через разложение образовавшихся фаз на фазы более высокой основности и гидроксид алюминия соответствующего состава. Превращение протекает по механизму распада кислых солей слабых кислот. Одновременно возможен гидролиз связи $Al-O$ и частичные разрывы метаалюминатной цепи. При этом метаалюминаты кальция на последней стадии превращаются в гидроалюминат кальция.

При гидратации ортоалюмината кальция, образующиеся гексагональные гидроалюминаты кальция переходят в кубический гидроалюминат за счет конденсационных процессов, происходит превращение гидроортоалюминатов кальция в гидродиортоалюминат.

При взаимодействии Al_2O_3 и $Ca(OH)_2$ при повышенных температурах единственным продуктом является гидроксогидродиортоалюминат кальция C_3AH_6 .

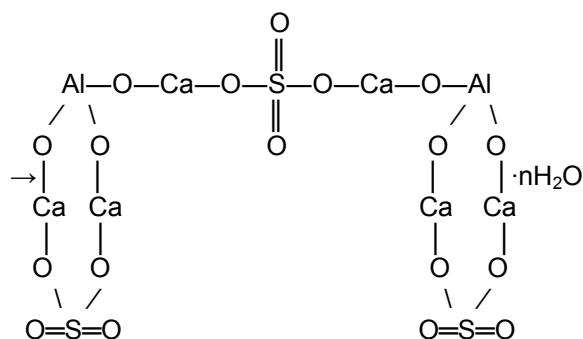
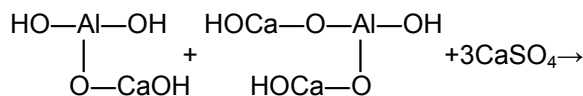
Кубический гидроалюминат – C_3AH_6 может образоваться только при гидратации C_3A без примесей. Если C_3A находится в составе цемента, то образование C_3AH_6 в качестве его продуктов гидратации в нормальных условиях невозможно, так как в цементе имеются продукты гидратации силикатных фаз и различные добавки, которые взаимодействуют с гексагональными гидроалюминатами кальция, что стабилизирует их и предотвращает переход в кубический C_3AH_6 . C_3AH_6 может образоваться также при взаимодействии Al_2O_3 с $Ca(OH)_2$ в составе смешанных вяжущих (добавки шлаков, зол и др.) при тепло-влажностной обработке.

В связи с этим можно считать, что C_3AH_6 может находиться только в составе продуктов гидратации алюминатных цементов и смешанных вяжущих, твердевших при тепло-влажностной обработке. Особенностью этого

соединения является более высокая химическая стойкость, чем у гексагональных гидроалюминатов кальция.

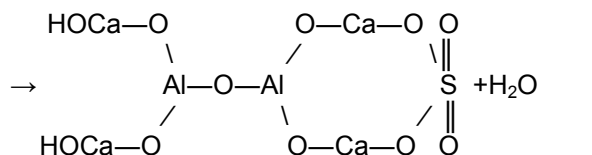
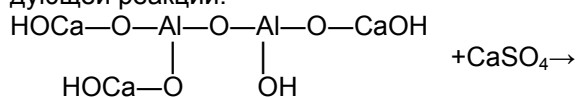
Есть основания полагать, что состав продуктов взаимодействия с гипсом гексагональных и кубического гидроалюминатов кальция будет иметь существенные различия.

Взаимодействие с гипсом гексагональных гидроалюминатов кальция, образовавшихся при полном гидролизе C_3A может происходить по схеме:



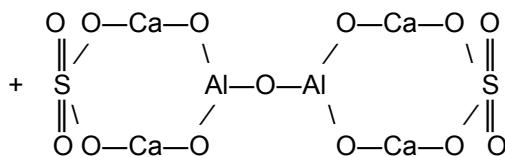
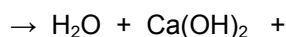
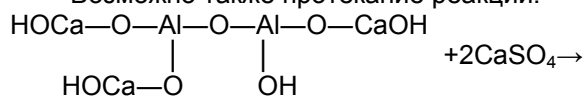
Теоретически при взаимодействии указанных фаз может образоваться этtringит. Возможность его кристаллизации и размер кристаллов зависит от соотношения концентраций реагирующих веществ в жидкой фазе, особенно $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Образование гидросульфалюминатов кальция на основе C_3A протекает по следующей реакции:



$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – сульфогидроксодиортоалюминат кальция, гидрат.

Возможно также протекание реакции:



$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – дисульфодиортоалюминат кальция, гидрат.

Дисульфодиортоалюминаты кальция образующиеся при взаимодействии C_3A с гипсом, имеют состав значительно отличающийся от известных гидросульфалюминатных фаз – этtringита и моногидросульфалюмината кальция.

Заключение

Конверсия всех гидроалюминатов кальция завершается переходом в кубический гидроалюминат C_3A , представляющий собой тригидроксодиортоалюминат кальция состава $\text{Ca}_3\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Превращение осуществляется двумя путями.

Гидроалюминаты, являющиеся продуктами гидратации низкоосновных метаалюминатов кальция (CA , CA_2) переходят сначала в гидродиортоалюминаты кальция через разрыв метаалюминатной цепи и выделение в результате реакции гидроксида алюминия в форме бемита – AlOOH . В результате продолжающихся реакций повышается основность гидродиортоалюминатов кальция до образования C_3A . Продукты гидратации ортоалюмината кальция $C_{12}A_7$ и C_5A_3 представляют собой на первоначальном этапе смесь CAH_{10} и C_2AH_8 , их превращение в C_3A осуществляется также по описываемой схеме.

Продукты гидратации ортоалюмината кальция C_3A переходят в кубический гидроалюминат за счет конденсационных процессов, происходит превращение гидроксодиортоалюминатов кальция в гидроксодиортоалюминат.

В последнее время в литературе часто приводятся сведения о том, что этtringит, получаемый при взаимодействии различных алюминатов кальция с водой и гипсом, может иметь различную морфологию. Возможно это связано с тем, что образующиеся гидросульфалюминаты имеют отличный от этtringита состав.

На основе каждого вида гидроалюминатов кальция, возможно образование одной или нескольких разновидностей гидросульфалюминатов. Состав гидросульфалюминатов кальция, образующихся в результате топомических реакций, зависит от состава

КОНВЕРСИЯ ГИДРОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТОВ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

исходного алюмината кальция и количества сульфата кальция. Так, при гидратации метаалюмината кальция $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ образуется гидросульфоалюминат состава $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при гидратации диортоалюмината кальция $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ возможно образование гидросульфоалюминатных фаз состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Такие же фазы образуются при взаимодействии $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в условиях повышенных температур в присутствии сульфата кальция. При гидратации ортоалюмината кальция C_3A в нормальных условиях в присутствии гипса могут образоваться сульфатсодержащие фазы составов:

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca}_3\text{HAl}_2\text{O}_6(\text{OH}) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca}_3\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca}_3\text{HAl}_2\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$.

Часть из перечисленных фаз является промежуточными соединениями.

Эттрингит является единственным гидросульфоалюминатом кальция, который может образоваться при гидратации любого алюмината кальция в присутствии гипса, поскольку он образуется в жидкой фазе, при взаимодействии растворенных в ней составляющих. Морфология кристаллов образующегося эттрингита зависит от соотношения концентраций взаимодействующих ионов, особенно важна концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлова В.К., Ильевский Ю.А., Карпова Ю.В. Продукты гидратации кальцево-силикатных фаз цемента и смешанных вяжущих веществ. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. – С.177.
2. Пащенко А.А., Саницкий М.А. Механизмы структурных превращений при гидратации цементных минералов//ЖПХ. – 1990. – №2. – С. 340-343.
3. Тэйлор Х.Ф.У. Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – С. 560.
4. Кузнецова Т.В., Талабер И. Глиноземистый цемент. – М.: Стройиздат, 1988. – С. 265.