

Г. Ю. ЛЮБИМОВА

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОСУЛЬФОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 1 XII 1953)

Устойчивость гидросульфоалюмината кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (30-32)\text{H}_2\text{O}$) представляет интерес, во-первых, в связи с применением сульфатированных вяжущих (водонепроницаемый безусадочный цемент, расширяющийся цемент и др.) и, во-вторых, вследствие того, что этот минерал является одной из составных частей цементного камня из портландского цемента. Изучению условий устойчивости сульфоалюмината кальция посвящен ряд работ у нас в Союзе и за рубежом^(1, 2), однако все эти исследования проводились, главным образом, в связи с проблемой сульфатной коррозии бетона и поэтому ставили своей целью выяснение условий устойчивого существования сульфоалюмината кальция в воде и водных растворах солей и щелочей различной концентрации. По вопросу о термической устойчивости гидросульфоалюмината кальция в литературе приводятся разноречивые и весьма ограниченные данные⁽²⁾, а об устойчивости его в зависимости от давления водяного пара вообще никаких сведений не имеется.

В данной работе содержатся результаты исследований зависимости равновесного состава гидросульфоалюмината кальция: а) от температуры при постоянной влажности воздуха (в интервале температур от 20 до 400°) и б) от давления водяного пара при постоянной температуре (в интервале относительной влажности воздуха от 0 до 100%).

Гидросульфоалюминат кальция получался путем сливания насыщенных растворов химически чистых сернокислого кальция и трехкальциевого алюмината в виде кристаллов характерной игольчатой формы с показателем преломления $N_p = 1,457 \pm 0,005$ и $N_g = 1,465 \pm 0,005$ и размерами от 15 до 50 μ . Кристаллы отделялись от маточного раствора путем отсасывания и тщательно промывались абсолютированным этиловым спиртом. Количество химически связанной кристаллизационной воды в свежеполученном препарате, определенное прокаливанием при 800—900°, составляло 44,2%, что соответствует ~ 30 молекулам ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$).

В I серии опытов навески гидросульфоалюмината выдерживались на открытом воздухе при различных температурах и давлении водяного пара 13,5—14 мм рт. ст. до постоянного веса. На рис. 1 приводятся результаты опытов в виде зависимости равновесного числа молекул кристаллизационной воды в гидрате от температуры при постоянном давлении водяного пара. Определение степени дегидратации производилось как путем расчета по убыли в весе, так и путем непосредственных определений количества оставшейся кристаллизационной воды.

Как видно из рисунка, уже начиная с 30° наблюдается заметная дегидратация; при температуре 40—45° происходит резкое уменьшение содержания кристаллизационной воды до 12 молекул; дальнейшее повышение

температуры сопровождается постепенной дегидратацией, завершающейся приблизительно в интервале 500—600°. Приведенные данные совпадают с единичными результатами Джонса, Меллиуса, а также Лерча, Аштона и Богга (2) для температур от 100 до 350°. Для температуры ниже 100° среди опубликованных данных известен состав гидросульфатоалюмината

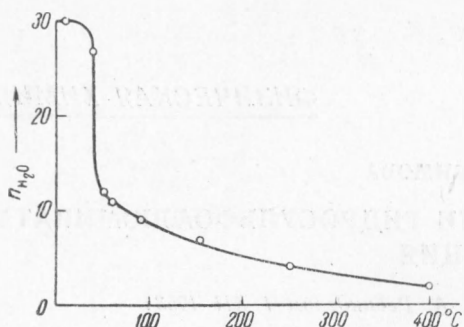


Рис. 1

только в одной точке — при 50° (Лефоль, Джонс (2)), соответствующий содержанию 29—30 молекул воды в одной молекуле соли, что весьма сильно расходится с результатами наших опытов.

Во II серии опытов для изучения состава гидросульфатоалюмината кальция в зависимости от влажности воздуха кристаллы помещались в стеклянных бюксах в герметически закрытые сосуды над водными растворами серной кислоты различной (определенной) концентрации и над фосфорным ангидридом и выдерживались там до постоянного веса при температуре $20 \pm 1^\circ$. Результаты опытов приводятся на рис. 2 в виде зависимости равновесного числа молекул кристаллизационной воды в гидрате от давления водяного пара при постоянной температуре. Степень дегидратации определялась, как указано выше. Полученные данные показывают, что гидрат состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ устойчив только при давлениях водяного пара, равных или больших 15,5 мм рт. ст., т. е. в атмосфере насыщенного пара при 18°. При понижении давления до 13 мм наблюдается незначительная дегидратация с уменьшением количества кристаллизационной воды до 29,3 молекул. Этот гидрат имеет широкую область устойчивого существования в пределах давлений водяного пара от 13 до 1,5 мм (что соответствует интервалу относительной влажности при 18° от 83 до 10%). При уменьшении давления водяного пара ниже 1,5 мм происходит быстрая дегидратация, сопровождающаяся при давлении водяного пара около 0,003 мм переходом в гидрат состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12,4\text{H}_2\text{O}$, устойчивый в сухом воздухе вплоть до наименьшего примененного нами давления водяного пара $\sim 0,0001$ мм (давление водяного пара над P_2O_5).

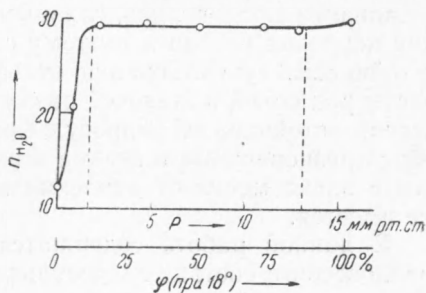


Рис. 2

Были проведены петрографические исследования препаратов гидросульфатоалюминатов кальция с различным содержанием кристаллизационной воды, полученные путем выдерживания при разных температурах и при различных давлениях водяного пара *. При этом оказалось, что форма кристаллов гидросульфатоалюминатов кальция мало изменяется как при нагревании вплоть до 900°, так и во всем изученном диапазоне давлений водяного пара. Показатель светопреломления кристаллов закономерно возрастает по мере уменьшения содержания кристаллизационной воды (см. табл. 1), что дает возможность определять состав трехсульфатных гидросульфатоалюминатов микроскопически, не прибегая к прямым химическим определениям (см. рис. 3).

* Петрографические наблюдения проведены Н. С. Тумановой.

Изменение показателя светопреломления гидросульфоалюминатов кальция в зависимости от содержания кристаллизационной воды

Гидросульфоалюминат	Число молекул H_2O в гидросульфоалюминате	Показатель светопреломления	Примечание
Свежеполучен., а также хранившийся при давлении пара $\geq 15,5$ мм рт. ст.	30	$1,457 \pm 0,005$ } $1,461 \pm 0,005$ $1,465 \pm 0,005$ } $1,465 \pm 0,005$	Тонкоигольчатые кристаллы длиной от 15 до 30 μ , диаметром $< 1 \mu$
Получен выдерживанием при давлении пара 10,8 мм	29,3	1,460	Тонкоигольчатые кристаллы длиной 5—30 μ , диаметром $< 1 \mu$
Получен выдерживанием при давлении пара 0,77 мм	20,5	1,500	Тонкоигольчатые кристаллы длиной 5—45 μ , диаметром $< 1 \mu$
Получен выдерживанием над конц. H_2SO_4 и P_2O_5 при давлении паров $\leq 0,003$ мм	12,4	1,530—1,535	Тонкоигольчатые кристаллы длиной 5—45 μ , диаметром $< 1 \mu$
Получен прогревом при 400°	2,0	1,588	Тонкоигольчатые кристаллы длиной до 30 μ , диаметром $< 3 \mu$
Получен прокаливанием при 900°	0	1,595	Тонкоигольчатые кристаллы длиной до 30 μ , диаметром $< 3 \mu$

Полученные данные следует учитывать при использовании так называемых сульфатированных вяжущих, так как способность трехсульфатного гидросульфоалюмината к дегидратации при повышении температуры или понижении влажности воздуха неизбежно должна отрицательным образом влиять на прочность и стойкость изделий из этого материала в соответствующих неблагоприятных условиях.

Можно предполагать, например, что применение сульфатированных вяжущих в районах с жарким сухим климатом или в частях промышленных и гражданских зданий, подвергающихся нагреву и высыханию при температуре выше 35° , не сможет гарантировать долговечной службы сооружений.

Имеющиеся в литературе сведения о способности трехсульфатного гидросульфоалюмината со временем переходить в неустойчивый твердый раствор неопределенного состава (2), а также о его способности разлагаться в растворах ряда солей Na и Mg и в растворах карбонатов и щелочей, могут быть дополнены результатами наших петрографических наблюдений за препаратами, хранившимися в течение нескольких месяцев при различной (определенной) влажности воздуха. Эти наблюдения показывают, что наряду с основной массой игольчатых кристаллов трехсульфатных гидросульфоалюминатов с разным содержанием кристаллизационной воды (от 30 молекул и менее) в препаратах со временем обнаруживаются продукты разрушения: кристаллы $CaCO_3$ и тонкозернистая масса с пока-

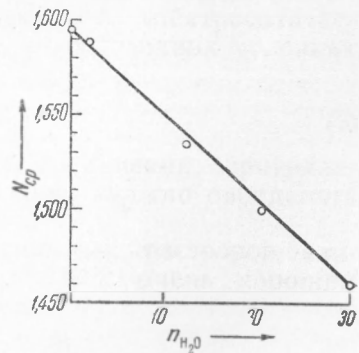


Рис. 3

затем светопреломления около 1,578. Количество продуктов разрушения возрастает по мере увеличения степени дегидратации.

Проведенные в нашей лаборатории исследования технических свойств трехсульфатного гидросульфоалюмината, как вяжущего, находятся в соответствии с приведенными выше опытными данными об устойчивости этого соединения и подтверждают высказанные предположения.

Автор приносит глубокую благодарность С. В. Шестоперову за руководство и ряд советов и указаний.

Поступило
3 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Москвин, Сборн. Тр. конференции по коррозии бетона, изд. АН СССР, 1937; Б. Г. Скрамтаев, В. М. Москвин, Тр. ОТН АН СССР, 1937; В. М. Москвин, Коррозия бетона, разд. IV, 1952; В. А. Кинд, А. А. Александровский, Строительные материалы, № 1—2 (1929); П. П. Будников, И. В. Кравченко, Колл. журн., 13, № 6 (1951); ² R. H. Bogue, The Chemistry of Portland Cement, N. Y., 1949; J. Dreyfus, La chimie de ciments, p. I et II, Paris, 1950.