Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. Э. ГОРЯЙНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ПРИ НАГРЕВАНИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРА НОВООБРАЗОВАНИЙ ГИДРАТИРОВАННЫХ МИНЕРАЛОВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 7 V 1955)

В ряде случаев, зная содержание влаги и углекислоты при различных температурах в отдельных гидратированных минералах цемента или искусственно полученных новообразованиях и примерный минералогический состав цемента, можно определить степень гидратации цемента.

Наиболее распространенным способом определения этих соединений является снятие кривых на пирометре Н. С. Курнакова ([1], [2]), а также определение потерь веса при нагреве отдельных образцов до температур 100, 150, 200 и т. д. до 1000° ([3]). В последнем методе при каждом значении температуры препарат, весящий несколько граммов, высушивается или прокаливается до постоянного веса за достаточно длительный промежуток времени. Однако при таком определении, во-первых, неизбежно происходит присоединение к препарату влаги и углекислоты из воздуха и, во-вторых, нельзя достаточно точно судить о количестве связанной воды и углекислоты при любой температуре.

Для устранения этих недостатков в наших исследованиях был использован метод, предложенный А. И. Цветковым ([4]), при котором препарат весил не более 200 мг. Нагрев препарата производился в печи при поднятии температуры до 1000° с остановками тогда, когда наблюдалось уменьшение веса препарата, до полного прекращения колебания стрелок торзионных весов. За минуту температура препарата повышалась в среднем на 2,3—3,3°, чем наш способ и отличался от метода Цветкова. Весовому термическому анализу подвергались гидратированные в течение 4—6 мес. в герметически запаянных ампулах минералы портландцементного клинкера (4 г на 100 см^3 дестиллированной воды), синтезированные С. Д. Окороковым ([5]).

Помимо адсорбционной влаги, в гидратированных минералах мы установили стехиометрическим расчетом, пользуясь данными весового термического анализа (рис. 1), содержание следующих соединений:

а) в гидратированном алите (C_3S) : $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}265\ H_2O + Ca(OH)_2$, т. е. с несколько повышенным содержанием связанной с C_2S влагой, чем по данным других исследователей ([10]);

б) в гидратированном белите (C_2S): $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$;

в) в гидратированном C_3A : $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}38\ H_2O$;

г) в гидратированном C_4AF : $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n\text{-}H_2O + Ca(OH)_2 + Fe_2O_3 \cdot m\text{-}H_2O$;

д) в гидратированном C_5A_3: $5(2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O) + 2[Al(OH)_3]$);

е) в гидратированном C_2F : $4Fe_2O_3 \cdot 5CaO \cdot 11H_2O + 3Ca(OH)_2$, что близко к $4[CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3H_2O] + 3Ca(OH)_2$, а не к $2F_2O_3 \cdot 3H_2O + 4Ca(OH)_2$, как принято считать.

Влага, связываемая в гидратированном C_2S, носит цеолитный характер. Получившиеся ступени при 200—230° и при 480—500° не характеризу-

ют каких-либо новых соединений, так как на рис. 2 отсутствуют повторности. Но на этом же рисунке ясно видно резкое изменение наклона кривых дегидратации двух образцов одного и того же гидратированного минерала, показывающее, что выделение связанной влаги начинается при 100°. Аналогичным способом было определено, что температура начала удаления связанной влаги из гидратированного C_3S близка к 160°, т. е.

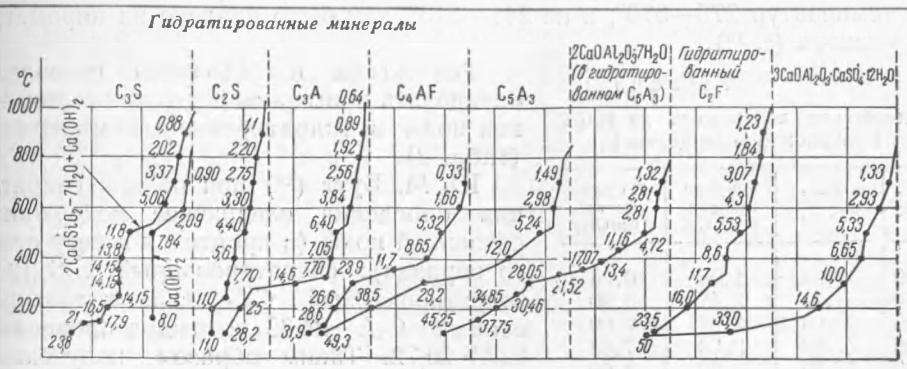


Рис. 1. Содержание воды в гидратированных минералах портландцементного клинкера (цифры при кривых — содержание влаги в % к весу прокаленного вещества)

в интервале 100—160° удаляется адсорбционная влага. Наклон кривых при 160—240° обязан своим происхождением образовавшемуся гидросиликату кальция ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$), а наклон кривой при 500—600°— разложению образовавшегося $Ca(OH)_2$.

Количество связанной влаги при полной гидратации составляет, по нашим определениям, в среднем 17,9% к весу этого гидратированного минерала (в прокаленном состоянии).

Если принять, что процесс гидратации характеризуется уравнением: $3CaO \cdot SiO_2 + 2H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + Ca(OH_2$ (I), то в этом случае с 100 г C_3S должно связаться 15,8 г воды, а не 17,9, как получено нами.

Температурный интервал выделения воды из $Ca(OH)_2$, образующегося при дегидратации C_3S, мы установили следующим образом.

Из количества воды, содержащегося при различных температурах в гидратированном C_3S, было вычтено количество воды, которое может содержаться при этих же температурах в гидратированном C_2S (табл. 1): из стехиометрического уравнения (I) получается, что в продуктах гидратации 100 г C_3S должно содержаться 75,3 г C_2S плюс вода и 24,7 г CaO плюс вода. С 24,7 г CaO может быть связано лишь $\frac{18,06 \cdot 24,7}{56,1 \cdot 100} \approx 8$ г воды,

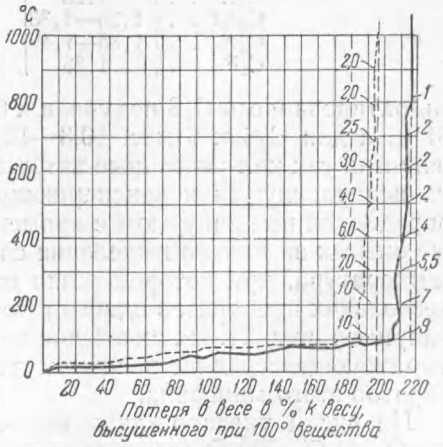


Рис. 2. Кривые дегидратации гидратированного двухкальциевого силиката

следовательно, остальные 10 г воды (около 0,9 доли от 11 г воды в гидратированном C_2S) связаны с C_2S; т. е. с 100 г C_2S связано $\frac{10 \cdot 100}{75,3} = 13,25$ г воды, на 20% больше содержания воды (11 г) в отдельно гидратированном C_2S и на 26,5% выше определенного по стехиометрической формуле $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ($\frac{18,06 \cdot 100}{172,22} \approx 10,5$ г).

Таким образом, подтвердились существующие представления о получающихся новообразованиях в результате воздействия воды на C_2S и C_5A_3 ([6-8,11]).

В гидратированном C_3A аналогичным расчетом найдено не 6 молекул воды, а всего лишь 4,38 молекулы, а в гидратированном C_4AF при $n = 6$ $m = 2$.

Дегидратация гидратированного C_3A интенсивно проходит в интервале температур 275—370°, а не 241—313°, как было найдено на пирометре Курнакова ([9, 10]).

Таблица 1

Содержание воды (в г. на 100 г прокаленного вещества)

Т-ра в °С	Гидратиров. C_3S	0,9 доли гидратиров. C_3S	По разности в $Ca(OH)_2$
800	2,02	1,98	0,04
700	3,37	2,47	0,90
600	5,06	2,97	2,09
500	11,80	3,96	7,84
160	17,90	9,90	8,00

Результаты исследований позволили определить примерное содержание связанной воды в гидратированных минералах (табл. 2).

Ю. М. Бутт ([12]) при полной гидратации определил следующее содержание связанной воды (в процентах к весу сухого образца): гидратированный C_3S 13,4; гидратированный C_2S 9,85; гидратированный C_3A 24,39 и гидратированный C_4AF 20,72. Таким образом, полученные нами значения близки к значениям Бутта. Мейерс ([13]) для гидратированного C_2S получил значения несколько больше наших (12,5%), а для гидратированного C_3A — меньше (14,5%). Пауэрс и Брауньард ([14]) для

Таблица 2

Минерал, подвергнутый гидратации	Коэфф. приведения к весу прокал. вещества	Температура резкого изменения наклона кривых	Колич. связанной воды, в % к весу гидратиров. минерала	
			высуш. при 100°	прокал. при 1000°
C_3S . .	1,35	160	13,25	17,9
C_2S . .	1,10	100	10,0	11,0
C_3A . .	1,28	80	23	29,4
C_4AF . .	1,26—1,33	120	19—24	12,9—31,9
C_5A_3 . .	1,35—1,49	120	23—31,5	31—47
C_2F . .	1,23	120	19	23,5

гидратированного C_3S получили к 6 мес. значения 20,7—25,4% и к 3 годам 31%, а для C_2S к 6 мес. 10,8—13,0%. Эти данные нельзя сопоставить с нашими, так как указанные авторы, подразделяя всю содержащуюся воду на испаряющуюся и неиспаряющуюся (связанную), количество первой определяли под вакуумом с применением осущающего вещества. В наших же опытах за начало выделения связанной влаги условно принималась та температура, при которой резко изменялся наклон кривых дегидратации нескольких препаратов одного и того же гидратированного минерала (см., например, рис. 2). На рис. 1 для каждого минерала показана одна кривая, выражающая средние величины данных, полученных для нескольких препаратов этого минерала.

На рис. 1 указано также количество связанной влаги, выделенной из $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$ (двукальциевого гидроалюмината), найденное по разности влаговыделения при различных температурах из гидратированного C_5A_3 и $Al(OH)_3$ при условии, что в результате гидратации C_5A_3 получается 5 молекул двукальциевого алюмината и 2 молекулы гидрата окиси алюминия. Количество связанной воды в нем на ~ 4% меньше, чем в гидратированном C_5A_3. Кроме того, на рис. 1 показана кривая дегидратации искусственно полученного Т. В. Рубецкой сульфоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, обычно встречающегося в сульфатно-шлаковом цементе. Эта кривая по сравнению с другими приведенными кривыми отличается своей плавностью.

Приношу глубокую благодарность за консультацию чл.-корр. АН СССР П. П. Будникову и проф. В. Н. Юнгу, а также благодарность за советы в работе проф. В. В. Лапину и С. Д. Окорокову.

Поступило
4 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, 1940. [2] Л. Г. Берг, Г. Г. Цуринов, Пирометр Курнакова, Изд. АН СССР, 1942. [3] С. В. Шестоперов и др., Цементный бетон в дорожном строительстве, М., 1950. [4] А. И. Цветков, ДАН, 79, № 2 (1951). [5] С. Д. Окороков, Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения цемента, 1945. [6] В. Н. Юнг, Основы технологии вяжущих веществ, М., 1951. [7] П. П. Будников, И. Л. Значко-Яворский, Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы, М., 1953. [8] В. М. Москвин, Коррозия бетона, М., 1952. [9] В. Ф. Журавлев, Химия вяжущих веществ, М., 1951. [10] Д. С. Белянкин, Н. В. Иванов, В. В. Лапин, Петрография технического камня, Изд. АН СССР, 1952. [11] В. А. Кинд, С. Д. Окороков, С. П. Ходикель, Цемент, № 7 (1939) [12] Ю. М. Бутт, Исследование процессов гидратации и коррозии цементов и составляющих их соединений, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1945. [13] S. L. Mayers, Pit and Quarry, 35, 97, VII (1942). [14] T. C. Powers, T. L. Brawnyard, J. Am. Concrete Inst., 18, No. 2, 101 (1946); No. 3, 249 (1946).