

А. М. СМЕРНОВА и академик П. А. РЕБИНДЕР

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛОВ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

В данной работе сделана попытка применения метода радиоактивных индикаторов для исследования процесса гидратации, лежащего в основе кристаллизационного твердения основных индивидуальных минералов цементного клинкера (трехкальциевого алюмината  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , трехкальциевого силиката  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и двухкальциевого силиката  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) при их взаимодействии с водой. Простейшим методом исследования кинетики гетерогенного процесса гидратации, скорость которого пропорциональна величине действующей поверхности, могло бы явиться измерение скорости изотопного обмена между ионами радиоактивного кальция  $\text{Ca}^{45}$  из раствора и кальция в решетке исследуемого минерала. Величина удельной поверхности твердой фазы, участвующей в данном гетерогенном процессе, наиболее надежно определяется по начальной скорости изотопного обмена или адсорбции радиоактивного индикатора из раствора (1).

Исследование проводилось нами в 2,5% водной суспензии данного клинкерного минерала. Радиоактивный индикатор  $\text{Ca}^{45}$  использовался в виде хлористого кальция в водном растворе. Порошки минералов, полученные сухим измельчением, были тщательно отсеяны, причем использовались фракции примерно одинаковые по дисперсности (прошедшие через сито 350 меш.). После того как порошок клинкерного минерала приходил в соприкосновение с водным раствором активного хлористого кальция, фиксировалось время, и через определенные промежутки времени ( $\tau = 10$  мин., 1 час, 4 часа, 1 сутки и т. д.) при непрерывном перемешивании отбиралась небольшая проба фильтрата и измерялась активность раствора. По убыли активности водной фазы определялась скорость обмена.

Так как излучение  $\text{Ca}^{45}$  очень мягкое (0,22 Мэв) и может происходить значительное самопоглощение в слое активного препарата, то счет импульсов производился с очень разбавленных мишеней. Мишени готовились нанесением строго определенного отобранного микропипеткой объема (0,1 см<sup>3</sup>) исследуемого раствора на кружки фильтровальной бумаги постоянного размера. Концентрация раствора, при котором уже не происходит заметного самопоглощения излучения, находилась опытным путем из построения калибровочной кривой. Исследования проводились с точностью 2—10% в зависимости от активности раствора.

Величина изотопного обмена определялась по относительной разности (в %) между начальной активностью раствора и активностью, оставшейся в растворе ко времени  $\tau$ :

$$I = \frac{a_0 - a_\tau}{a_0} 100.$$

В условиях наших опытов, при содержании меченого хлористого кальция в растворе 0,5%  $\text{CaCl}_2$  по отношению к навеске дисперсной твер-

дой фазы, полный обмен для трехкальциевого алюмината соответствует  $I_m = 98,9\%$ , для трехкальциевого силиката  $99\%$ , для двухкальциевого силиката  $99,1\%$ . При содержании  $\text{CaCl}_2$  в растворе  $10\%$  полный обмен для трехкальциевого алюмината составляет  $92,5\%$ , для трехкальциевого силиката  $93\%$ , для двухкальциевого силиката  $93,5\%$ .

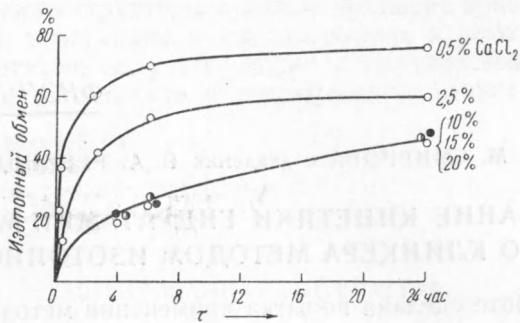


Рис. 1

Для сравнения кривых изотопного обмена, полученных при различных содержаниях хлористого кальция, все данные выражены в процентах по отношению к полному обмену в виде  $\frac{I}{I_m} \cdot 100$ .

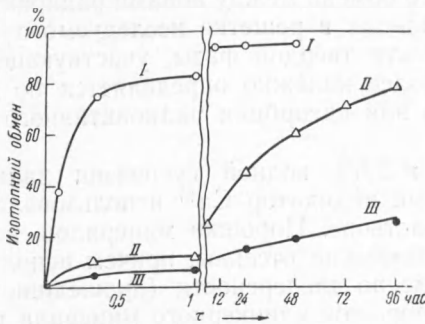


Рис. 2. I —  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; II —  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; III —  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

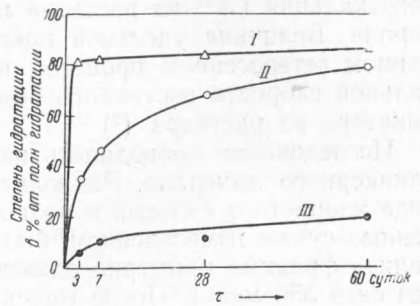


Рис. 3. Обозначения кривых те же, что на рис. 2

Необходимо, однако, отметить, что при изучении изотопного обмена не делалось поправки на ту часть кальция, которая в некоторых клинкерных минералах ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) переходит в раствор либо в результате процесса гидролиза, либо в результате некоторой растворимости этих продуктов. Так как, однако, растворимость эта невелика, то ошибка не превышает  $10\%$ . Введение добавок электролитов в весьма малых концентрациях в водную суспензию минералов цементного клинкера при использовании метода радиоактивных изотопов не может оказывать существенного влияния на кинетику гидратации.

На рис. 1 представлены кривые изотопного обмена трехкальциевого силиката в зависимости от времени для растворов с различными начальными концентрациями хлористого кальция. При малых содержаниях  $\text{CaCl}_2$  в растворе — от  $0,5$  до  $10\%$  от навески минерала — скорость изотопного обмена замедляется с увеличением содержания  $\text{CaCl}_2$  в растворе. Так, при  $0,5\%$   $\text{CaCl}_2$  через 4 часа обмен достигает  $66\%$ , а при  $10\%$   $\text{CaCl}_2$  только  $20\%$ . Однако дальнейшее увеличение начального содержания  $\text{CaCl}_2$  в растворе не влияет уже на скорость изотопного обмена.

В дальнейших исследованиях мы пользовались всегда растворами с содержанием  $0,25\%$   $\text{CaCl}_2$ . На рис. 2 представлены кривые кинетики об-

мена для трех основных материалов цементного клинкера. В трехкальциевом алюминате (см. рис. 2, I) уже за первые 5 мин. изотопный обмен происходит на 38%, за 20 мин. на 75%. Затем скорость обмена резко уменьшается, и примерно к 3 часам обмен соответствует 92,5%, т. е. полному обмену при условии равного распределения кальция. Однако процесс на этом не заканчивается, на что указывает дальнейшее, хотя и медленное повышение кривой изотопного обмена. Очевидно, это объясняется тем, что процесс обмена у трехкальциевого алюмината может сопровождаться некоторым поглощением хлористого кальция с образованием гидратного комплекса  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и таким образом значение, соответствующее 3 час., нельзя однозначно принимать за истинное значение полного изотопного обмена.

Обмен в трехкальциевом силикате (рис. 2, II) идет несколько медленнее. Через 20 мин. он соответствует примерно 10% и через сутки 45%. Обмен же в двухкальциевом силикате (рис. 2, III) происходит значительно медленнее, чем в других клинкерных минералах. Через 20 мин. он проходит на 5%, через 6 суток на 35% и только к 20 суткам на 80%.

Из приведенных результатов можно сделать общий вывод о механизме обмена, протекающего между ионами кальция в кристаллических решетках порошков клинкерных минералов и в растворе хлористого кальция.

Как известно (<sup>1-3</sup>), в первые минуты идет обмен на доступной поверхности зерен, таким образом на начальном участке кривой кинетики скорость обмена  $V_0 = \left[ \frac{d(I)}{d\tau} \left( \frac{I}{I_m} \right) \right]_0$  может характеризовать истинную степень

дисперсности данных клинкерных минералов. В дальнейшем идет проникновение внутрь зерна, чему содействует, как мы полагаем, развивающаяся реакция гидратации данного минерала. Сравнение кривых кинетики гидратации соответствующих клинкерных минералов, взятых из работы Ю. М. Бутта (<sup>4</sup>) (см. рис. 3) и измеренных нами кривых кинетики изотопного обмена (см. рис. 2) приводит к выводу о полном параллелизме между ними. Так, быстрее всего гидратируется трехкальциевый алюминат, медленнее всего двухкальциевый силикат. Скорость изотопного обмена изменяется в том же порядке. Такой ряд нарастания скорости гидратации можно объяснить соответственным развитием активной поверхности минералов при их взаимодействии с водой. Исследованиями П. А. Ребиндера и Е. Е. Сегаловой (<sup>5</sup>) установлено, что в ряду указанных минералов наибольшей способностью к химической и адсорбционной пептизации, ведущей к развитию действующей поверхности твердой фазы, обладает трехкальциевый алюминат, который по работам С. В. Шестоперова и его сотрудников (<sup>6</sup>), занимает особое место в создании рыхлой структуры цементного камня. При гидратации в элементарную кристаллическую ячейку этого минерала вовлекается значительное число молекул воды по всем слабым местам твердой фазы, доступной для адсорбционного проникновения внешней среды. При этом возникают растягивающие напряжения, вызывающие химическое диспергирование. Вместе с тем трехкальциевый алюминат обладает наибольшей способностью к адсорбционной пептизации водой вследствие сравнительно высокой гидрофильности и слабых связей в кристаллической решетке, являясь в этом отношении подобным бентонитовым глинам с их характерной расщепляемостью по спайности. Химическое диспергирование вызывается не только процессом гидратации, т. е. возникновением новообразований, но и в случае трехкальциевого силиката — процессом гидролиза, который сводится к переходу в раствор кальция. Такой процесс также происходит как по внешней поверхности, так и по выходящим на нее дефектным участкам — ультрамикротрещинам, что и вызывает диспергирование. Поэтому второе место по самопроизвольному диспергированию при гидратации занимает трехкальциевый силикат вследствие гидролитического отщепления извести. Двухкальциевый

же силикат, практически не подвергающийся гидролизу, занимает последнее место и в ряду по скорости гидратации.

В соответствии с этими представлениями можно сделать вывод, что скорость изотопного обмена характеризует начальную скорость гидратации цементных минералов, так как в обоих случаях скорость гетерогенного процесса определяется величиной действующей межфазной поверхности, развивающейся в процессе гидратации. Очевидно, при помощи метода меченых атомов в его разнообразных вариантах удобно изучать кинетику гидратации клинкерных минералов и влияние на нее различных добавок.

Отдел дисперсных систем  
Института физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
27 II 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Paneth, W. Vogwerk, Zs. phys. Chem., 101, 445, 480 (1922). <sup>2</sup> В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, ЖФХ, 13, 1282 (1939); В. Г. Хлопин, М. А. Толстая, ЖФХ, 14, 941 (1940). <sup>3</sup> О. Хан, Прикладная радиохимия, ИЛ, 1947; С. Е. Бреслер, Радиоактивные элементы, 1952. <sup>4</sup> Ю. М. Бутт, ЖПХ, № 3, 223 (1949). <sup>5</sup> П. А. Ребиндер, Е. Е. Сегалова, Природа, № 12, 45 (1952); П. А. Ребиндер, Г. И. Логгинов, Вестн. АН СССР, № 10, 47 (1951). <sup>6</sup> С. В. Шестоперов и др., Цементный бетон с пластифицирующими добавками, 1952.