

М. А. СОРОЧКИН, А. Ф. ЩУРОВ, Н. Б. УРЬЕВ

**ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМИНАТА  
НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ОБРАЗЦА  
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

*(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 I 1970)*

Трехкальциевый алюминат ( $C_3A$ ) является составным минералом многих видов цемента и в значительной мере определяет характер их твердения в начальной стадии (<sup>1</sup>). Процесс гидратации минералов цемента, и в частности  $C_3A$ , во многом зависит от параметров, при которых происходит твердение: от водо-вяжущего отношения, температуры, наличия и концентрации поверхностно-активных добавок и т. д. (<sup>2-7</sup>). Для формирования гидроалюминатов различной основности необходимо разное количество воды. Очевидно, что водо-вяжущее отношение, при котором происходит гидратация, будет меняться не только от времени твердения, но и вследствие того, что жидкая фаза распределена по микрообъемам неравномерно. Вследствие такой неоднородности в распределении фаз по микрообъемам процесс гидратации в них может идти различно, и то, что определяется как продукты твердения  $C_3A$ , есть усредненная характеристика по объему образца. Из большой совокупности условий, определяющих твердение, избыток или недостаток воды, а также кристаллизация в стесненных условиях и на свободной поверхности, могут оказать решающее влияние на процесс фазовых переходов и образование гидроалюминатов различной основности.

В настоящее время не существует методов фазового исследования зон микропористости, в которых происходит формирование контактов (<sup>8</sup>). Тем большим интерес представляет разработка метода, позволяющего изучить фазовый состав в микрообъемах, влажностные условия в которых одинаковы. Таким методом можно считать предлагаемый ниже способ рентгенографического определения фазового состава новообразований в тонких поверхностных слоях. Рентгенографическое изучение поверхностной гидратации проводилось на дифрактометре УРС-50U с гониометрической приставкой ГП-4, позволяющей при съемке вращать образцы в собственной плоскости.

Исследование проводилось на излучении  $CuK_{\alpha}$ . При разработке метода и изучении фазового состава продуктов поверхностной гидратации учитывалось, что линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей для  $C_3A$  равен  $\mu \approx 250 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае при угле скольжения  $\theta \approx 10-20^\circ$  глубина проникновения рентгеновских лучей в образец не превышает 20  $\mu$ , что сравнимо с размерами кристаллитов гидроалюминатов (<sup>9</sup>).

После затворения и 1,5-минутного размешивания жидкая паста с водо-вяжущим отношением 0,8 заливалась в специальную кассету, закрытую с одной стороны полимерной пленкой. Пленка, обладая малым коэффициентом поглощения рентгеновских лучей, позволяла проводить рентгенофазовый анализ процесса гидратации на поверхности образца, начиная с момента затворения. Через час со времени затворения пленка снималась и образец помещался в эксикатор над водой, где и происходило дальнейшее твердение.

Кинетика гидратации изучалась путем последовательной съемки рентгенограмм с тонкого поверхностного слоя образца, в течение всего времени твердения. Рентгенограммы, описывающие стадии гидратации на поверхности, сопоставлялись с соответствующими по времени порошковыми рентгенограммами, которые позволяют определить фазовый состав в объеме образца. С целью четкого выявления различия между поверхностной

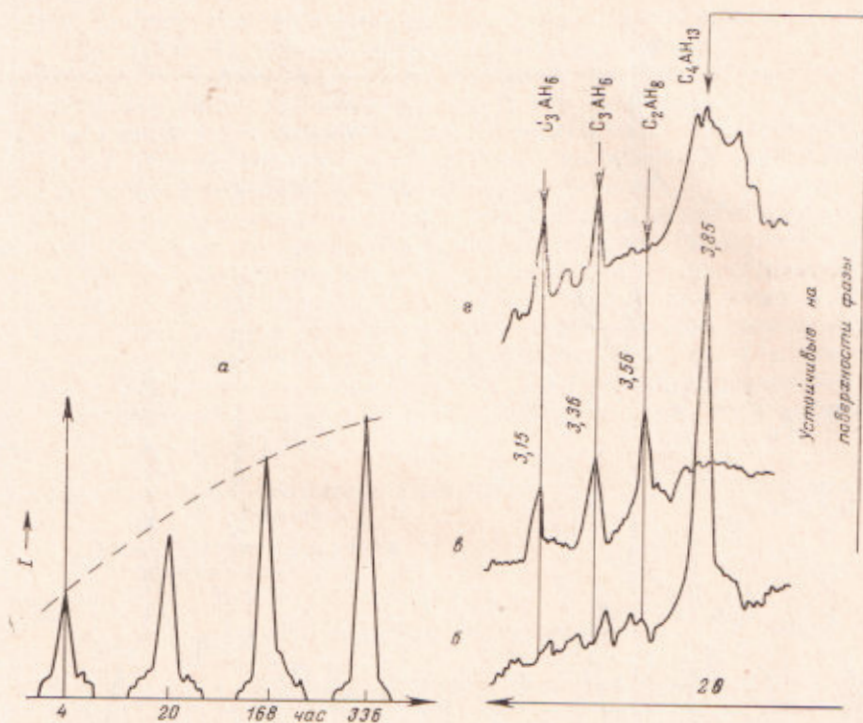


Рис. 1. Рентгенограммы фазовых изменений на поверхности и в объеме образца при гидратации  $C_3A$  в воде. Кинетика изменения содержания  $C_4AH_{13}$  в поверхностном слое ( $d = 3,85 \text{ \AA}$ ) (а), участок рентгенограммы с поверхностного слоя образца в интервале углов  $2\theta = 22-30^\circ$  (б), то же с поверхности образца после подшлифовки (в), то же с поверхности подшлифованного образца после недельного выдерживания в эксикаторе (г)

и объемной гидратацией в образце, применялся прием, основанный на снятии путем шлифования верхнего поверхностного слоя и съемке рентгенограмм со шлифа. Порошковые рентгенограммы и рентгенограммы со шлифа обнаружили одинаковые данные о фазовом составе новообразований в объеме образца.

Рентгенограммы на рис. 1 показывают все этапы эксперимента и все особенности фазовых изменений, происходящих в объеме и на поверхности образца. Известно, что при гидратации  $C_3A$  образуются несколько разновидностей гидратов: метастабильные гексагональные различной основности и стабильный кубический  $C_3AH_6$  (<sup>5</sup>, <sup>7</sup>, <sup>10-12</sup>). Основной фазой на поверхности, рост которой четко зафиксирован, является четырехкальциевый алюминат  $C_4AH_{13}$ . Рис. 1а показывает кинетику изменения величины дифракционного пика этого гидроалюмината ( $d = 3,85 \text{ \AA}$ ) на поверхности образца. Рост фазы гидроалюмината  $C_4AH_{13}$  в поверхностном слое в основном заканчивается к 150—170 час. с момента затворения. На рис. 1б показан участок рентгенограммы с поверхностного слоя образца через 28 дней с начала гидратации. Фаза  $C_4AH_{13}$  стабильно существует на поверхности.

Рентгенограмма, снятая после подшлифовки образца (рис. 1в), показывает, что фазы  $C_4AH_{12}$  в объеме образца не существует. В объеме образца стабильно существуют фазы  $C_3AH_6$  ( $d = 3,36$  и  $3,15$  Å) и  $C_2AH_8$  ( $d = 3,56$  Å). То, что фаза  $C_2AH_8$  стабильно существует в объеме образца, было показано неоднократно и порошковыми рентгенограммами, и съемками рентгенограмм со свежих шлифов. Особые термодинамические условия на поверхности образца при его хранении в эксикаторе подтверждается тем, что фаза  $C_2AH_8$ , стабильно существующая в объеме, на поверхности была неустойчива и, перекристаллизовываясь, в течение 5—7 дней переходила в  $C_3AH_6$  и другие соединения (рис. 1г). К это-

му же выводу об особых влажностных условиях на поверхности гидратирующихся образцов приводят два дополнительных эксперимента, проводимых параллельно с исследованием поверхностно-объемной гидратации  $C_3A$ .

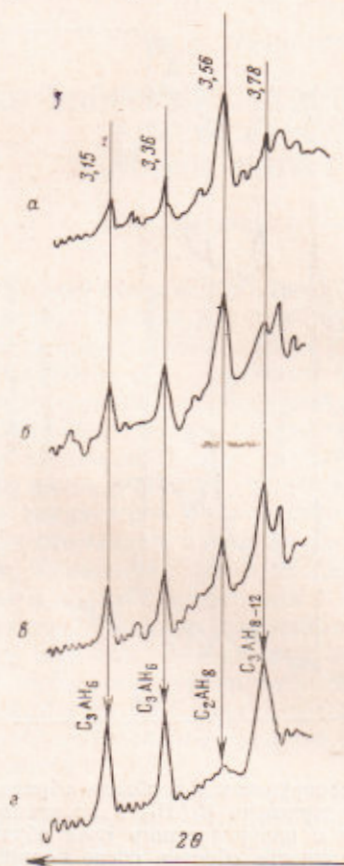


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика изменения фазового состава гидроалюминатов в порошке, полученном при длительном перемешивании гидратирующейся пасты ( $2\theta = 22-30^\circ$ ). а — 7 дней с момента затворения; б — 14 дней, в — 21 день, г — 35 дней с момента затворения

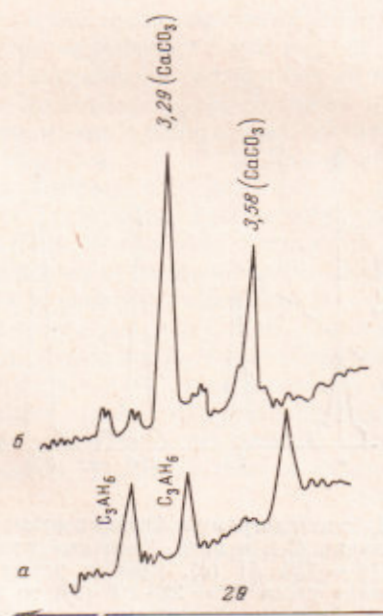


Рис. 3

Рис. 3. Фазовые изменения при карбонизации гидроалюминатов: а — рентгенограмма продуктов гидратации  $C_3A$  в воде через 5 недель («кристаллитный порошок»); б — рентгенограмма продуктов полной карбонизации гидроалюминатов

Часть оставшейся от заливки в кассеты пасты твердела при непрерывном перемешивании. Образующаяся мелкодисперсная смесь гидроалюминатов, в дальнейшем называемая кристаллитным порошком, хранилась так же, как и основные образцы в эксикаторе над водой. Рентгенограммы кристаллитного порошка в различные сроки твердения даны на рис. 2. Как видно, фаза  $C_2AH_8$ , присутствующая в порошке, убывает в 5—7 раз медленнее, чем в случае, когда эта фаза образуется на поверхности образца.

Таким образом, влажностные параметры на поверхности образцов отличаются от параметров внутри образца, что позволяет рассматривать тонкий поверхностный слой как микрообъем, находящийся в одинаковых условиях.

При изучении поверхностной гидратации  $C_2A$  с водой не наблюдалось появления ни однокарбонатного, ни трехкарбонатного гидрокарбоалюмината кальция. Это можно объяснить малой концентрацией  $CO_2$  в воздухе (0,02—0,03%), ибо при помещении образца на 4 дня в атмосферу углекислого газа происходит полное превращение гидроалюминатов в гидрокарбоалюминат<sup>(18)</sup>, с последующим разложением его на  $CaCO_3$  (ватерит) и аморфный карбонат кальция (рис. 3). Нужно заметить, что при последующем изучении карбонизации в поверхностном слое на различных минералах ни в одном случае не удалось обнаружить ватерит. Всегда кристаллическим продуктом карбонизации был кальцит.

Приведенные результаты показали, что в тонком поверхностном слое гидратация  $C_2A$  идет по-иному, чем в объеме образца. Различный состав гидратов  $C_2A$  и, очевидно, других минералов цемента в тонком поверхностном слое может изменить свойства цементного камня. Эти изменения будут играть существенную роль при гидратации высокодисперсных исходных вяжущих и, в частности, в коллоидном цементном клее<sup>(17)</sup>, где роль поверхности является определяющей. Сведения о минералогическом составе поверхностного слоя необходимы также для понимания процессов коррозии бетона и его защиты.

Горьковский инженерно-строительный институт  
им. В. П. Чкалова

Поступило  
19 XII 1969

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Строительные матер., 1, 21 (1960).  
<sup>2</sup> D. Ans, H. G. Eick, Zement-Kalk-Gips, 3 (1953). <sup>3</sup> P. Nacken, Zement-Kalk-Gips, 3 (1953). <sup>4</sup> H. E. Scwiete, U. Ludwig, P. Muller, Betonstein-Ztg, 32, 4, 238 (1966). <sup>5</sup> З. Д. Туловская, Е. Е. Сегалова, ЖПХ, 37, 2, 267 (1964).  
<sup>6</sup> R. Turrisiani, Chem. Cements, 1, London-N. Y., 1964. <sup>7</sup> F. Lavanant, Rev. mater. constr. et trav. publics, 592, 1 (1965); 593, 76 (1965); 595, 193 (1965); 595, 251 (1965); 597, 298 (1965). <sup>8</sup> Е. Д. Шукин, Кинетика и катализ, 6, 641 (1965).  
<sup>9</sup> А. С. Паителев, В. В. Тимашев, Силикаты, 2, 24 (1959). <sup>10</sup> W. Dosch, H. Strassen, Zement-Kalk-Gips, 18, 5, 233 (1965). <sup>11</sup> Е. Е. Сегалова, З. Д. Туловская и др., ЖПХ, 37, 6, 1227 (1964). <sup>12</sup> R. F. Feldman, V. S. Ramchandran, J. Am. Ceram. Soc., 49, 5, 268 (1966). <sup>13</sup> Ю. Н. Бутт, Л. А. Рашкович, Твердение вяжущих при повышенных температурах, М., 1965. <sup>14</sup> З. А. Абуева, О. И. Лукьянова, Колл журн., 31, 3, 315 (1969). <sup>15</sup> И. В. Кравченко, Силикаты, 2, 3 (1959). <sup>16</sup> Т. К. Брудкус, З. Д. Туловская, Е. Е. Сегалова, ЖПХ, 7, 1414 (1968). <sup>17</sup> Н. Б. Урьев, Н. В. Михайлов, Коллоидный цементный клей и его применение в строительстве, М., 1967.