

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ
ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМИНАТА МЕТОДОМ
ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

А.М.Балагуров, Г.М.Миронова

На дифрактометре ДН-2 на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 проведено изучение кинетики гидратации одного из компонентов цемента - трехкальциевого алюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с рекордным для нейтронографии временным разрешением 10÷40 с. Показано, что распад исходного вещества происходит за время, меньшее 2 мин. В ходе реакции не обнаружено временных интервалов с аморфным состоянием вещества, напротив, нейтронограммы постоянно содержат рефлексы, быстро меняющиеся во времени по интенсивности и положению, что позволяет сделать утверждение о наличии промежуточных метастабильных кристаллических состояний реагирующей смеси. Конечная фаза $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ появляется на 5-й минуте почти скачкообразно, за время порядка 1 мин при продолжающихся сильных осциллирующих изменениях дифракционного спектра, которые спустя 25 мин сменяются относительно слабыми монотонными изменениями, длящимися до конца эксперимента /8 ч /.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

The Study of the Hydration Reaction
Kinetics of Three-Calcium Aluminium Oxide
Using the Neutron Diffraction Method

A.M.Balagurov, G.M.Mironova

The kinetics of the reaction of hydration of three-calcium aluminium oxide $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ was investigated by the neutron diffraction powder method at room temperature using the DN-2 diffractometer installed at the IBR-2 high-intensity pulsed reactor. Time resolution was 10-40 s, which is record for neutronography. It is shown that the disappearance of the initial substance occurs in about two minutes. During the reaction there was no evidence for amorphous phase, on the contrary, in every spectrum some diffraction peaks appeared. Their intensities and peak positions change rapidly sug-

gesting the existence of the metastable crystalline phases in reacting mixture. The final $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ appears after 4 minutes sharply, in about one minute. In the next 25 minutes the intensities of peaks change strongly oscillating, but later on only small monotonous modifications take place up to the end of experiment (8 hours).

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

1. Введение

Одним из наиболее информативных микроскопических методов изучения химических реакций в твердой фазе является дифракция нейтронов^{/1/}. В последнее время появились работы^{/2,3/}, в которых нейтронная порошковая дифрактометрия использована для определения механизма и скоростей реакций гидратации компонентов цемента. Примененный в^{/2/} метод получения дифракционных спектров - регистрация рассеяния монохроматического пучка нейтронов позиционным детектором в очень широком $\Delta\theta = 80^\circ$ интервале углов - позволил довести время измерения всего спектра до 5 минут. При таком временном разрешении удалось наблюдать образование и распад промежуточных кристаллических фаз при гидратации "медленных" компонентов цемента, однако выявить детали реакции самой "быстрой" составляющей цемента C_3A ($\text{C} \equiv \text{CaO}$, $\text{A} \equiv \text{Al}_2\text{O}_3$) в работе^{/2/} не удалось. Авторы дают лишь оценку времени полураспада исходной фазы в процессе реакции $t_{1/2} < 0,1$ ч. Установлены также факты более быстрого исчезновения C_3A , по сравнению с появлением стабильной гидратной фазы C_3AD_6 ($\text{D} \equiv \text{D}_2\text{O}$), и отсутствия дифракционной картины в промежуточном интервале времени, на основании чего делается принципиальный вывод о возникновении конечной фазы из аморфного состояния реагирующей смеси.

В настоящей работе сделана попытка проследить процесс гидратации трехкальциевого алюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A) с временным разрешением $10 \div 40$ с. Столь существенное сокращение времени съемки одного спектра было достигнуто благодаря рекордно в настоящее время импульсному потоку нейтронов реактора ИБР-2 ОИЯИ^{/4/} и регистрации нейтронограмм по методу времени пролета, достоинства этого метода при изучении нестационарных явлений обсуждаются в^{/1,5/}.

2. Эксперимент

Измерения проведены на нейтронном дифрактометре по времени пролета ДН-2^{/6/} при следующих условиях: поток

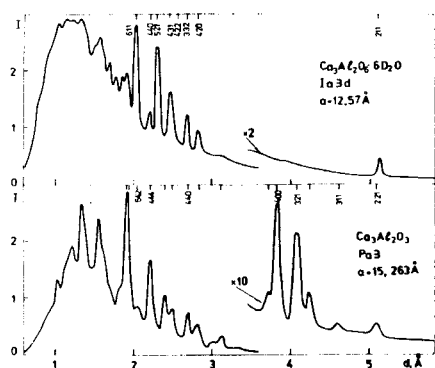


Рис. 1. Нейтронограммы сухого C_3A /внизу/ и его стабильного гидрата C_3AD_6 /вверху/. Положения и индексы Миллера указаны только для некоторых характерных пиков.

нейтронов на образце $1,3 \cdot 10^7$ н/см²/с, площадь пучка и площадь образца ~ 6 см², средний угол рассеяния составлял в двух измерениях 40° и 112° , спектральная плотность потока является сложной функцией длины волны^{/6,7/} с максимумом при $\lambda \approx 2$ Å и спадом при $\lambda > 4$ Å, пропорциональном λ^{-3} , интервал используемых длин волн $1 \text{ Å} \leq \lambda \leq 10 \text{ Å}$.

ЭВМ СМ-4 управляет электроникой дифрактометра и позволяет записывать в непрерывном режиме 16 спектров /кадров/, объемом 8К слов каждый, в запоминающее устройство /ЗУ/ объемом 128К слов. Время измерения одного спектра и переключения записи в соседний участок ЗУ задается таймером. При заполнении ЗУ требуется около 50 с для записи информации на магнитный носитель и очистку ЗУ, после чего измерения продолжают. Система программ управления, архивизации и визуализации спектров в процессе измерения действует на основе иерархической базы данных^{/8/}.

Все измерения проводились без термостатирования при комнатной температуре. Обсуждаемые далее результаты получены в двух циклах измерений с временем съемки одного кадра $\Delta t = 40$ с и $\Delta t = 10$ с. В измерении с $\Delta t = 40$ с $/2\theta = 112^\circ$, масса сухого вещества 8 г / 4 мл D_2O в течение 3 с заливались в контейнер без последующего перемешивания в начале съемки второго кадра измерения. В эксперименте с $\Delta t = 10$ с $/2\theta = 40^\circ$, масса сухого вещества 6 г / образец в виде пасты, полученной перемешиванием в течение 20 с смеси порошка и 3 мл D_2O , ставился на пучок на 60-й секунде с начала приготовления пасты. Контейнеры были приготовлены из алюминиевой фольги.

Во всех случаях конечный продукт гидратации давал дифракционную картину, соответствующую структуре C_3AD_6 : пр.гр. Ia3d , $a = 12,47 \text{ Å}$, $z = 8/9$. Нейтронограмма сухого C_3A также хорошо согласуется с известными данными^{/10/}: пр.гр. Pa3 , $a = 15,263 \text{ Å}$, $Z = 32$ /рис.1/.

3. Результаты и обсуждение

Измерение, в котором контакт D_2O с сухим C_3A происходил в процессе съемки $\Delta t = 40$ с/, позволило наблюдать начальную стадию реакции.

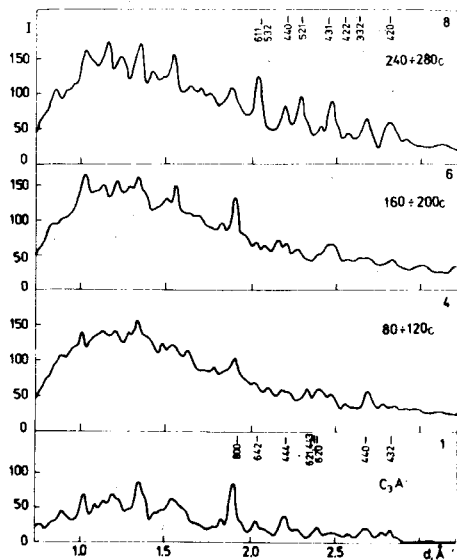


Рис. 2. Нейтронограммы, соответствующие 1, 4, 6 и 8-му кадрам измерений в ходе гидратации C_3A . 1-й кадр - сухой C_3A , для остальных кадров указан интервал съемки, отсчитанный от начала заливки воды, которая происходила в начале 2-го кадра. Время съемки каждого кадра $\Delta t = 40$ с. Для 8-го кадра указаны положения и индексы Миллера пиков, соответствующие C_3AD_6 .

На рис. 2 представлены участки нейтронограмм 1, 4, 6 и 8-го кадров измерения; первый кадр соответствует сухому C_3A , 8-й - интервалу времени 240 ± 280 с с момента заливки D_2O . Сравнение нейтронограмм позволяет отметить следующее. Уже к 120 с /4-й кадр/ дифракционные пики от сухого C_3A почти исчезают. Параллельно с их исчезновением появляются и исчезают пики, не принадлежащие ни C_3A , ни C_3AD_6 . Например, пик с $d = 2,69 \text{ \AA}$ появляется в 4-м кадре и исчезает в 6-м, пик с $d = 2,5 \text{ \AA}$ есть только в 6-м кадре и т. д. На нейтронограмме 8-го кадра удается почти все наблюдаемые дифракционные пики проиндексировать на основе решетки C_3AD_6 , хотя их интенсивности еще не полностью соответствуют конечной /спустя ~ 8 ч/ картине. Более подробные временные зависимости полной интенсивности рассеяния и интенсивности дифракционных пиков для двух интервалов межплоскостных расстояний приведены на рис. 3 и 4. Интенсивность пиков получена вычитанием из полной интенсивности фона, который определялся по крайним точкам интервала. На рис. 3 показано также изменение интенсивности одного из пиков исходной фазы.

На представленных зависимостях можно выделить несколько характерных временных участков. В интервале $0 < t < 2$ мин происходит почти полное исчезновение пиков от сухого C_3A , начинают возникать пики промежуточных кристаллических фаз,

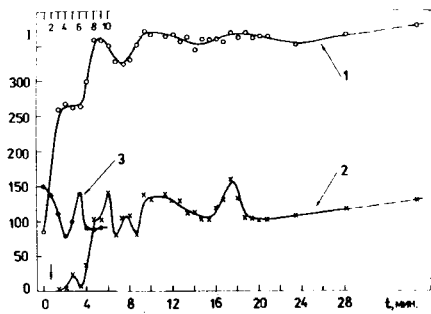


Рис.3. Зависимость полной интенсивности /1/ и интенсивности дифракционного пика /2/ от времени для интервала $1,98 < d < 2,06 \text{ \AA}$. В этом интервале возникают пики (611) и (532) C_3AD_6 . Кривая 3 соответствует интенсивности пика в интервале $1,31 < d < 1,98 \text{ \AA}$, где находится пик (800) исходной фазы.

Шкала интенсивностей - абсолютная, экспериментальные точки соответствуют отдельным кадрам /положения первых 10 кадров приведены вверху рисунка/, стрелка указывает момент заливки D_2O . За пунктирной линией поставлены точки, измеренные спустя $\sim 8 \text{ ч}$ после начала гидратации.

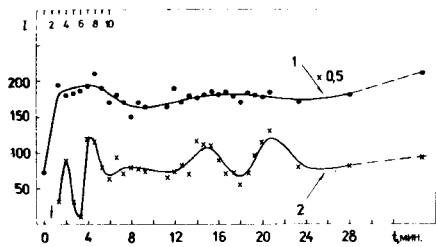


Рис.4. То же, что на рис.3, но для интервала $2,65 < d < 2,85 \text{ \AA}$. В этом интервале возникают пики (420) и (332) C_3AD_6 .

хорошо наблюдаемые вплоть до $t = 4 \text{ мин}$. С этого момента начинается бурное /за время $\sim 1 \text{ мин}$ / образование стабильной гидратной фазы C_3AD_6 . Вплоть до $t \cong 25 \text{ мин}$ происходят сравнительно быстрые изменения дифракционных спектров, возможно, связанные как с продолжающимся процессом образования, так и с дальнейшей перестройкой конечной фазы, что и приводит к осциллирующему поведению измеренных интенсивностей. Далее наблюдается лишь незначительные медленные изменения спектров, приводящие при $t = 8 \text{ ч}$ к спектру от C_3AD_6 , показанному на рис.1.

Измерение с $\Delta t = 10 \text{ с}$ проведено на малом $2\theta = 40^\circ$ угле рассеяния. Образец был поставлен на пучок нейтронов на 60-й секунде от начала замешивания пасты. Малый угол рассеяния позволил наблюдать возникновение характерного для C_3AD_6 рефлекса (211) с $d = 5,13 \text{ \AA}$. Зависимость интегральной интенсивности пика (211) от времени показана на рис.5. Как и на предыдущих рисунках, видно, что появление новой фазы происходит на 5-й минуте контакта вещества с водой и носит бурный, почти скачкообразный характер.

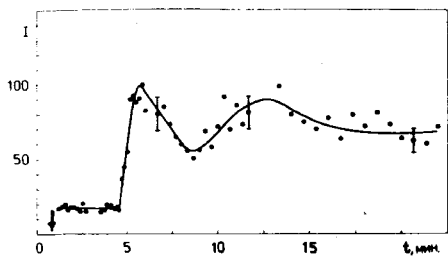


Рис.5. Зависимость от времени интенсивности пика в интервале $4,95 < d < 5,20$. В этом интервале возникает пик (211) C_3AD_6 . Последовательность кадров следующая: 2 раза по 16 кадров с $\Delta t = 10$ с, 16 кадров с $\Delta t = 20$ с и 16 кадров

с $\Delta t = 40$ с. Стрелкой указан момент постановки образца на пучок нейтронов. Шкала интенсивностей - абсолютная, указанные ошибки точек - статистические.

4. Заключение

В настоящей работе продемонстрировано, что на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2 имеется возможность получения на поликристаллическом веществе достаточной для анализа дифракционной информации за время $10 \div 40$ с. При изучении кинетики реакции гидратации соединения C_3A с таким временным разрешением проявился сложный механизм реакции. Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы.

1. Распад исходной фазы почти полностью завершается за время ~ 2 мин.

2. В ходе реакции нет временных интервалов, в которых реагирующая смесь давала бы полностью некогерентный спектр рассеяния, что могло бы служить признаком аморфного состояния. Напротив, в интервале $1 \lesssim t \lesssim 4$ мин, вплоть до возникновения конечной фазы, нейтронограмма содержит большое число пиков, быстро изменяющихся по интенсивности и положению.

3. Конечная фаза (C_3AD_6) возникает на 5-й минуте контакта C_3A с D_2O почти скачкообразно $/\Delta t \approx 1$ мин/.

4. Сравнительно быстрые изменения дифракционных спектров, происходящие в первые 25 мин, сменяются медленными, длящимися несколько часов.

Следующим шагом изучения этого процесса должна быть идентификация возникающих промежуточных кристаллических фаз. Некоторые конструктивные усовершенствования дифрактометра ДН-2 позволят в несколько раз увеличить скорость набора информации, что может оказаться достаточным для решения указанной задачи.

Авторы выражают благодарность И.П.Барабашу, В.Е.Новожилову и А.И.Островному за создание необходимого электронного и программного обеспечения, Д.Сангаа за помощь в про-

ведении эксперимента. Авторы признательны Ю.М.Останевичу за интерес к работе и полезные обсуждения.

Литература

1. Riekel C. Progress in Solid State Chemistry (Eds. G.M.Rosenblatt, W.L.Worrell), Pergamon Press, Oxford, 1980, 13, p.89.
2. Christensen A.N., Lehmann M.S. J.Sol.St.Chemistry, 1984, 51, p.196.
3. Christensen A.N., Fjellvag H., Lehmann M.S. Acta Chemica Scand., 1985, A39, p.593.
4. Frank I.M., Pacher P. Phisica, 1983, 120B, p.37.
5. Windsor C.G. Pulsed neutron scattering. Taylor and Francis, London, 1981.
6. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
7. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Попа Н. ОИЯИ, Р3-84-765, Дубна, 1984.
8. Балагуров А.М., Миронова Г.М., Островной А.И. ОИЯИ, Р10-84-440, Дубна, 1984.
9. Cohen-Addad C., Ducros P., Bertaut E.F. Acta Cryst., 1967, 23, p.220.
10. Mondal P., Jeffrey J.W. Acta Cryst., 1975, B31, p.689.

Рукопись поступила 22 августа 1986 года.