

И. Л. ГОРЕЛОВА, Т. Ю. ЛЮБИМОВА, М. В. БЫКОВ, Н. В. МИХАЙЛОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТВЕРДЕНИИ  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНЫХ  
СМЕСЕЙ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

*(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 II 1971)*

Твердение высококонцентрированных цементно-водных суспензий представляет собой процесс кристаллизационного структурообразования, обусловленный растворением исходной дисперсной фазы, образованием растворов, пересыщенных по отношению к гидратным новообразованиям, и их выкристаллизовыванием (<sup>1-3</sup>). При образовании зародышей новой фазы происходит резкое возрастание удельной поверхности твердеющего вяжущего; в дальнейшем по мере срастания и роста кристаллов дисперсность уменьшается (<sup>4</sup>). Представляло интерес прямым визуальным методом исследовать различные стадии процесса кристаллизационного структурообразования без нарушения возникающей структуры при твердении портландцемента в реальных условиях. Данные о размерах, форме, характере срастания и взаимном расположении образующих структуру кристаллов могут быть получены при помощи растровой электронной микроскопии (<sup>5, 6</sup>). Этот метод дает возможность получить объемные изображения с большой глубиной резкости (примерно в 300 раз большей, чем для оптического микроскопа при тех же увеличениях). По сравнению с обычной электронной микроскопией метод растровой микроскопии имеет то преимущество, что при исследовании структуры твердых тел без разрушения он не требует изготовления реплик, всегда в некоторой степени искажающих истинную картину, в особенности при значительной глубине и сложности микрорельефа поверхностей излома.

В данной работе исследовались образцы из чистого портландцемента и его смесей с кварцевым песком, полученных совместным помолом компонентов при различных соотношениях (<sup>7</sup>). Водо-твердое отношение составляло 0,33. Образцы формовались путем уплотнения на вибростоле (при амплитуде  $A = 0,6$  мм и частоте  $n = 2800$  кол/мин с пригрузом (100 г/см<sup>2</sup>)). Удельная поверхность для исходных цемента и песка составляла 2750 и 320 см<sup>2</sup>/г соответственно, для смесей после помола 5000 см<sup>2</sup>/г. Образцы в виде кубов (2 × 2 × 2 см) твердели при комнатной температуре в эксикаторе над водой. Через различное время с момента затворения образцы раскалывались на кусочки размерами 2—4 мм, обрабатывались спиртом и эфиром и высушивались при 50—70° С; отобранные пробы закреплялись на специальной подставке, после чего их поверхность путем напыления покрывалась слоем золота толщиной 200—300 Å\*.

Исследование проводилось на растровом электронном микроскопе системы «Stereoscan» при увеличении 6000×. На рис. 1 (см. вкл. к стр. 874), 1а — в представлены микрофотографии структуры чистого цементного камня. Есть все основания считать, что волокнистые кристаллы на рис 1, 1а представляют собой тоберморитоподобные гидроксилкаты кальция. Сред-

\* Напыление проведено в кабинете электронной микроскопии Института физической химии АН СССР А. Е. Городецким и А. А. Колесниченко.

ний диаметр их через 1 сутки (рис. 1, 1а) составляет  $\sim 0,20\mu$ . Длину точно определить не удастся, так как концы кристаллов сливаются либо друг с другом, либо с основной массой вещества; приближенно она на 1—2 порядка превышает диаметр и может составлять 2—20 $\mu$ . Волокнистые кристаллы часто пересекаются друг с другом под разными углами; в местах пересечения на этой стадии твердения наблюдаются контакты наложения и переплетения, т. е. коагуляционные, а также срастания (кристаллизационные). Структура материала в целом довольно пористая. Через 3 суток размеры и число кристаллов увеличиваются; средний диаметр здесь составляет  $\sim 0,28—0,30\mu$ . Изогнутая форма кристаллов, по-видимому, связана с условиями их питания и роста, с внутренними напряжениями в процессе твердения, или вызвана деформацией в момент разрушения образца. В последнем случае следует предположить, что кристаллы гидросиликатов обладают пластичностью. Со временем (с 3 по 7 сутки, рис. 1, 1б) в результате компактного срастания кристаллов происходит резкое уменьшение дисперсности и уплотнение структуры. Через 28 суток отдельные волокнистые кристаллы уже не встречаются, а структура материала становится еще более плотной; на отдельных участках она имеет как бы пленочное строение (рис. 1, 1в), в других — рельеф поверхности раскола губчатый, поздравятый.

На рис. 1, 2а—в приводятся микрофотографии для смеси с соотношением компонентов 1:1. После первых суток твердения (рис. 1, 2а) большое число тонких волокнистых кристаллов ( $d \sim 0,13\mu$ ) покрывает исходные частицы своеобразным «мохом». Через 3 суток (рис. 1, 2б) число и размеры кристаллов новообразований возрастают и покрывают все поле зрения, образуя колонии и агрегаты; наряду с волокнистыми кристаллами с гладкой поверхностью и четко очерченной формой наблюдаются образования, состоящие из кристаллов очень высокой степени дисперсности, вследствие чего они на рисунке неразличимы, а поверхность как бы покрыта ворсом. На 7 суток твердения структура становится менее рельефной и более плотной; через 28 суток однородность и плотность материала возрастает в еще большей степени (рис. 1, 2в). Сравнение размеров кристаллов в обеих сериях образцов показывает, что в образцах состава Ц/П = 1/1 на ранней стадии твердения дисперсность более высокая, чем в образцах Ц/П = 1/0, а число кристаллов больше; на поздних стадиях твердения в серии Ц/П = 1/1 структура обладает большей однородностью и плотностью.

На рис. 1, 3а—г представлена структура образцов серии Ц/П = 1:10. Уже через сутки видны в большом числе волокнистые кристаллы ( $d \sim 0,24$ ), в некоторых случаях изогнутые или в виде петель (рис. 1, 3а). Можно предположить, что эти петли образовались под влиянием стерического препятствия, вызвавшего рост кристалла в обратном направлении, или возникли в результате срастания. После 3 суток твердения волокнистые кристаллы заполняют все поле зрения; их средний диаметр практически такой же, как через сутки, однако дисперсность структуры еще возрастает из-за увеличения общего числа кристаллов. В тех случаях, когда рост кристаллов не стеснен стерическими препятствиями, они могут достигать большой длины (порядка десятков микрон) и растут параллельно друг другу или образуют своеобразную ткань путем взаимного переплетения. В обоих случаях на этой стадии твердения кристаллы не срастаются друг с другом и по всей длине сохраняют свою индивидуальность. В контактах переплетения вновь проявляется способность в процессе роста плавно огибать препятствия, что видно на рис. 1, 3б, на котором приведен участок структуры, где кристаллы возникли в поре материала и росли свободно. Через 7 суток волокнистые кристаллы исчезают и структура материала представляет собой плотную однородную массу со сложным микрорельефом излома (рис. 1, 3в). В период между 7 и 28 сутками в связи с продолжающимся химическим взаимодействием микрозаполнителя с

гидролитически отщепляемой известью наблюдается новый период образования зародышей и роста кристаллов гидросиликатов. Через 28 суток их средний диаметр составляет  $\sim 0,18 \mu$  (рис. 1, 3з), т. е. такой же, как в чистом цементном камне на ранних стадиях твердения.

Таким образом, прямыми наблюдениями подтверждены представления и результаты экспериментальных исследований о характере изменения дисперсности кристаллизационной структуры минеральных вяжущих веществ в процессе твердения, в частности в присутствии химически активного кварцевого заполнителя (<sup>1</sup>, <sup>8-10</sup>). Подтверждена возможность периодического возрастания дисперсности вследствие возникновения новых периодов зародышеобразования после длительного твердения, в рассматриваемом случае — в результате взаимодействия извести с активной кремнеземистой добавкой.

Впервые установлено, что понижение дисперсности кристаллизационной структуры потрландцемента при твердении более 3—7 суток связано не только с укрупнением отдельных волокнистых кристаллов тоберморитоподобных гидросиликатов, составляющих первичную структуру, но и с их взаимным переплетением с образованием плотной ткани, а в дальнейшем — с перерождением в компактную массу путем полного срастания по всей длине друг с другом. Особенностью структурных изменений на этой стадии твердения является то, что нитевидные кристаллы, срастаясь, полностью утрачивают свою индивидуальность. Срастание кристаллов тоберморитоподобных гидросиликатов, подобное коалесценции, — с исчезновением межкристаллических границ и образованием плотных участков объемной структуры без видимых контактов срастания — ранее наблюдалось на поверхности кварца, где приводило к образованию участков сплошных кристаллических пленок (<sup>11</sup>). Это явление отражает кристаллохимические особенности и природу таких гидросиликатов, проявляющуюся в способности к образованию фаз переменного состава и к химической конденсации, скорость которой мала при обычных температурах (<sup>12</sup>), но возрастает в условиях гидротермальной обработки (<sup>13</sup>). Это своеобразное срастание нитевидных кристаллов тоберморитоподобных гидросиликатов, осуществляющееся, очевидно, через жидкую фазу, приводит к росту прочности и плотности и уменьшению дисперсности кристаллизационной структуры; по-видимому, оно лежит в основе «собирательной рекристаллизации» при упрочнении коагуляционных структур таких гидросиликатов, обнаруженной косвенными методами (<sup>14</sup>). Другой особенностью тоберморитоподобных гидросиликатов является их способность на некоторых стадиях твердения переплетаться и огибать препятствия, что характерно для высокомолекулярных нитевидных кристаллов.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 I 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Новое в химии и технологии цемента, М., 1961, 1962; Строительная промышленность, № 1 (1960). <sup>2</sup> В. Б. Ратинов, Исследование механизма и кинетики гидратации при твердении минеральных вяжущих веществ, Докторская диссертация, М., 1961. <sup>3</sup> А. Ф. Полак, Твердение минеральных вяжущих веществ, М., 1966. <sup>4</sup> Т. Ю. Любимова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 30, № 5, 721 (1968). <sup>5</sup> Г. В. Спивак, Г. В. Сапарин, М. В. Быков, УФН, 99, 635 (1969). <sup>6</sup> H. E. Schwicte, G. Rahfeld, Zement — Kalk — Gips, № 3, 109 (1969). <sup>7</sup> Н. В. Михайлов, Физико-химическая теория бетона и основные положения новой технологии бетона и железобетона, М., 1958; П. А. Ребиндер, Н. В. Михайлов, Вестн. АН СССР, № 3, 109 (1961). <sup>8</sup> Т. Ю. Любимова, Н. Л. Кудрявцева, Г. Г. Мелентьева, ДАН, в печати. <sup>9</sup> Т. Ю. Любимова, Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, ДАН, 182, № 1, 144 (1968). <sup>10</sup> Т. Ю. Любимова, Колл. журн., 29, № 4, 544 (1967). <sup>11</sup> Т. Ю. Любимова, Г. Г. Мелентьева, П. А. Ребиндер, ДАН, 190, 1423 (1970); Т. Ю. Любимова, Г. Г. Мелентьева, Колл. журн., 33, № 1 (1971). <sup>12</sup> Charles W. Lentz, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Washington, 1966, p. 269. <sup>13</sup> В. П. Варламов, О. И. Лукьянова, П. А. Ребиндер, ДАН, 190, № 3 (1970). <sup>14</sup> О. И. Лукьянова, Сунь Мань-лиш, Колл. журн., 32, 67 (1970).