

Т. Ю. ЛЮБИМОВА, академик П. А. РЕБИНДЕР

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ
ТВЕРДЕЮЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЗОНЕ
КОНТАКТА С ЗАПОЛНИТЕЛЯМИ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ**

В статье рассматриваются результаты визуальных наблюдений, иллюстрирующие и дополняющие данные о влиянии заполнителей на кинетику образования и свойства кристаллизационных структур при твердении высококонцентрированных дисперсий минеральных вяжущих веществ (¹⁻⁴).

С помощью сканирующего электронного микроскопа исследовали образцы из трехвалентного силиката (C_3S) с кварцевым заполнителем. Зерна 100—200 μ получали измельчением кристаллов горного хрусталя в агатовой ступке и последующей сепарацией. Из смеси C_3S ($S_0 \approx 4000$ см²/г) и дисперсного кварца (1:2 по весу) затворенной водой при $V/C = 0,40$, готовились образцы, твердевшие в атмосфере насыщенного пара при $20 \pm 2^\circ$ С. Крупные зерна кварца (4—6 мм) откалывались от кристалла горного хрусталя непосредственно перед их погружением в свежеприготовленную дисперсию C_3S при $V/C = 0,25$, твердевшую в тех же условиях. Микрофотографии получены на микроскопе «Stereoscan», методика препарирования образцов описана ранее (⁵) *. Рис. 1 см. на вклейке к стр. 1105.

На рис. 1а приведена поверхность когезионного разрушения контактного слоя вяжущего, полученная при отрыве от него крупного зерна кварца через 1 сутки твердения. Можно заметить, что волокнистые кристаллы тоберморитоподобных гидросиликатов ($d \approx 0,15-0,30$ μ), ориентированные нормально к поверхности скола кварца, относительно равномерно заполняют поле зрения. В объеме вяжущего в том же образце (рис. 1б) характерно присутствие сложных образований (размерами $\sim 4-7$ μ) в виде скоплений кристалликов, заключенных в кристаллические пленки с разорванными краями. По-видимому, округлая частица справа вверху рис. 1б представляет собой аналогичное образование, но еще не «раскрывшееся». Можно предположить, что гибкие пленки-оболочки возникли на или вблизи поверхности исходных частиц C_3S в процессе гидратации в результате полного срастания — коалесценции кристалликов, характерного для тоберморитоподобных гидросиликатов (^{3, 5}). Будучи пористыми, эти пленки позволяют водной фазе проникать к негидратированному ядру частиц C_3S . Возникающие в результате гидратации кристаллики новообразований в процессе роста частично разрывали покрывающую их пленку. Аналогичная картина наблюдается после точного твердения в образцах с высокой степенью заполнения.

На рис. 1в показаны волокнистые кристаллики ($d \approx 0,1-0,2$ μ), растущие нормально к поверхности скола зерна кварца, и на рис. 1г — структура на некотором расстоянии в объеме вяжущего. Здесь можно видеть листочки, пластинки и разорванные пленки (толщиной $\sim 0,1$ μ и площадью ~ 20 μ^2), на поверхности которых возникли, как на подложках, высокодисперсные «вторичные» кристаллики новообразований; это может свидетельствовать о периодическом характере изменения пересыщения и иллюстрирует образование кристаллизационных контактов пу-

* Микрофотографии снимались М. В. Быковым, которому авторы приносят искреннюю благодарность.

тем «отрастания» ⁽⁶⁾. На поверхности скола других зерен кварца в тех же образцах гидросиликаты выделяются также в виде скрученных листочков (трубочек), характерных для самых ранних стадий кристаллизации при гидратации C_3S ⁽³⁾ и лишь в небольшом числе в виде волокнистых кристалликов, растущих под углом к поверхности (рис. 1 *д, е*).

Дисперсность кристалликов на поверхности кварца примерно на порядок выше, чем в контактирующем с ней слое вяжущего. На грани призмы $(10\bar{1}0)$ при отрыве контактного слоя вяжущего через 1 сутки твердения остаются лишь отдельные скопления новообразований; после 4 суток твердения прочность сцепления между фазами и степень покрытия новообразованиями поверхности $10\bar{1}0$ возрастает, а дисперсность их уменьшается в результате роста и компактного срастания кристаллов ^(3, 5); в объеме вяжущего в том же образце дисперсность еще меньше. В образце C_3S , твердевшем более 6 лет, непосредственно у поверхности зерна кварца наблюдаются волокнистые кристаллы гидросиликатов, а также плотные сростки, характерные для поздних стадий твердения силикатных вяжущих ⁽⁵⁾. При отделении зерна кварца от вяжущего, разрушение произошло частично по кварцу, что свидетельствует о высокой прочности сцепления между фазами. На поверхности разрушения контактного слоя вяжущего, обращенной к зерну кварца, осталась пленка кварца со следами разъедания в местах выхода к вяжущему ортогональных плоскостей кристалла.

Таким образом, при твердении C_3S в реальных условиях (при низких В/Ц) одновременно существуют весьма различные по форме и размеру кристаллы и кристаллические сростки гидросиликатов в особенности вблизи и внутри пор. На рис. 1 *ж* часть панорамы поры в углублении на поверхности скола кварца через 1 сутки твердения, при $В/Ц = 0,25$. Здесь наблюдаются и кристаллические пленки в виде крупных листочков, и участки, сплошь покрытые тончайшим кристаллическим «пухом», и волокнистые относительно крупные кристаллы ($l \approx 10 \mu$, $d \approx 0,4 \mu$) в виде «усов», и кристаллики в виде скрученных листочков. На рис. 1 *з* (4 суток) выросший в поре симметричный сросток, подобный цветку, состоящий из растущих радиально дендритоподобных образований, также, очевидно, возникших путем «отрастания» ⁽⁶⁾.

Многообразие размеров и форм кристалликов гидросиликатов и видов вторичных образований — сростков, отмеченное и в других работах ⁽⁷⁾, отражает существование локальных различий в условиях образования, питания и роста, а следовательно, и в кинетике пересыщения в объеме одного и того же образца при недостаточном уплотнении; в этом случае повышается роль диффузионных процессов для кристаллизации новой фазы и формирования структуры. Гидросиликаты в виде скрученных пластинок выделяются на начальных стадиях растворения C_3S при высоких пересыщениях по SiO_2 и максимальной скорости кристаллизации ⁽³⁾. Скручивание, очевидно, происходит в результате асимметричной дефектности противоположных поверхностей кристаллов. На поверхностях скола и $10\bar{1}0$ кварца в тот же период выделяются также и дисковидные кристаллы ⁽³⁾, которые в дальнейшем при понижении пересыщений, по видимому, вырастают в волокна, ориентированные параллельно друг другу и нормально к поверхности подложки (см. выше). В этих случаях волокнистые кристаллы «сшивают» контактный слой вяжущего с поверхностью зерна заполнителя, обеспечивая высокую прочность межфазного контакта в результате срастания, а не простого механического сцепления фаз ⁽⁸⁾. Сравнение результатов, полученных для C_3S и портландцемента ⁽³⁾ показывает, что в первом случае, вследствие больших пересыщений гидросиликаты на ранних стадиях твердения имеют более разнообразные формы и в общем более высокую дисперсность.

На оптическом микроскопе в проходящем свете исследовалась зона контакта мономинеральных вяжущих веществ с различными заполните-

лями после 3,5 лет твердения при комнатной температуре. Для зоны контакта гидратированного C_3S ($B/C = 0,25$) с поверхностью свежего скола зерна кварца (горного хрусталя) характерна размытость границы раздела фаз, что указывает на плотное срастание заполнителя и гидратных новообразований; в диффузном промежуточном слое отчетливо видны волокнистые кристаллики гидросиликатов, ориентированные нормально к поверхности зерна кварца. Плотное срастание фаз невозможно, если на поверхности кварца имеются адсорбционные слои поверхностно-активного вещества (¹) или задерживается воздух. Воздушные поры, являясь концентраторами напряжений, способствуют нарушению контакта и образованию трещин в цементном камне. При контакте гидратов C_3S с микроклином имеется четкая межфазная граница; однако присутствии кристалликов гидросиликатов в виде изогнутых пластинок непосредственно у поверхности заполнителя свидетельствует о выделении на ней новой фазы, как на подложке, на самых ранних стадиях кристаллизации (¹, ³). Достаточно прочное сцепление с чистой поверхностью микроклина возможно и для гидратов C_2S , где также наблюдается когезионный характер разрушения контакта. Аналогичный характер разрушения в условиях плотного срастания фаз наблюдается для гидратов четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF) и поверхностью свежего скола лабрадорита.

Полученные данные подтверждают представления о механизме влияния заполнителей, в частности кварцевого, на кинетику кристаллизационного структурообразования при твердении минеральных вяжущих веществ (¹⁻⁴). Это влияние обусловлено ролью заполнителей как подложек для зародышей новой гидратной фазы; при указанных выше и ранее (¹⁻⁴) условиях возможно образование плотного и достаточно прочного межфазного контакта.

Приносим глубокую благодарность В. М. Лукьяновичу за ценные замечания при обсуждении результатов.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Ю. Любимова, П. А. Ребиндер, ДАН, **163**, № 6, 1439 (1965); Т. Ю. Любимова, Коллоидн. журн., **29**, 4, 544 (1967); **30**, 713 (1968); Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 268; Т. Ю. Любимова, Э. Р. Пинус, Колл. журн., **24**, 5, 578 (1962); Тр. Гос. всеоюз. дорожн. н.-и. инст., № 8 (1965); Т. Ю. Любимова, Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, ДАН, **182**, 144; № 1 (1968). ² Т. Ю. Любимова, П. А. Ребиндер, Колл. ж., **30**, 721 (1968). ³ Т. Ю. Любимова, Г. Г. Мелентьева, П. А. Ребиндер, ДАН, **190**, 1423 (1970); Т. Ю. Любимова, Г. Г. Мелентьева, Колл. журн., **33**, 113 (1971). ⁴ Т. Ю. Любимова, Н. Л. Кудрявцева, Г. Г. Мелентьева, ДАН, **202**, № 2 (1972). ⁵ И. Л. Горелова, Т. Ю. Любимова и др., ДАН, **199**, 4 (1971). ⁶ П. А. Ребиндер, Сборн. физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3. ⁷ E. M. Krokosky, Mater. et constr., **3**, 17, 313 (1970). ⁸ M. J. Marcinkowski, Mutton E. Taylor jr., J. Appl. Phys., **41**, 11, 4753 (1970).