

Н. Л. СИРОТКИНА, Б. М. ЯБКО

**О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 VI 1972)

Процессы гидратации минеральных вяжущих подробно изучены в работах П. А. Ребиндера и его сотрудников ⁽¹⁾. В этих работах твердение рассматривается как процесс возникновения, роста и срастания частиц новой фазы, с развитием которой связано образование структуры цементного камня.

Прямое исследование структуры цементного камня представляет значительные трудности. Применяемый обычно для этих целей метод просвечивающей электронной микроскопии имеет ряд существенных ограничений. При изучении гидратации цемента в избытке воды структурообразование происходит в условиях, отличных от реальных, а полученные результаты в значительной мере зависят от способа препарирования ⁽²⁾. Исследование структуры затвердевшего цементного камня с нормальным водовязущим отношением возможно либо методом реплик, либо в виде порошковых проб после предварительного измельчения материала. Представить на основании этих данных истинный характер новообразований и поровой структуры цементного камня не удастся.

В данной работе для изучения структуры цементного камня был использован растровый (сканирующий) электронный микроскоп JSM-2, позволяющий проводить прямые исследования массивных непрозрачных для электронов объектов. Большая глубина фокусировки дает возможность получать четкое изображение поверхности, обладающей грубым рельефом ⁽³⁾. В качестве объектов исследования применялись белый цемент Цу-ровского завода, а в качестве добавок — поверхностно-активные вещества (п.а.в.) различной природы — ионогенное (натриевое мыло синтетических жирных кислот), неионогенное (ОП-7), полимерное (поливиниловый спирт).

Приводим химический состав цемента (в процентах к абсолютно сухой навеске)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	П.п.п.
22,2	7,90	0,06	64,25	0,70	3,30	2,45

Образцы готовились при В/Ц = 0,7, что отвечает условиям применения цемента в отделочных составах для покрытий (совместно с латексами). Твердение осуществлялось во влажных условиях. Добавки вводились в количествах, соответствующих критическим концентрациям предельной стабилизации систем ⁽⁴⁾.

Изучалась структура поверхности свежих сколов. Изображение получалось во вторичных электронах. Образцы для просмотра укреплялись на металлических держателях специальным токопроводящим клеем и напылялись золотом. Микрофотографии образцов цементного камня различных сроков твердения приведены на рис. 1. Наиболее отчетливо общий характер структуры цементного камня просматривается при сравнительно небольших увеличениях — 1000—3000×. Большее увеличение (10000×) позволяет детализировать отдельные элементы структуры.

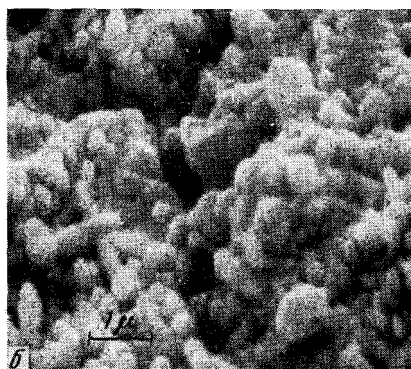
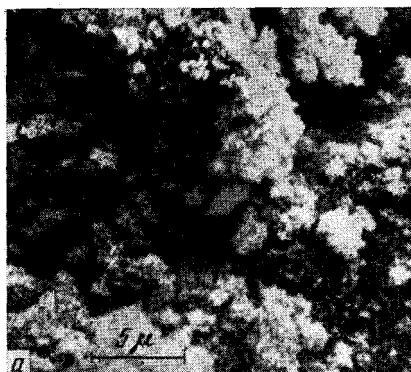


Рис. 1. Структуры цементного камня различных сроков твердения (в сутках): а — 2, б — 14, в — 3,5 мес.; а, в — $3000\times$ б — $10\,000\times$

Образцы цементного камня ранних сроков твердения (рис. 1а) имеют неоднородную пористую структуру, состоящую, как видно при больших увеличениях, из новообразований удлиненной округлой формы, объединенных в колонии (обособленные группы), располагающиеся, по-видимому, на зернах исходного цемента и растущих нормально к поверхности. Судя по форме частиц новообразований, можно предположить, что они представляют собой гидросиликаты типа тоберморита.

При более продолжительном твердении (рис. 1б) общий характер структуры сохраняется, однако размеры новообразований увеличиваются. Наиболее длинные из них начинают изгибаться. На некоторых участках наблюдаются переплетения отдельных новообразований.

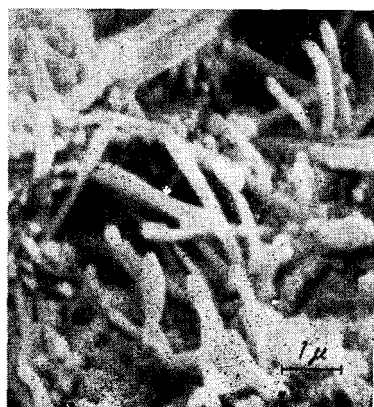


Рис. 2. Структура цементного камня с добавкой натриевого мыла синтетических жирных кислот после 14 суток твердения. $10\,000\times$

В результате роста новообразований промежутки между ними становятся меньше, структура уплотняется. Количество новообразований и их размеры на различных участках неодинаковы и зависят, по-видимому, от первоначальной структуры, образованной на начальных стадиях структурообразования. Наиболее интенсивный рост новообразований происходит у поверхности пор, что может быть связано с наличием свободного пространства.

При длительном твердении структура становится более плотной (рис. 1в). Вместо обособленных удлиненных новообразований появляются отдельные достаточно монолитные участки, возникшие, по всей вероятности, в результате смыкания (срастания) гидратных новообразований в процессе их роста. На поверхности плотных участков видны следы ново-

образований, наблюдавшихся на ранних сроках. Количество мелких пор уменьшается, а более крупные поры несколько зарастают и сокращаются в размерах. Эти данные хорошо согласуются с результатами определения удельной поверхности и поровой структуры твердеющего цементного камня ⁽⁵⁾.

Интересно отметить, что при твердении цемента в воздушно-сухих условиях не удается обнаружить образования монолитных сростков даже на образцах, твердевших несколько лет. Процесс развития новообразований как бы приостанавливается на более ранних стадиях.

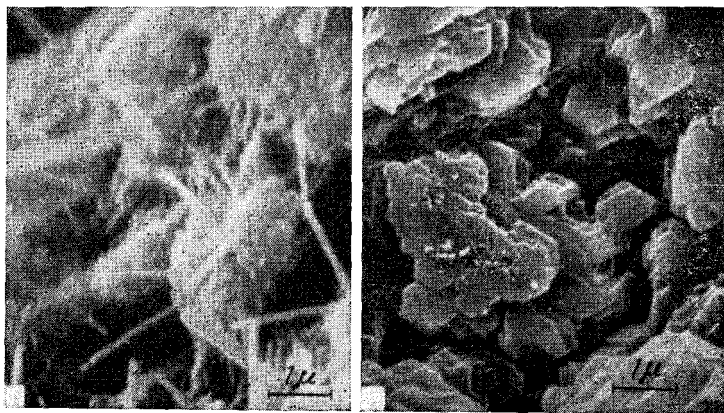


Рис. 3. Структуры цементного камня с добавками поливинилового спирта (слева) и ОП-10 после 2 суток твердения. 10 000 ×

При введении п.а.в. (рис. 2, 3) характер возникающей структуры изменяется. В присутствии натриевого мыла синтетических жирных кислот структура материала более рыхлая и неоднородная, с большим количеством пор (рис. 2). При сопоставлении с микрофотографиями цементного камня без добавок видно, что введение мыла приводит к возникновению более длинных и толстых новообразований, особенно вблизи пор. Наблюдаемые изменения можно объяснить явлением адсорбционного модифицирования ⁽¹⁾.

Введение поливинилового спирта и ОП-10 приводит к существенному изменению структуры (рис. 3) по сравнению со структурой цементного камня, полученного без добавок. Наряду с некоторым уплотнением структуры наблюдаются крупные поры (по всей вероятности, результат повышенного воздухововлечения). Вблизи пор на образцах с поливиниловым спиртом (рис. 3а) развиваются многочисленные игловидные кристаллы; на образцах с ОП-10 (рис. 3б) в глубине пор видны плотно упакованные плоские кристаллы, многие из которых имеют гексагональную форму.

Полученные данные позволяют составить представление об особенностях процесса формирования структуры при твердении портландцемента без добавок поверхностно-активных веществ и в сочетании с ними.

При механическом диспергировании цемента в воде происходит образование начальной структуры, на которой в дальнейшем выделяются гидратные новообразования. Новообразования растут на поверхности зерен исходного вяжущего, располагаясь друг от друга на некотором расстоянии, вследствие чего возникающая структура обладает значительным количеством мелких пор. Наряду с ними в материале имеются более крупные поры, образованные в результате удаления избыточной воды из ячеек исходной структуры. В процессе дальнейшей гидратации происходит рост, переплетение и срастание новообразований, в результате чего появляются отдельные монолитные участки структуры.

Введение п.а.в. влияет на характер структуры, образованной на начальной стадии структурообразования, что приводит к изменению поровой структуры цементного камня.

Ионное п.а.в. — натриевое мыло синтетических жирных кислот способствует образованию более рыхлой структуры цементного камня, что связано, по-видимому, с сильным пептизирующим действием этой добавки. В присутствии неионного п.а.в. ОП-10 и высокомолекулярного поливинилового спирта плотность цементной структуры несколько увеличивается, что можно объяснить их слабой пептизирующей способностью.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
новых строительных материалов
Москва

Поступило
21 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 10, 223 (1948); А. Б. Шехтер, Н. Н. Серб-Сербина, П. А. Ребиндер, ДАН, 89, 129 (1953). ² Н. Л. Сироткина, Н. В. Михайлов, Сборн. тр. Всесоюз. н.-и. инст. новых строительных матер., в. 8 (1963). ³ H. E. Schwichte, G. Rahfeld, Zement — Kalk — Gips, № 3, 169 (1969). ⁴ Б. М. Ябко, Н. В. Михайлов, Колл. журн., 25, 2 (1963). ⁵ Г. С. Ходаков, Л. И. Эдельман, Г. Г. Корниенко, Колл. журн., 24, 332 (1962). ⁶ Н. Л. Сироткина, Б. М. Ябко, Тез. докл. VII Всесоюз. конфер. по электронной микроскопии, М., 1969.