

УДК 541.182.02

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ, В. Н. КОЛЮЦКИЙ, А. Н. ХОДАН

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И СТРУКТУРЫ БЕТОНПОЛИМЕРА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 26 III 1975)

Объем и структура порового пространства цементного камня в бетоне имеют первостепенное значение в определении проницаемости, прочности и долговечности бетона — строительного материала номер один. Поэтому поровая структура цементного камня в течение многих лет интенсивно изучается различными методами ⁽¹⁾, из которых важнейшими можно считать методы вдавливания ртути, адсорбционный и водонасыщения. Основным недостатком этих методов является то, что они не могут дать сведений о морфологии порового пространства.

До последнего времени данные о морфологии порового пространства цементного камня практически отсутствовали. Такой пробел возник потому, что размеры пор цементного камня лежат в области от 1 мкм до нескольких десятков ангстрем ⁽²⁾ и эти поры доступны непосредственному изучению лишь при помощи электронного микроскопа*. Однако специфика метода и несовершенство препарирования позволили авторам, применявшим просвечивающую и растровую электронную микроскопию, лишь констатировать наличие пор размером некоторого порядка величины ^(2, 3).

В настоящей статье излагаются сведения о морфологии и размерах пор цементного камня, полученные при помощи нового варианта электронно-микроскопического метода, разработанного авторами ⁽⁴⁾.

Так как методика разработанного нами способа опубликована ⁽⁴⁾, здесь изложена лишь его суть: цементный камень пропитывают мономером, проводят его полимеризацию, растворяют матрицу в смеси кислот и высвобожденный полимерный каркас изучают в просвечивающем и растровом электронных микроскопах. Таким образом, изучению подвергается как бы «материализованная» поровая структура материала. Метод имеет общее значение и пригоден для исследования пористых тел, которые можно удалить без разрушения полимерного каркаса.

Рассмотрим полученные результаты. Изучение большого числа препаратов убеждает, что морфология порового пространства цементного камня сложна и меняется с возрастом материала. Все же для выдержанного материала нетрудно обнаружить несколько характерных форм. Типичные микрофотографии полимерного каркаса, извлеченного из цементного камня в возрасте около 3 лет, представлены на рис. 1, 2. Одним из распространенных морфологических типов является частая сетка, образованная короткими элементами цилиндрической формы (рис. 1а). Поперечные размеры этих элементов (т. е. пор в исходном материале) лежат в пределах от 1 мкм до 60–80 Å. Пока остается открытым вопрос, могут ли быть визуализированы этим способом более тонкие поры. Часто встречаются также различные формы, содержащие скопления шаровидных образо-

* Здесь не рассматриваются поры размером от 10 мкм и более, возникающие в бетоне за счет механического захвата пузырьков воздуха при некоторых технологических операциях.

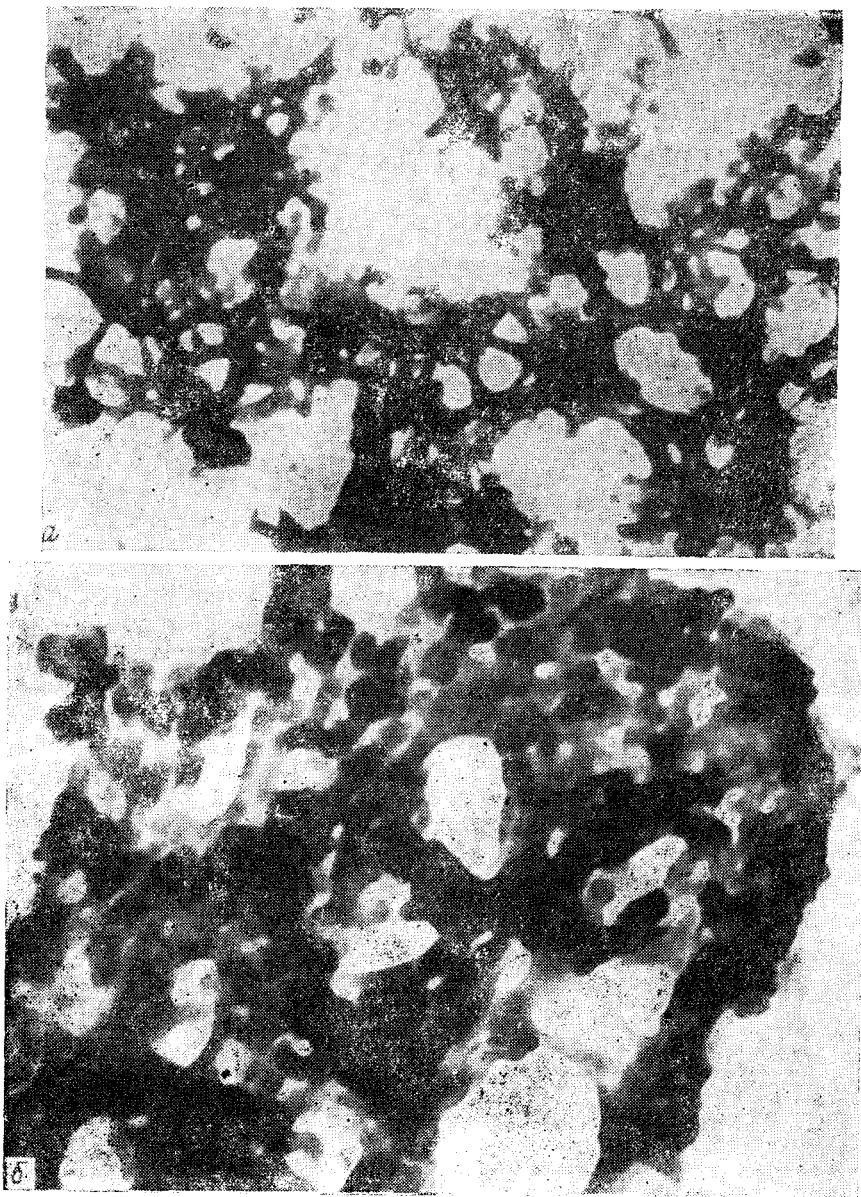


Рис. 1. Фрагменты полимерного каркаса, отображающего поровую структуру цементного камня. Снимки в просвечивающем электронном микроскопе.
а — 25 000 $\times$; б — 70 000 $\times$

ваний диаметром в сотые доли микрона (рис. 1б). Наконец, изредка наблюдаются изометричные пластинки, размером порядка 1 мкм, которые, впрочем, являются характерными для цементного камня меньшего срока твердения.

Наблюдения в растровом микроскопе подтверждают наличие частот пространственной сетки, как это отмечалось для рис. 1а, а также указывают на существование отдельных нитей, длина которых достигает 10 мкм (см. рис. 2; здесь, в отличие от рис. 1, элементы каркаса представлены светлыми образованиями). Характерно, что нити расположены, как правило, изолированно от других вышеописанных морфологических форм, т. е. в тех участках цементного камня, где слабо развита поровая система.

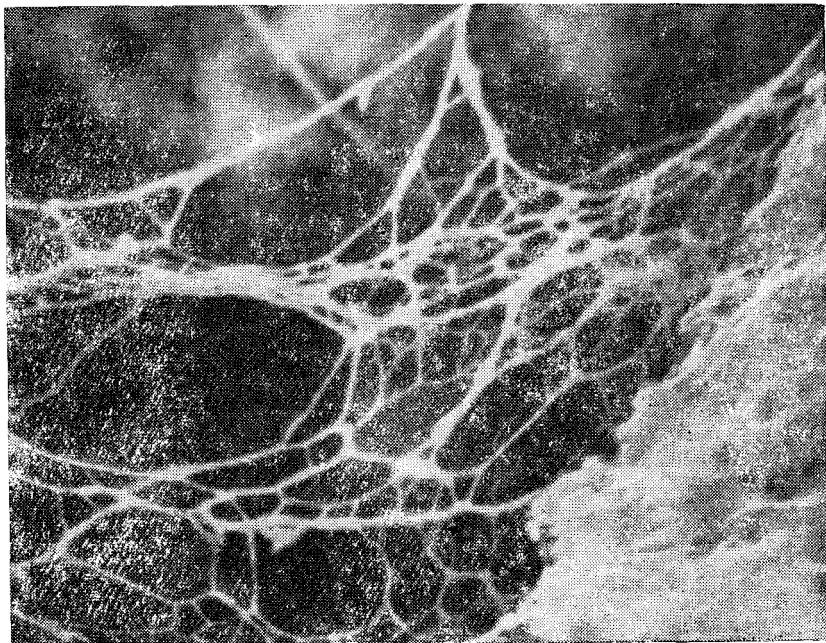


Рис. 2. Полимерный каркас в растровом электронном микроскопе. 7000×

Рассмотрим литературные данные по электронно-микроскопическому исследованию скелета цементного камня. Статей, посвященных этому вопросу, опубликовано десятки, причем наиболее содержательными являются работы последнего времени, выполненные при помощи растровой микроскопии. Анализ этой литературы показывает, что, несмотря на неоднородность материала, можно установить закономерность изменения во времени структуры гидросиликатов кальция — главного продукта гидратации цемента, определяющего многие свойства цементного камня. Возникающие при гидратации вначале плоские образования — пластинки или листочки — с течением времени уступают место иглообразным частицам длиной до 1 мкм и толщиной порядка 0,1 мкм, которые представляют собой свернутые в трубки листочки гидросиликатов. Известны попытки объяснить свойства цементного камня на основании предположения о срастании подобных частиц в сплошную трехмерную сетку ⁽⁵⁾. Иногда листочки гидросиликатов не сворачиваются в трубки, а образуют губчатую или, точнее, сотообразную структуру ^(6, 7).

Легко видеть, что найденные нами морфологические типы порового пространства могут быть естественным образом совмещены с этими структурами скелета цементного камня. Так, поровая система в виде сплошной сетки (рис. 1а) в целом соответствует промежуткам между беспорядочно ориентированными иглообразными частицами гидросиликатов кальция, а округлые элементы порового пространства, показанные на рис. 1б — сотообразной структуре гидросиликатов. Наблюдаемое соответствие в отношении морфологии и размеров (по порядку величины) структуры скелета и порового пространства цементного камня является дополнительным свидетельством в пользу их достоверности.

Большой интерес представляет присутствие нитей (рис. 2), т. е. длинных и узких цилиндрических пор в цементном камне. До сих пор в литературе не было прямых указаний на наличие таких капилляров. Однако исследования сколов цементного камня в растровом микроскопе показали, что в тех случаях, когда скол проходит через частично гидратированное зерно цемента, в нем отчетливо различаются 3 зоны: центральная негидра-

тированная часть, окружающий ее плотный слой продуктов реакции без видимой структуры и наружный рыхлый слой продуктов реакции, обычно содержащий игольчатые частицы гидросиликатов (⁸).

Имеется достаточно оснований предположить, что упоминавшиеся капилляры пролегают в плотном слое продуктов реакции и при их помощи осуществляется длительная, длящаяся годами, гидратация цемента в бетонных изделиях. Это схематически показано на рис. 3, из которого следует, что капилляры должны быть расположены изолированно от других элементов поровой системы, как и отмечалось при обсуждении рис. 2. Закономерно, что такие капилляры диаметром порядка сотых долей микрона не были ранее обнаружены при прямом наблюдении цементного камня в силу неоднородности материала.

Изложенные данные позволяют объяснить высокую прочность бетон-полимера — нового перспективного строительного материала, получаемого посредством пропитки бетона мономером и полимеризации последнего.

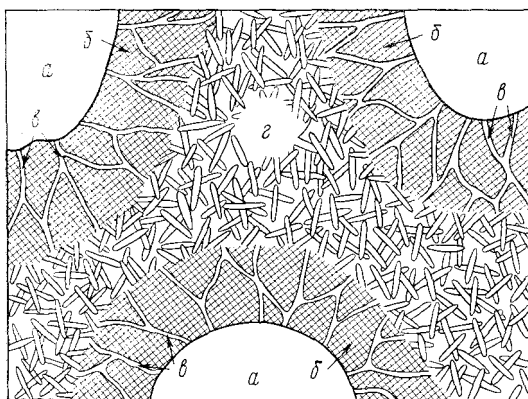


Рис. 3. Схематическое изображение разреза через частично гидратированное зерно цемента. а — центральная не гидратированная часть зерна; б — плотный слой продуктов реакции; в — капилляры в плотном слое продуктов реакции; г — рыхлый слой продуктов реакции

В теле бетона образуется скрепляющий его непрерывный полимерный микрокаркас, в результате чего бетонполимер работает как композитный материал. В таком материале полимерный каркас, принимая на себя часть нагрузки, способствует ее перераспределению и устраняет опасные концентрации локальных напряжений. Если трещины все же возникнут, то их распространение затруднено, так как пустоты заполнены полимером.

Таким образом, впервые удалось при помощи электронной микроскопии визуализировать поровую структуру цементного камня, получить представление о ее морфологии и высказать новые соображения о структуре некоторых элементов цементного камня.

Всесоюзный научно-исследовательский институт заводской технологии сборных железобетонных конструкций и изделий
Москва

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Materials and Structures, v. 6, № 33 (1973). ² S. Diamond, Cem. Concr. Res., v. 1, 331 (1974). ³ В. С. Данюшевский, К. А. Джабаров, Неорганические материалы, № 10, 354 (1974). ⁴ В. М. Лукьянович, В. Н. Колюцкий, ЖФХ, т. 48, 2131 (1974). ⁵ М. Kawamura, Cem. Concr. Res., v. 2, 507 (1972). ⁶ R. H. Mills, Phys. Bull., v. 23, 659 (1972). ⁷ J. F. Young, R. L. Berger, F. V. Lawrence, Cem. Concr. Res., v. 3, 689 (1973). ⁸ F. V. Lawrence, J. F. Young, Cem. Concr. Res., v. 3, 149 (1973).