

В. В. СТОЛЬНИКОВ

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 I 1950)

В современной технологии среди различных приемов улучшения качества бетона применяется введение в состав бетонной смеси при ее приготовлении различных поверхностно-активных добавок.

К числу таких поверхностно-активных веществ относятся смоляные мыла и соли лигносульфоновой кислоты. В результате введения этих

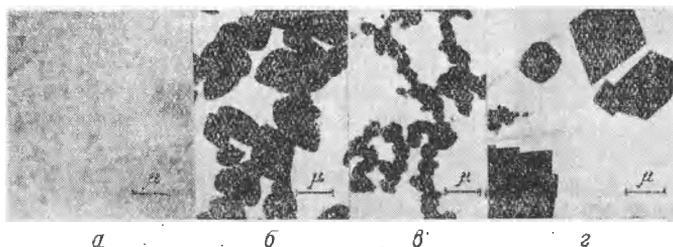


Рис. 1. *a* — раствор нейтрализованной абиетиновой смолы, концентрация 0,30%; *б, в* — кристаллы гидрата окиси кальция; *г* — кристаллы карбоната кальция

поверхностно-активных веществ удается значительно повысить удобоукладываемость бетонной смеси, улучшить морозостойкость бетона, повысить водонепроницаемость его, а также достичь в определенных условиях экономии цемента.

Эти преимущества, достигаемые в результате введения добавок, обусловлены явлениями, которые возникают в поверхностях раздела фаз, образующих дисперсную систему в бетонной смеси.

Впервые эти вопросы были подвергнуты физико-химическому изучению П. А. Ребиндером в связи с разработкой им теоретических оснований приготовления пенобетонов (1), а в дальнейшем в связи с проблемой пластифицирования бетона (2).

Нами было проведено исследование действия добавок поверхностно-активного реагента — натрового мыла абиетиновой смолы — на процессы гидратации цемента с помощью электронного микроскопа*. Наблюдения проводились над частицами портланд-цемента, помещенными в водную среду, содержащую поверхностно-активную добавку в раз-

* Исследование было выполнено автором в лаборатории Государственного оптического института.

личных концентрациях. Кроме того, исследованию были подвергнуты насыщенные растворы гидрата окиси кальция и водные растворы поверхностно-активного реагента — мыла.

Растворы примененного нами реагента (мыла), являющегося полукolloидным электролитом, не дают под электронным микроскопом какой-либо определенной картины даже при увеличениях порядка 25000 (рис. 1, а).

Исследование при помощи электронного микроскопа кристаллизации гидрата окиси кальция представило само по себе значительный интерес ввиду того, что все процессы гидратации цемента протекают обычно в условиях насыщенного и даже пересыщенного раствора извести. Существование пересыщенного раствора обусловливается, по мнению ряда авторов, присутствием в растворе кристаллов гидрата окиси кальция в коллоидном состоянии.

Наши наблюдения показали, что $\text{Ca}(\text{OH})_2$ кристаллизуется в виде полусфер различной крупности, что подтверждается и литературными данными (4-6). На рис. 1, б, в видны кристаллы диаметром около 1 μ и более мелкие кристаллы (менее 0,3 μ) такой же формы.

Кроме кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в препаратах удавалось наблюдать также кристаллы CaCO_3 , образовавшиеся в результате карбонизации, в виде ромбических плиток диаметром около 1—2 μ (рис. 1, г).

Исследование характера изменения поверхности цементных частиц проводилось после различных сроков гидратации частиц в капле воды.

Препараты готовились, как обычно, путем осаждения из водной суспензии на коллоидную пленку.

Рассматривая цементные частицы в водной суспензии, можно было наблюдать, что

они образуют агрегаты. Поверхность частиц оказывается покрытой «щетиной» новообразований, как это видно на рис. 2. Можно полагать, что это продукты гидратации трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината, образовавшиеся в первые часы хода гидратации, прекратившейся затем, после высыхания препарата.

При введении в водную среду поверхностно-активного реагента, адсорбирующегося на поверхности цементных частиц, следовало ожидать заметного изменения формы частиц, вызванного влиянием реагента на ход гидратации цемента.

Как известно, адсорбция таких поверхностно-активных добавок, как мыла (с образованием кальциевых мыл), может вызвать изменение хода гидратации и последующей кристаллизации. Это явление, называемое модифицированием (1, 3), ярко выражено, например, при кристаллизации гипса из водной среды с добавками поверхностно-активных веществ (3).

Исследований явлений модифицирования кристаллических новообразований в процессах гидратации цементов, насколько нам известно, до сих пор не проводилось.

Наблюдение хода гидратации и кристаллизации продуктов гидратации цемента при помощи электронного микроскопа показало отчетливо заметные различия, возникающие под влиянием добавок поверхностно-активного вещества.



Рис. 2. Частица цемента через 36 час. гидратации в воде без добавок

На рис. 3 изображена частица цемента, гидратировавшаяся в тех же условиях, с той лишь разницей, что вода содержала 0,3% поверхностно-активной добавки. Сравнивая эти снимки, мы видим, что во втором случае кристаллические новообразования на поверхности частиц меньше по размерам, иглы тоньше, хотя общий характер кристаллов полностью подобен кристаллам на рис. 2.

Такое различие оказалось вполне типичным и легко воспроизводилось, в результате чего можно сделать вывод, что в данном случае на цементе подтверждена общая закономерность модифицирования — повышение дисперсности новообразований (1).

При дальнейшем увеличении концентрации добавки можно было различить скопления полупрозрачной, аморфной массы у отдельных выступов поверхности частиц цемента.

В препаратах удалось обнаружить хорошо развитые формы новообразований, характерных для компонентов цементного клинкера, а также для некоторых соединений, часто встречающихся в бетоне.

На рис. 4, а изображены весьма точно очерченные гексагональные пластинки, идентифицируемые (4, 7, 8) с трехкальциевым алюминатом и образовавшиеся в препарате после 36 час. гидратации. В нижней части снимка видна пачка таких пластинок, толщина пакета составляет около 0,5 μ . Наибольший диаметр крупной гексагональной пластинки в центре снимка составляет около 1,5 μ . На рис. 4, б изображено лучистое новообразование, идентифицируемое с кристаллами сульфатоалюмината кальция. Эта типичная картина «цементной бациллы» обнаружена в препарате, гидратировавшемся в течение 96 час.

В заключение автор с глубокой благодарностью отмечает содействие при проведении этой работы, оказанное покойным чл.-корр. АН СССР И. И. Жуковым.

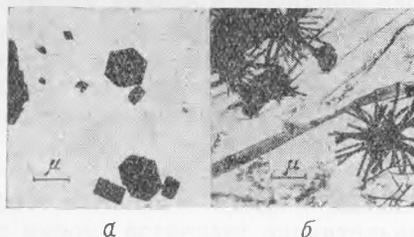


Рис. 4. а — кристаллы трехкальциевого алюмината; б — кристаллы сульфатоалюмината кальция



Рис. 3. Частица цемента через 36 час. гидратации в воде с 0,3% добавки

Всесоюзный научно-исследовательский институт гидротехники им. Б. Е. Веденеева и Институт физической химии Академии наук СССР

Поступило 15 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер и др., Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1937). ² П. А. Ребиндер, Бюлл. строит. техники (1947). ³ Н. Н. Серб-Сербина и В. Г. Дубинский, ЖФХ, 5, в. 5, 6, 9 (1934). ⁴ R. Bogue, The Chemistry of Portland Cement, N. Y., 1947. ⁵ O. E. Radezewsky, W. Eitel u. H. O. Miller, Naturwiss., 27, 807 (1939). ⁶ W. Eitel, Zs. angew. Chem., 54, 185 (1941). ⁷ С. М. Слипцевич, L. Gildart and L. Katz, Ind. Eng. Chem., 35, 1178 (1943). ⁸ Ward, Res. Rep. P. C. A., Apr. (1944).