

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ШЕХТЕР, Н. Н. СЕРБ-СЕРБИНА и академик П. А. РЕБИНДЕР

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ ДОБАВКИ
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ГИДРАТОВ МИНЕРАЛОВ
ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА**

Начальные стадии процесса гидратации минералов, входящих в состав цементного клинкера, связаны с возникновением кристалликов коллоидных размеров, недоступных прямому наблюдению в оптическом микроскопе.

Только электронный микроскоп с его большой разрешающей способностью позволяет установить форму ограничения и тип агрегации этих кристалликов, т. е. определить особенности так называемой вторичной структуры новообразований при гидратации клинкерных минералов, в значительной степени определяющей ход процесса твердения и механические, а также физико-химические свойства цементного камня в затвердевших строительных растворах и бетонах.

Известно, что в ряде случаев удается вызвать значительные изменения этих свойств путем малых добавок поверхностно-активных веществ к цементному тесту (1). Так, например, определенные добавки сульфитно-спиртовой барды (в дальнейшем обозначаемой ССБ) к цементному тесту позволяют в нужном направлении изменять скорость начальных стадий схватывания и твердения цементов (2) и повышать качество образующегося бетона (3).

Такое влияние ССБ, в основном объясняющееся пептизирующим и стабилизирующим воздействием ее на частицы цемента и прежде всего трехкальциевого алюмината в суспензии, до известной степени может быть также связано и с изменениями вторичной структуры продуктов гидратации (новообразований), вызываемыми присутствием поверхностно-активного вещества (4). Таковы изменения формы кристаллов путем адсорбционного модифицирования малыми добавками поверхностно-активных веществ (5, 6).

В связи с этим представлялось необходимым исследовать при помощи электронно-микроскопической методики влияние ССБ на структуру новообразований, возникающих при гидратации индивидуальных клинкерных минералов.

Основным объектом исследования был выбран трехкальциевый алюминат*, содержащийся в сравнительно небольших количествах (4—11%) в цементных клинкерах, но играющий существенную роль в процессе схватывания из-за его сильной пептизации водой и адсорбирующимися добавками и, вследствие этого, большой скорости его гидратации,

* Чистый трехкальциевый алюминат был любезно предоставлен нам С. В. Шестоперовым, за что мы выражаем ему благодарность.

на много порядков превосходящей скорость гидратации других клинкерных минералов (4).

Так как гидраты трехкальциевого алюмината не приводят в результате кристаллизации (твердения) к образованию камня с высокими механическими качествами, характеризующими продукты твердения гидратов силикатных минералов, роль трехкальциевого алюмината при затворении чистой водой сводится, в основном, к формированию пептизационно-коагуляционной структуры схватывания и, таким образом, к значительному увеличению объема воды, требующейся для затворения.

Из работ авторов, применявших в этой области электронно-микроскопическую методику (7, 8), известно, что при взаимодействии частиц цемента с чистой водой образуются, среди других форм, также и пластинки правильной шестиугольной формы, которые обычно считают гидратом трехкальциевого алюминия (см., например, (7)).

Интересным представлялось электронно-микроскопическое изучение структуры геля, образующегося при затворении трехкальциевого алюмината, и, что самое главное, начальных стадий кристаллизации и кинетики роста кристаллов новообразований в чистой воде и в воде с малыми добавками ССБ.

Гидратация трехкальциевого алюмината проводилась нами в покоящейся жидкости (в пробирках без перемешивания) при комнатной температуре; 0,3 г сухого трехкальциевого алюмината заливались 10 мл свежeproкипяченной дважды дистиллированной воды или приготовленного на ней раствора ССБ заданной концентрации. Через определенные промежутки времени после затворения из одной и той же пробирки отбиралась капелька геля*, образующегося на дне, и наносилась на коллодиевую пленочку, служащую для поддержки образцов в электронном микроскопе.

Так как в электронном микроскопе, т. е. в условиях вакуума порядка 10^{-5} — 10^{-4} мм рт. ст., препараты полностью высушивались, мы были вынуждены при изучении последовательных стадий гидратации пользоваться каждый раз заново приготовленными образцами. Строго говоря, для получения вполне сравнимых результатов следовало бы работать с микроскопом, снабженным специальной камерой, в которой можно было бы проводить гидратацию трехкальциевого алюмината, не вынимая препарат из прибора.

Этот недостаток методики, а также неизбежную неоднородность наших образцов мы старались компенсировать большим числом снимков с каждого препарата и большим числом проб, взятых из геля на каждой стадии процесса гидратации.

Приведенные здесь несколько снимков являются выборкой наиболее характерных из 350 снятых нами электронных микрофотографий.

В чистой воде уже через несколько минут после затворения гель состоит из тонких пластинчатых шестиугольников, аналогичных обнаруженным ранее (7, 8) в растворе над гелем; толщина их, судя по их прозрачности, не превышает 10—15 м μ , а диаметры достигают 1—1,5 м μ (см. рис. 1а на вклейке; масштабная черточка на рис. 1—3 всегда соответствует 1 μ). Эта структура геля не претерпевала заметных изменений при увеличении длительности гидратации до 7 суток. Постепенное загустевание геля выжалось только в увеличении числа кристаллов в единице объема.

Совершенно иначе протекает кристаллизация гидратов трехкальциевого алюмината в растворах ССБ. При взаимодействии 0,3 г трехкальциевого алюмината с 10 мл 0,25% раствора ССБ в образующемся геле полностью отсутствуют пластинчатые шестиугольные кристаллы. Вместо

* В ряде случаев эту капельку для получения достаточно тонких образцов приходилось разбавлять дважды дистиллированной водой.

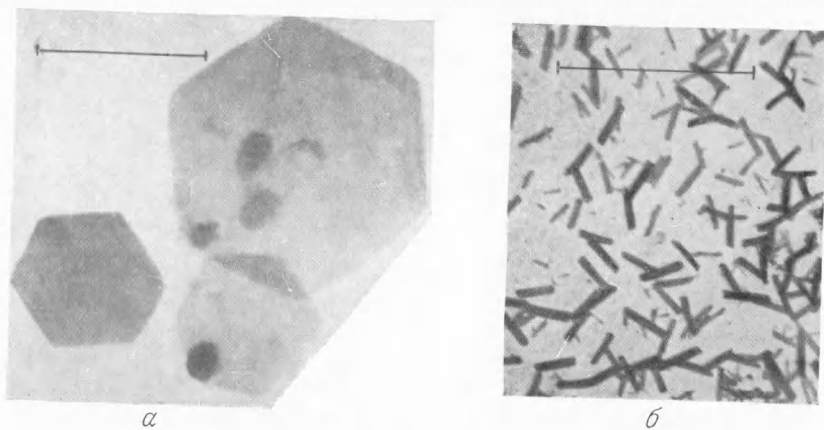


Рис. 1

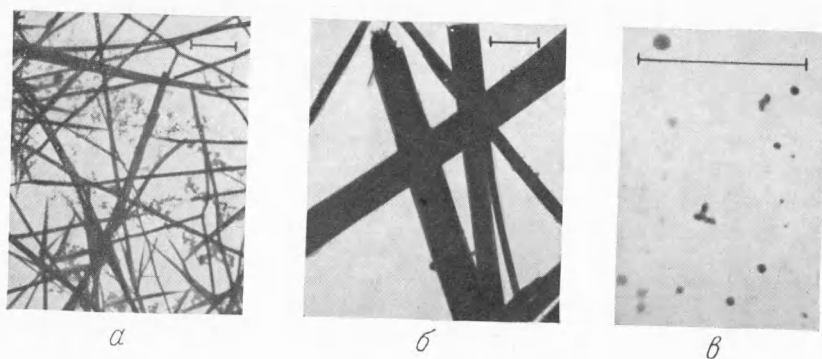


Рис. 2

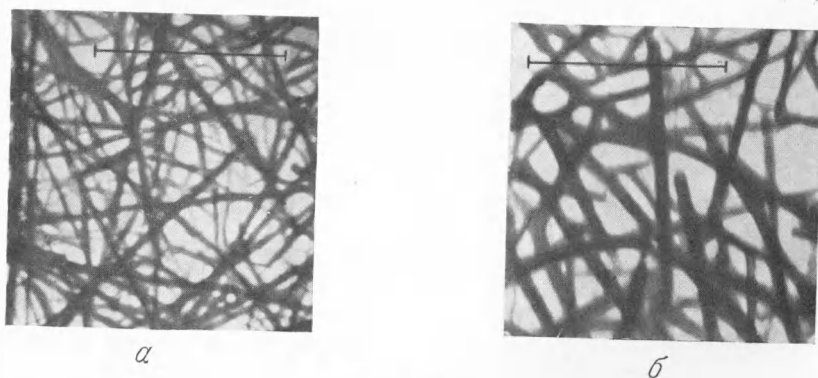


Рис. 3

них появляются вытянутые кристаллики (палочки), вначале очень мелкие, но с течением времени интенсивно растущие преимущественно в длину. Если через 3 часа после затворения длина кристалликов находится в интервале 20—300 м μ , а ширина 10—80 м μ (рис. 1б), то через 1 сутки длина их достигает 500—1200 м μ , а ширина 50—100 м μ . В течение 7 суток гидратации наблюдалось непрерывное уменьшение отношения ширины кристалликов к их длине, т. е. увеличение их анизотрии. На рис. 2а показан снимок геля через 2 суток после затворения, на рис. 2б — снимок того же геля через 7 суток.

Таблица 1

Соотношения размеров кристалликов в геле, образованном при затворении трехкальциевого алюмината в растворе 0,25% ССБ

	Продолжительность гидратации				
	3 часа	1 сутки	2 суток	3 суток	7 суток
Длина l , м μ	20—300	500—1200	>1000	>5000	>5000*
Ширина ϕ , м μ	10—80	50—100	100—200	100—200	200—800
ϕ/l	1—0,20	0,10	<0,08	<0,01	—

* Так как поле зрения электронного микроскопа при увеличении в 10 000 раз равно $5 \times 5 = 25 \mu^2$, то дальнейший рост кристаллов в длину определить более точно не удалось.

Возникающие в присутствии ССБ палочкообразные кристаллы гидрата трехкальциевого алюмината образуют в процессе роста скелетную сетчатую структуру (рис. 1б, 2а, б и 3а, б).

При увеличении концентрации раствора ССБ от 0,1 до 0,5% скорость роста кристаллов в длину и скорость развития сетчатой структуры возрастают. На рис. 3б показан гель в 0,50% растворе ССБ через 1 час, а на рис. 3а, гель в 0,10% растворе ССБ через 2 суток после затворения. В еще более разбавленных (0,01%) растворах ССБ образуются шестиугольные пластинчатые кристаллы, как в чистой воде. Капельки раствора ССБ без трехкальциевого алюмината, помещенные на коллодиевую пленочку, при высыхании не обнаруживают кристаллических частиц (рис. 2в).

Резкое различие между формой ограничения кристаллов гидрата трехкальциевого алюмината, образованных в чистой воде и в тех же условиях в воде с добавками ССБ, приводит к выводу, что в данном случае в области коллоидных размеров обнаруживается ясно выраженное адсорбционное модифицирование кристаллов, до сих пор наблюдавшееся лишь для более крупных кристаллов при помощи оптического микроскопа (5, 6). Наблюдавшееся В. В. Стольниковым в электронном микроскопе (7) адсорбционное модифицирование (возникновение «щетинки» новообразований) при гидратации цемента в целом, на основании наших опытов, повидимому, относится к гидросиликатам, а не к алюминату.

Добавки ССБ не только обладают способностью изменять форму ограничения кристаллов гидрата трехкальциевого алюмината, но влияют и на кинетику их роста, приводя к возникновению своеобразной вторичной структуры геля. Сетчатая структура геля гидрата трехкальциевого алюмината, возникающая на самых начальных стадиях гидратации трехкальциевого алюмината в присутствии ССБ и обнаруженная при помощи электронно-микроскопической методики, дает ярко выраженную

картину коагуляционной сетки, а переплетение вытянутых кристалликов гидрата трехкальциевого алюмината в образующемся камне приводит как бы к естественной микроармировке. Это дает основание считать, что в присутствии ССБ гидрат трехкальциевого алюмината может не только участвовать в процессе схватывания — образования коагуляционной структуры (как без добавки), но, кроме того, играть существенную роль и в процессах нарастания механической прочности цементного камня.

Дебаграммы, снятые по нашей просьбе М. Я. Кушнеревым *, показали полную идентичность кристаллической решетки гидратов трехкальциевого алюмината, образовавшихся как в чистой воде, так и в присутствии ССБ.

Отдел дисперсных систем
Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
31 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер с сотр., Изв. АН СССР, ОТН, 4—5, 593 (1937). ² П. А. Ребиндер, Г. И. Логгинов, Вестн. АН СССР, № 10 (1951). ³ С. В. Шестоперов с сотр., Цементный бетон в дорожном строительстве, М., 1950; Цементный бетон с пластифицирующими добавками, М., 1952. ⁴ П. А. Ребиндер, Е. Е. Сегалова, Природа, № 12 (1952); С. В. Шестоперов, Т. Ю. Любимова, ДАН, 70, № 6 (1950). ⁵ Н. Н. Серб-Сербина, В. Г. Дубинский, ЖФХ, 5, 1190 (1934). ⁶ П. А. Ребиндер с сотр., Изв. АН СССР, сер. техн., в. 4—5, (1937). ⁷ В. В. Стольников, ЖПХ, 23, в. 5, 684 (1950). ⁸ D. Boutet, Travaux No. 183, 1 (1950); C. Sliepcevic, L. Gildart, D. Katz, Ind. Eng. Chem., 35, 1184 (1943). ⁹ R. H. Bogue, The Chemistry of Portland Cement. N. Y., 1947.

* Выражаем благодарность М. Я. Кушнереву за съемку дебаграмм наших препаратов.