Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. АДАМОВИЧ

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛОВ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 29 III 1955)

Введение в цементную суспензию поверхностно-активного вещества вызывает значительное изменение хода гидратации и кристаллообразования клинкерных минералов. Это явление связано с процессом адсорбции вводимого реагента на поверхностях частиц минералов. Образующиеся при этом адсорбционные слои оказывают модифицирующее влияние на рост кристаллов гидратных новообразований.

Адсорбционное модифицирование было исследовано П. А. Ребиндером и его сотр. при изучении физико-химических свойств пенобетонов ([1]). При этом было доказано, что поверхностно-активные вещества сильно изменяют основные свойства цементного камня и его структуру, резко уменьшая размеры и форму образующихся кристаллов. Влияние поверхностно-активной добавки на модифицирование кристаллов гидроалюмината кальция было изучено П. А. Ребиндером, А. Б. Шехтер и Н. Н. Серб-Сербиной при помощи электронного микроскопа ([2]). Исследования показали, что при гидратации трехкальциевого алюмината в присутствии сульфитно-спиртовой барды (ссб) наблюдается образование кристаллов игольчатой формы, тогда как без добавки ссб возникают гексагональные таблички и кристаллы кубической формы, наблюдавшиеся ранее в других исследованиях на электронном микроскопе ([3-8]).

Нами изучалось кристаллообразование при гидратации минералов C_3A, C_3S и C_2S в присутствии двух поверхностно-активных добавок: гидрофильного типа — сульфитно-спиртовой барды и гидрофобного типа — натрового мыла абиетиновой смолы (абиетат натрия) *.

Для приготовления препарата смешивали 0,3 г сухого порошка минерала с 10 мл свежепрокипяченной дважды дестиллированной воды или приготовленного на ней раствора поверхностно-активной добавки. Растворы добавок приготовлялись на подогретой до 60° воде и охлаждались до комнатной температуры, при которой производилось смешивание минерала с раствором добавки. Перемешивание суспензии осуществлялось периодическим опрокидыванием колбочек в автомешалке, делавшей 70—80 оборотов в минуту, и продолжалось, как правило, в течение 40—45 мин. После перемешивания давали суспензии осесть в течение 15 мин. и затем отбирали каплю жидкости из середины осветленной части суспензии. Капелька наносилась на пленку, наложенную на сетку диаметром

* Автор выражает глубокую признательность акад. П. А. Ребиндеру за предоставленные для опытов минералы.

2 мм и служившую для поддержки образца в электронном микроскопе. После удаления из капли излишней воды фильтровальной бумагой препарат помещался в патрон и устанавливался в электронном микроскопе. Снимки на электронном микроскопе производились при увеличениях 4000 и 6000 *.

Препараты C_3A в дестиллированной воде были исследованы при 6 сроках гидратации — от 1 часа до 28 суток. Кристаллы гидроалюмината кальция наблюдались в виде гексагональных пластинок и кубиков (кроме того, отмечались и частицы неправильной формы). Кубический гидроалюминат уже в ранние сроки гидратации представлен плотными (непрозрачными) мелкими кристаллами размером 0,2—0,6 μ, сравнительно мало увеличивающимися с течением времени. Кристаллы пластинчато-

Таблица 1

Влияние концентрации ссб на рост игольчатых кристаллов гидрата C_3A

Размеры кристаллов	Конц. ссб 0,1%. Срок гидратации 24 часа	Конц. ссб 0,3%. Срок гидратации 6 час.
Длина в μ	1—3,5	2—5
Ширина в μ	0,1—0,3	0,2—0,3
Анизометрия . . .	0,1—0,085	0,1—0,06

го гидроалюмината через 1—2 часа гидратации имеют, судя по их прозрачности, весьма незначительную толщину (порядка 10 мμ), но в поперечнике достигают 3—4 Через 7 и 28 дней гидратации они становятся плотными (непрозрачными) и достигают 7μ в поперечнике. Отмечались отдельные пачки пластинчатых гидроалюминатов с признаками сдвигов (расщепления) по плоскости спайности.

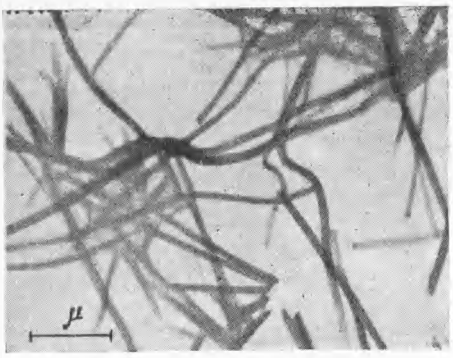
При гидратации C_3A в растворе ссб концентрации 0,1% обнаруживаются через 10—15 мин. тонкие нитяные структуры с толщиной нитей менее 0,1 μ (см. рис. 1, *I а*). Позже 30 мин. гидратации существование нитяных структур не наблюдалось и возникали кристаллы игольчатой формы (рис. 1, *I б*), изученные ранее П. А. Ребиндером ([2]). Образования сферолитных кристаллов гидрата окиси кальция при этом не наблюдалось.

Увеличение концентрации ссб в растворе от 0,1 до 0,3% вызывает образование более густых нитяных структур в пределах 30 мин. гидратации и в дальнейшем усиление роста игольчатых кристаллов гидрата C_3A. При гидратации в течение 6 и 24 час. увеличение размера этих кристаллов и изменение величины анизометрии представлены в табл. 1.

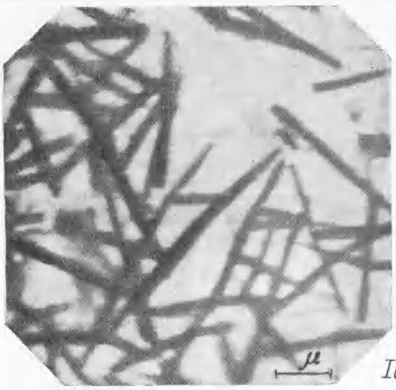
При гидратации C_3A в растворах абиетата натрия концентрации 0,04 и 0,08% кристаллы игольчатой формы не наблюдались. Кристаллы пластинчатого гидроалюмината кальция обнаруживают с течением времени, судя по увеличению их прозрачности, заметное уменьшение толщины, при этом одновременно появляется расплывчатость граней гексагональных пластинок, и в более поздние сроки гидратации (8—10 суток) они почти не встречаются. Наблюдалось присутствие сферолитов гидрата окиси кальция преимущественно вблизи крупных частиц с разрыхлением их краев (см. рис. 1, *II а*), что свидетельствует о гидролитическом отщеплении извести в растворах C_3A с абиетатом натрия.

---

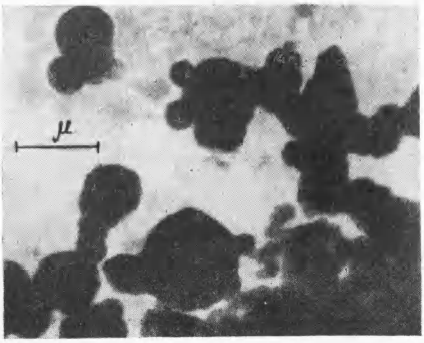
* Электронномикроскопические снимки выполнялись при кафедре технологии вяжущих веществ Ленинградского технологического института. Автор приносит глубокую благодарность руководителю кафедры доц. С. Д. Окорокову и доц. С. Л. Вольфсон за оказанное содействие.



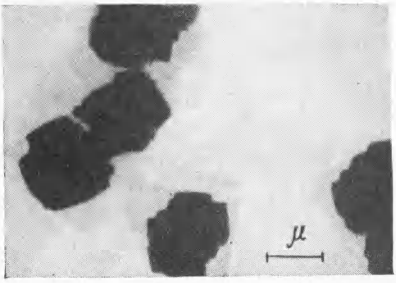
Iа



Iб



IIа



IIб



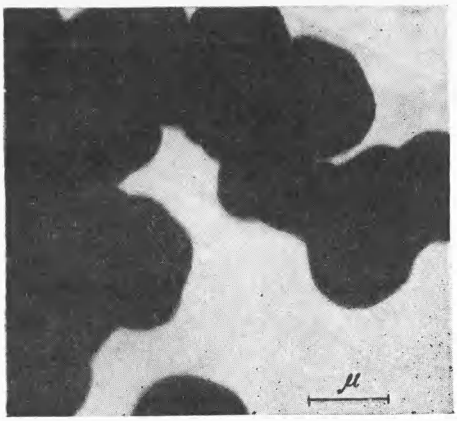
IIIа



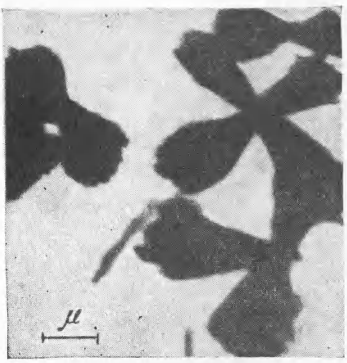
IIIб



IIIв



IVа



IVб

Рис. 1

Кубический гидроалюминат в растворах абиетата натрия оказался вполне устойчивой формой и обнаруживал заметный рост, встречаясь в большом количестве всегда в виде плотных, непрозрачных кристаллов. Уже через 48 час. гидратации размер этих кристаллов достигал 1—1,5 μ (рис. 1, *II б*), причем рост их сопровождался образованием новых ребристых граней в виде складок дендритного характера ([17], [18]).

Гидратация C_2S в дестиллированной воде была исследована при 6 сроках выдерживания — от 15 мин. до 1 мес. Частицы гидросиликата обладали плотным строением (непрозрачные) и имели размеры от 0,1 до 5—6 μ с преобладанием, как правило, более крупных частиц (см. рис. 1, *III а*). Форма и контуры граней частиц весьма разнообразны — от довольно ровных или округлых до развитых и извилистых (преимущественно в поздние сроки гидратации). Сферолиты гидрата окиси кальция не были обнаружены ни в одном препарате, что служит подтверждением отсутствия гидролиза двухкальциевого силиката.

При гидратации C_2S в растворе ссб концентрации 0,3% наблюдалось через 7—9 суток изменение формы и размера частиц, состоявшее в образовании на поверхностях частиц отростков длиной до 0,2—0,4 μ и появлении отдельных продолговатых частиц длиной до 1—1,5 μ. При увеличении срока гидратации до 17—31 суток образование палочкообразных частиц было отмечено во всех препаратах. При этом в более поздние сроки гидратации наблюдалось возникновение структур, целиком состоявших из таких частиц, а у самих палочек появились признаки расщепления концов (рис. 1, *III б*).

Увеличение концентрации ссб до 0,5% вызвало значительное усиление адсорбционного модифицирования двухкальциевого гидросиликата. Образование на поверхностях частиц отростков новых кристаллов и игл длиною до 0,3 μ было отмечено уже через 30 мин. гидратации. Однако наряду с этим встречались также частицы без новообразований. Через 1,5 часа гидратации были отмечены явные признаки диспергирования гидросиликата в виде образования значительного количества мелких продолговатых частиц длиной 0,3—0,5 μ, расположенных главным образом вблизи крупных частиц. Через 9 суток и в последующие сроки гидратации во всех препаратах были обнаружены продолговатые частицы особой формы, имеющие в средней части сужение и сильно расщепленные концы (рис. 1, *III в*). Размеры таких частиц составляли от долей микрона до 5—6 μ в длину. Взаимное их расположение часто характеризовалось крестообразным соединением на участках сужения.

Препараты C_3S в дестиллированной воде были исследованы при 4 сроках гидратации — от 15 мин. до 14 суток. Сферолитные кристаллы гидрата окиси кальция были обнаружены уже через 15 мин. гидратации в виде цепочек и кружевных структур с размерами частиц 0,1—0,2 μ. В дальнейшем был установлен их рост до размеров более 1 μ через 14 суток гидратации (рис. 1, *IV а*). При продолжающемся гидролизе C_3S наблюдалось зарождение новых групп сферолитов коллоидных размеров наряду с развитием существующих более крупных сферолитов.

В результате гидролиза C_3S происходит, как считают многие исследователи, образование двухкальциевого гидросиликата, содержащего от 1 до 4 мол. H_2O на 1 моль $2CaO \cdot SiO_2$ ([11–14]). Поэтому естественно было ожидать, что адсорбционное модифицирование гидрата C_3S в присутствии ссб должно появляться таким же образом, как и для C_2S. Проведенные наблюдения полностью это подтвердили как в отношении формы получаемых новых частиц, так и их размеров. C_3S в растворах ссб 0,3 и 0,5% концентрации был изучен при 5 сроках гидратации — от 15 мин. до 14 суток. При этом повторились те же явления, что и при гидратации C_2S: возникновение кристаллических отростков на поверхностях частиц, появление мелких осколков главным образом в виде палочек и, наконец, образование характерных продолговатых частиц с расщепленными концами и

сужением в средней части (рис. 1, *IV б*). Весьма важным является установленное при этом отсутствие сферолитов гидрата окиси кальция, что свидетельствует о замедляющем влиянии адсорбции ссб на развитие гидролиза трехкальциевого силиката.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт гидротехники
им. Б. Е. Веденеева

Поступило
26 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. А. Ребиндер с сотр., Изв. АН СССР, ОТН, № 4—5 (1937). [2] А. Б. Шехтер, Н. Н. Серб-Сербина, П. А. Ребиндер, ДАН, 89, № 1 (1953). [3] W. Eitel, Zs. angew. Chem., 54, 185 (1941). [4] C. Spiepcevich, L. Gildart, D. Katz, Ind. Eng. Chem., 35, 1184 (1943). [5] R. H. Bogue, The Chemistry of Portland Cement, N. Y., 1947. [6] D. Boutet, Travaux. Organe de la technique Franç. des travaux publics et du ciment armé. Paris, No. 183, 1 (1950). [7] П. П. Будников, И. В. Кравченко, Инф. сообщ. Инст. цем., № 5 (1950). [8] В. А. Тихонов, Л. А. Тихомирова, ЖПХ, № 10, 1067 (1954). [9] Ю. М. Бутт, ЖПХ, № 3 (1949). [10] П. А. Ребиндер, А. М. Смирнова, ДАН, 96, № 1 (1954). [11] Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов, В. В. Лаптев, Физико-химические системы силикатной технологии, 1949. [12] А. Н. Адамович, ДАН, 81, № 3 (1951). [13] H. F. Taylor, G. E. Bessey, Mag. of Concr. Res., No. 4 (1950). [14] H. F. Taylor, J. Chem. Soc., July (1952). [15] К. Г. Красильников, А. В. Киселев, Сборн. научн. раб. по вяж. мат., 1949. [16] J. D. Bernal, J. W. Jeffery, Mag. of Concr. Res., No. 11 (1952). [17] H. Buckly, Crystal Growth, 1951. [18] В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, 1954.