

М. Г. Габидуллин, Р. З. Рахимов, А. Ф. Хузин,
О. В. Стоянов, А. Н. Габидуллина

МИКРО И НАНОСТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Ключевые слова: цементный камень (ЦК), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), поры, трещины, новообразования, микро- и наноструктура.

В работе представлены результаты исследования структуры цементного камня суточного возраста с использованием электронного микроскопа и ПК «Структура» на микро- и наноструктурном уровнях. Установлена морфология гидратных новообразований, их размеры, значения дифференциальной пористости, градиация пор по размерам.

Keywords: cement stone(CC), multiwall carbon nanotubes(MWCNTs), pores, cracks, tumors, micro-and nanostructure.

The results of studies of the structure of cement stone aged daily using an electron microscope and a PC "Structure" at the micro- and nanoscopic levels. Established tumors morphology hydrate, their size, the differential values of porosity, pore size gradation.

Введение

В ранее опубликованных монографиях [1] и статьях [2,3] были представлены результаты исследования физико-механических свойств цементных композитов и структуры цементного камня (далее ЦК) на макро- и мезомасштабных уровнях, которые позволили обнаружить в них многочисленные дефекты в виде усадочных трещин, макро- и мезопор, наличие которых отрицательно влияет на морозостойкость, газо- и водонепроницаемость, а, следовательно, долговечность цементных композитов.

Исследования ряда работ [4-7] показывают, что начальное формирование гидратных новообразований в процессе твердения цементных композиций происходит на микро-, нано- и атомных уровнях. Анализ этих работ позволил установить, что имеются определенные разночтения в определении размеров крупнокристаллических новообразований в виде портландита, эттрингита и мелкокристаллических в виде гидросиликатов кальция различного типа, а также размеров и форм частиц гелевидной фазы. Кроме того, имеются разногласия в размерности гелевых пор и их объемного содержания в общем объеме композита [4,7,8-11].

Цель работы – определение и уточнение морфологии, размеров гидратных новообразований и дифференциальной пористости ЦК раннего твердения, путем исследования его структуры на микро- и наномасштабных уровнях.

Исследования структуры ЦК на микро- и наноуровнях осуществлялось на сколах контрольных образцов суточного возраста с помощью электронного сканирующего микроскопа.

Микроуровень ($\times 10000-15000$) позволил обнаружить и идентифицировать крупнокристаллические гидратные новообразования, степень их упаковки в межзерновом пространстве, геометрические размеры, дифференциальную пористость ЦК.

Наноуровень ($\times 20000-50000$) обеспечил идентификацию мелкокристаллических гидросиликатов кальция, тоберморитовой фазы и гелевых новообразований, а также позволил более точно определить размеры зерен кристаллов, геля и определить диф-

ференциальную пористость ЦК и градиацию пор по размерам.

Экспериментальная часть

Микроуровень ($\times 10000-15000$)

Структура ЦК на микроуровне представлена на рис. 1а, на котором с помощью ПК «Структура» выделена прямоугольная межзерновая область (участок 1), очерченная граничными линиями. Видно, что эта зона в основном заполнена крупными кристаллическими новообразованиями и гелевой фазой. Была поставлена задача: определить степень заполнения межзернового пространства кристаллическими новообразованиями. Для этого изображение исследуемого участка конвертировали (поры и пустоты между зернами кристаллов окрасили в зеленый цвет) с помощью ПК «Структура» (рис. 1б), определили дифференциальную пористость ЦК в этой зоне (рис. 1в) и градиацию пор и пустот по размерам (рис. 1г). Установлена следующая градиация пор: нанопоры размером <100 нм составляют 58,68 %, микропоры (100-500 нм) - 32,64 %, мезопоры (500-1000 нм) - 4,90 % и макропоры (более 1000 нм) – 3,78%.

Для исследования и идентификации крупнокристаллических новообразований ЦК на рис. 2 выбран протяженный прямоугольный участок 2, на котором четко просматриваются зерна кристаллов различной размерности и видов, которые, пересекаясь в разных направлениях и прорастая между собой, формируют непрерывную сетку из новообразований.

Они, уже в процессе гидратации в течение 24 часов после добавления воды к цементу, постепенно заполняют берега вертикальной межзерновой области между зернами гидратирующихся частиц цемента. Четко видны как крупные, так и мелкие новообразования портландита в виде протяженных толстых пластин, шестигранные призмы эттрингита различной протяженности и ширины, на которых и между которыми формируются сплошным слоем мелкокристаллические новообразования гидросиликатов кальция в виде C-S-H(I) и гелевидная фаза.

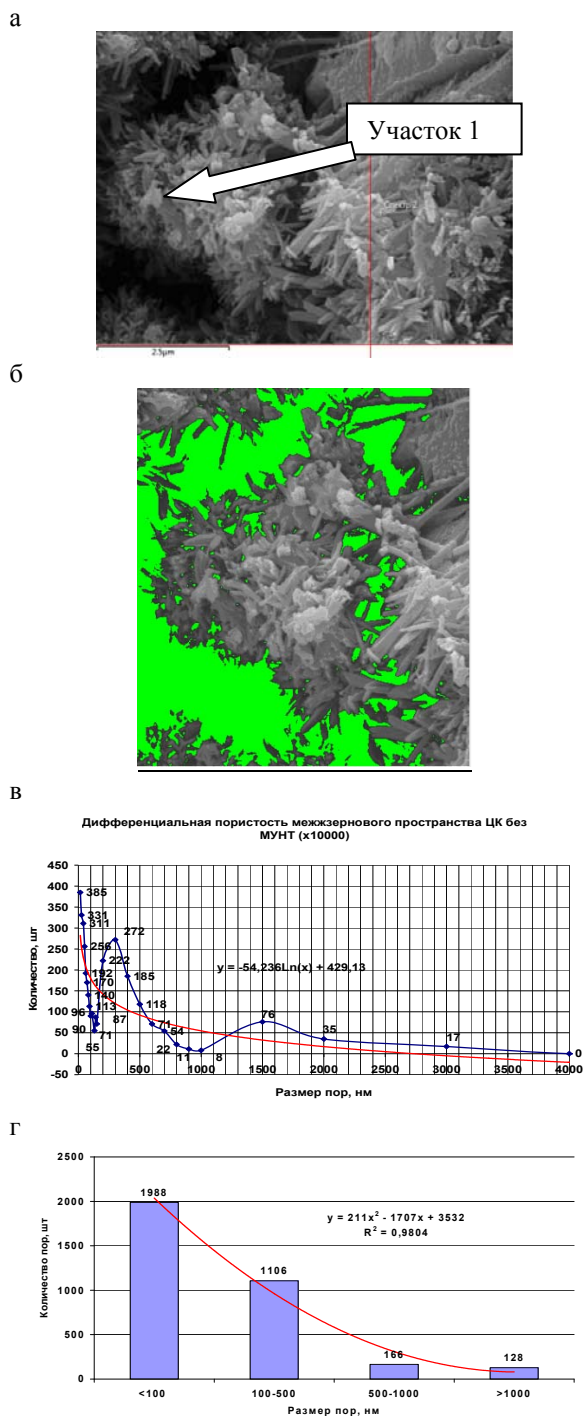


Рис. 1 - Структура ЦК на микроуровне (x10000) в возрасте 1 суток (межзерновое пространство): а – характер поверхности ЦК с электронного микроскопа, б – изображение поверхности после конвертации с помощью ПК «Структура», в – характер дифференциальной пористости, г – гистограмма градации размеров пор

Из рис. 2 а,б видно, что на выделенном участке 2 (протяженная сверху-вниз) область между зернами цемента не полностью заполнена новообразованиями. Берега межзерновой пустотности, равной в среднем 1-1,25 мкм, в нижней и верхней части уже практически соединились благодаря сформировавшимся крупным и длинным кристаллам портландита (поз.1) в виде планок и многочисленным кристаллами этрингита (поз. 2) различной длины в виде

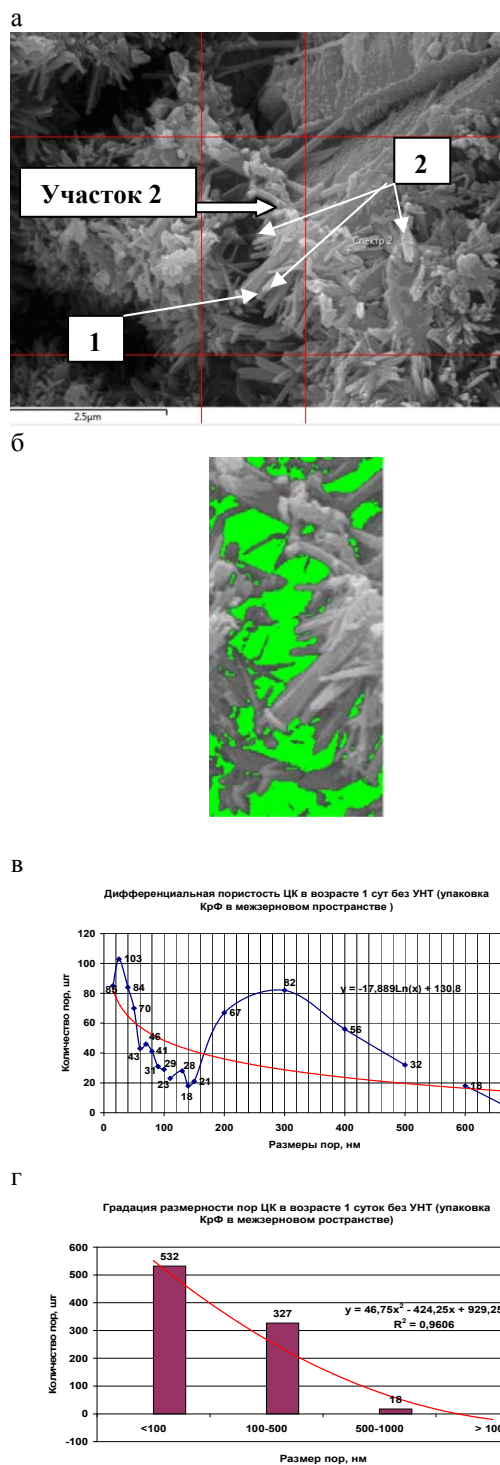


Рис. 2 - Структура ЦК в межзерновой области, заполненная новообразованиями: а – характер структуры на выделенном вертикальном прямоугольном участке 2, полученной с электронного микроскопа, б – изображение поверхности после конвертации, в – характер дифференциальной пористости, г – гистограмма градации размеров пор

шестигранных призм с обрубленными концами. Следует предполагать, что участок 2 в процессе последующей длительной гидратации цемента, например, к возрасту 28 суток, полностью подвергнется «сшивке» благодаря увеличению объема новообразований, взаимного их прорастания, полного соеди-

нения берегов пустоты и уменьшения просвета между зернами кристаллов.

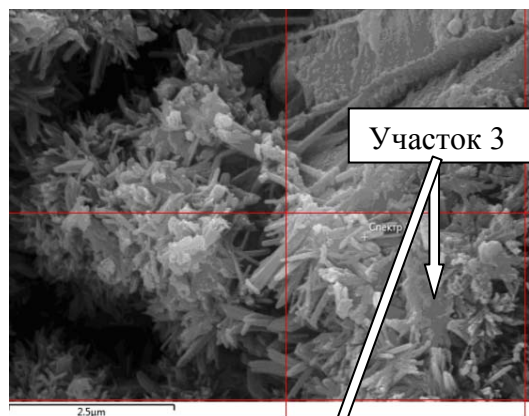
С помощью ПК «Структура» по конвертированному изображению участка 2 (рис.2б) определена следующая размерность пор и пустот в этой зоне в системе «нано:микро:мезо:макро»: нано (<100 нм) - 60,66%, микро (100-500 нм) – 37,29%, мезо (500-1000 нм) – 2,05%, макропоры (> 1000 нм) – нет. Если анализируемая площадь участка 2 равна 4,410 мкм х 5,010 мкм = 22, 0941 мкм², а площадь, занимаемая порами и пустотами, равна 7,05 мкм² (определено с помощью ПК «Структура»), то степень заполнения участка 2 новообразованиями составит 15,044 мкм². Тогда можно рассчитать коэффициент упаковки области 2 новообразованиями:

$K_{уп.кр.ф.} = [(22,0941 - 7,05) \times 100\%] / 22,0941 = 68\%$.

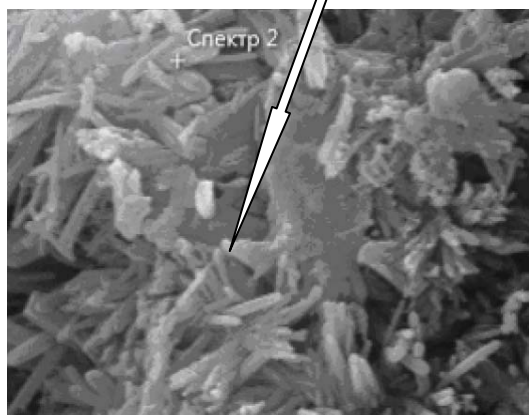
Следовательно, можно предположить, что в возрасте 1 суток в ЦК пустоты между зернами цемента заполняются новообразованиями на 68%, а остальная часть пустот, видимо, будет заполняться в течение следующих сроков твердения.

Исследование морфологии, измерение размеров кристаллических новообразований и гелевой фазы (x10000) определяли на участке 3.

а



б



в



г)

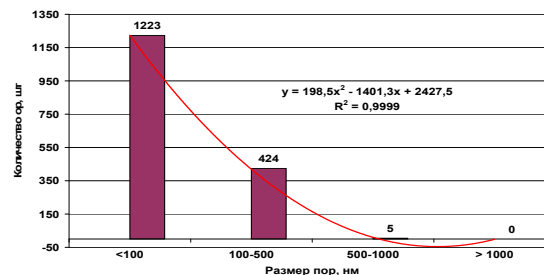
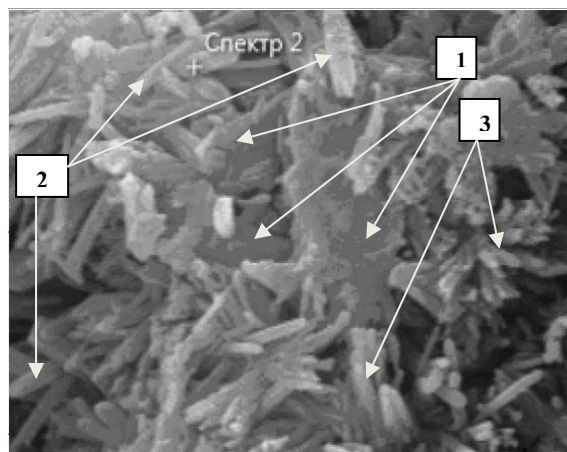


Рис. 3 - Структура ЦК на участке 3 (кристаллы на поверхности цементных зерен): а – характер поверхности с электронного микроскопа (x10000), б – изображение после конвертации, в – кривая дифференциальной пористости, г – гистограмма градации размеров пор

ЦК (рис. 3а,б), где новообразования сформировались как на поверхности цементных зерен, так и в межзерновом пространстве. Определение дифференциальной пористости (рис. 3в) на этом участке позволило установить следующую градацию пор по размерам: (<100 нм) 74,26% : (100-500 нм) 25,74% : (500-1000 нм) : 0% (>1000 нм) : 0%.

Для большей наглядности и точности измерений размеров зерен новообразований использовали увеличенный снимок микроструктуры ЦК на участке 3 (рис.4).



Размер участка 3: a=3035 нм, h= 2380 нм

Рис. 4 - Структура ЦК на участке 3 (x10000): 1 – зерна цемента, 2 – этtringит, 3 – C-S-H(I)

На рис. 4 четко видны кристаллы этtringита (2) разной формы: игольчатой; в виде толстых длинных стержней; планок, иногда с острыми обре-

занными торцами. Эти данные совпадают с морфологией этtringита, описанного в работе [12]. Портландит наблюдается в виде тонких шестиугольных пластин, иголок и волокон, но на данном участке его обнаружить не удалось. Гидросиликат кальция типа C-S-H(I) обычно кристаллизуется в виде планок октаэдрического облика, но иногда и в виде волокнистых образований. На рис. 4 гидросиликат C-S-H(I) представлен радиально прорастающими из силикатной фазы цемента иглами или пучками планок (3). Результаты измерения размеров выявленных кристаллов приведены в таблице 1. Установлено, что в ЦК суточного возраста длина кристаллов этtringита меняется от 323 до 464 нм при среднем размере зерна 410 нм, ширина от 58 до 129 нм (ср. значение 81 нм). Для C-S-H(I) – длина 108 ÷ 208 (157) нм, ширина 26 ÷ 52 (34) нм. Сфероидальные частицы геля имеют средний диаметр 32 нм.

Измерение размеров кристаллов осуществлялось с использованием ПК «Структура». Программа позволила с изображения структуры (рис.4) выделить исследуемые кристаллы этtringита, C-S-H(I), гелевых частиц и преобразовать их в пиксельные модели (таблица 2), с которых с большой точностью (до 1 нм) определяли размеры кристалла и оценивали их форму.

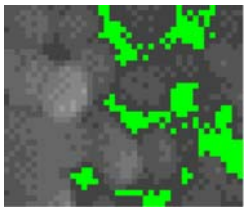
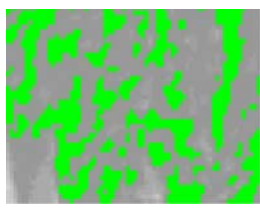
Таблица 1 – Морфология и размеры новообразований

Этtringит		
Размер, нм		Морфология
а	б	Длинные стержни, планки с обрезанными торцами; гексагонально-призматическая или игольчатая
464	129	
418	75	
462	83	
382	59	
323	58	
Среднее: 410х81		
C-S-H(I)		
Размер, нм		Морфология
а	б	Планки октаэдрического облика, но иногда и в виде волокнистых образований.
208	52	
191	35	
157	28	
122	31	
108	26	
Среднее: 157х34		
Гель		
Диаметр, нм		Сфероидальные (шарообразные) зерна
32		
36		
29		
Среднее: 32		

Кроме того, были определены размеры гелевых агрегатов, сформировавшихся на поверхности цементных частиц (рис.2а). Как и для кристаллов сначала была разработана пиксельная модель (табл.2) скоплений гелевых агрегатов, по которой с помощью ПК «Структура» были определены размеры частиц. Установлена следующая градация размеров агрегатов гелевой фазы: до 100 нм – 75,36%, от

100 до 500 нм – 21,28%, 500-1000 нм – (3,36%), > 1000 нм – 0%.

Таблица 2 – Пиксельные модели некоторых гидратных кристаллов и гелевой фазы ЦК

Форма кристаллов в пиксельной модели	
Этtringит	C-S-H(I)
	
Сфероидальные частицы геля	Скопления гелевых агрегатов
	

Таким образом, можно отметить, что на микроструктурном уровне (x10000) ЦК суточного возраста выявлены, идентифицированы и измерены кристаллы этtringита, C-S-H(I), гелевых агрегатов и отдельных зерен геля.

Наноразмер (x20000)

На наноструктурном уровне определили дифференциальную пористость ЦК, градацию пор, идентифицировали новообразования, изучили характер трещин.

Характер структуры ЦК на наномасштабном уровне, представленный на рис. 5 показывает, что она представляет сетку переплетенных крупных кристаллогидратов, межзерновое пространство которых почти полностью заполнено сплошной гелевидной фазой. При этом наблюдаются три крупных усадочных трещин и множество мелких гелевидных пор. Характер кривой дифференциальной пористости (рис. 5 б, в) показывает, что основная доля пор лежит в области наноразмерности (<100 нм), в том числе пор менее 30 нм – 70%, а в интервале от 30 до 100 нм – примерно 30%.

Если рассматривать распределение пор в системе «нано:микро:мезо:макро», то соотношение будет следующее (рис.5в): 90,79% : 9,02% : 0,19% : 0%.

Из рис. 5 видно, что структура ЦК разрывается сквозной вертикальной (1) усадочной трещиной длиной (по видимому изображению) 3805 нм, максимальной шириной раскрытия 418 нм в середине трещины и минимальной шириной 142 нм в нижней ее части. Берега трещины, из-за очень большой ширины раскрытия, новообразованиями не залечены,

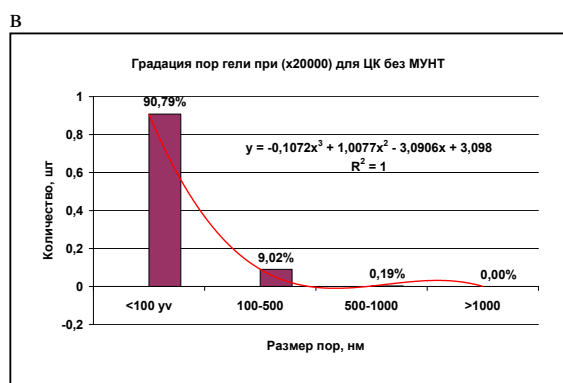
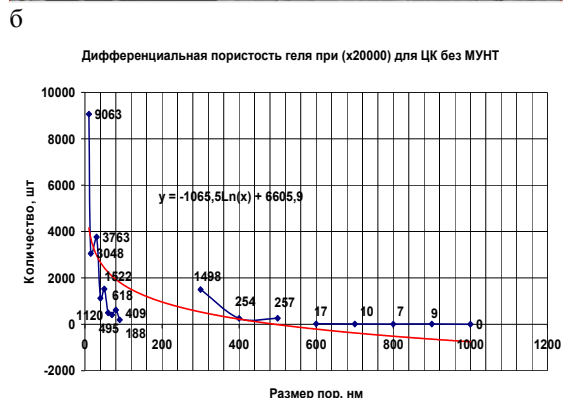
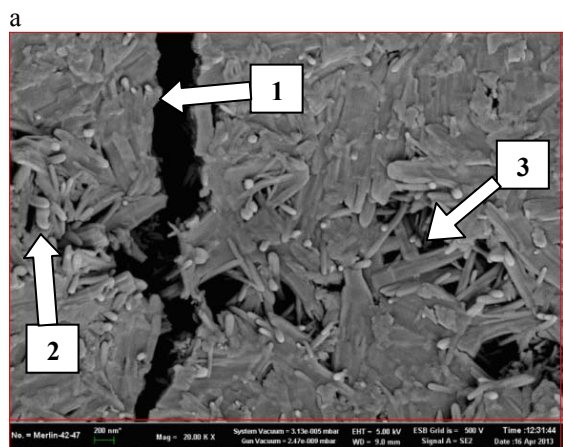


Рис. 5 - Структура ЦК на наномасштабном уровне при (x20000): а – характер поверхности с электронного микроскопа, б – характер кривой дифференциальной пористости геля, в – гистограмма градации размеров пор геля

хотя на некоторых участках (в середине, в глубине трещины) видны «попытки» некоторых новообразований соединить берега трещины. Видимо, из-за недостаточности длины новообразований они не соединяют берега как «понтонные мосты».

Кроме того, видны еще две трещины: первая пересекает в середине вертикальную трещину горизонтально (слева рисунка), а другая расположена отдельно справа. В отличие от вертикальной трещины берега двух других трещин соединены с помощью длинных кристаллов в виде СН, этtringита и

частично С-S-H(I). Ширина кристаллов этtringита составляет примерно 200-250 нм, а длина на видимом участке около 1 мкм.

Ширина кристаллов гидроалюмината кальция варьируется в пределах 100-200 нм, а длина видимой их части составляет порядка 300-400 нм.

Выводы

Для цементного камня суточного возраста на нано и микромасштабном структурных уровнях установлена и уточнена морфология гидратных новообразований, их размерность, значения дифференциальной пористости, градация пор по размерам.

Литература

1. Т.К. Пауэрс Физическая структура портландцементного теста // Химия цементов / Под ред. Тейлора Х.Ф.У: Пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1969. – С. 300-319.
2. М.Г. Габидуллин, Р.З. Рахимов, И.Р. Бадертдинов, А.Н. Габидуллина, О.В. Стоянов, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 17, 51-56 (2013).
3. А.Ф. Хузин, М.Г. Габидуллин, Р.З. Рахимов, А.Н. Габидуллина, О.В.Стоянов, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 5, 115-118 (2013).
4. В.С. Рамачандран, Р.Ф.Фельдман, М. Коллепарди, В.М. Мальхотра, В.Л. Долч, П.К. Мехта, И. Охама, В.Б. Ратиннов, Т.И. Розенберг, Н.П. Мейлваганам, В. Рамачандран. Добавки в бетон /Справочное пособие. Пер. с англ. Т.И. Розенберг и С.А. Болдырева; под ред. А.С. Болдырева и В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
5. О.П. Мchedлов-Петросян, А.Г. Ольхинский, Ю.М. Дорошенко. Влияние некоторых комплексных добавок на гидратацию и механические свойства клинкерного цемента // ЖФХ – 1977. – Т.51. – С.1493-1498
6. И. Штарк, Б. Вихт. Долговечность бетона. Пер. с нем. А. Тулаганова, подред.П.Кривенко. Киев, «ОРАНТА». -246 с. (2004).
7. А.С. Брыков. Гидратация портландцемента: учебное пособие. – СПбГТИ, - 30 с. (2008).
8. E.J. Garboczi, D.P. Bentz, Fundamentacomputer-basedmodelsofcement-basedmaterials, in: J. Skalny, S. Mindess (Eds.) *Materials Sience of Concrete II*, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1991.
9. T. Ishida, R.T.S. Mabrouk, K. Maekava, An integrated computational framworkfor performance evaluation of cementitious materials and structures under various environmental actions, in: Ulm, et al., (Eds.), *Prog. GthInt. Conf. «Greep Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Quasi-Brittle Materials»*, 2001, pp. 511-516.
10. R. Nothnagel, H. Budelmann, Model for the formation of microstructure in cement paste during hydraition, *Proc. Int. RILEM symposium CONMOD,08*, Ed.Schlander@ de Schutter, Delft, 2008, 362-368.
11. X.-Y. Wang, H.-S.Lee, Modelling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag, *Cement and Reearch* 40 (2010) 984-996.
12. В.С.Горшков, В.Г.Савельев, А.Б.Абакумов. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства. Справочное пособие. Москва, Стройиздат. 1995. - 584 с.