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, этtringита 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 (x10000-15000) позволил обнаружить и идентифицировать крупнокристаллические гидратные новообразования, степень их упаковки в межзерновом пространстве, геометрические размеры, дифференциальную пористость ЦК. Наноуровень (x20000-50000) обеспечил идентификацию мелкокристаллических гидросиликатов кальция, тоберморитовой фазы и гелевых новообразований, а также позволил более точно определить размеры зерен кристаллов, геля и определить дифференциальную пористость ЦК и градацию пор по размерам. Экспериментальная часть Микроуровень (x10000-15000) 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 градацию пор и пустот по размерам (рис. 1г). Установлена следующая градация 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 этtringита 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.

а б в г 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 этtringита (поз. 2) различной длины в виде а б в г

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 соединения 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 $4,410 \text{ мкм} \times 5,010 \text{ мкм} = 22,0941 \text{ мкм}^2$, а площадь, занимаемая порами и пустотами, равна $7,05 \text{ мкм}^2$ (определено с помощью ПК «Структура»), то степень заполнения участка 2 новообразованиями составит $15,044 \text{ мкм}^2$. Тогда можно рассчитать коэффициент упаковки области 2 новообразованиями: $\text{Куп.кр.ф.} = [(22,0941 - 7,05) \times 100\%] / 22,0941 = 68\%$. Следовательно, можно предположить, что в возрасте 1 суток в ЦК пустоты между зернами цемента заполняются новообразованиями на 68%, а оставшаяся

часть пустот, видимо, будет заполняться в течение следующих сроков твердения. Исследование морфологии, измерение размеров кристаллических новообразований и гелевой фазы ($\times 10000$) определяли на участке 3. а Участок 3 б в г) Рис. 3 - Структура ЦК на участке 3 (кристаллы на поверхности цементных зерен): а - характер поверхности с электронного микроскопа ($\times 10000$), 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 ($\times 10000$): 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 обрезанными 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 $108 \div 208$ (157) нм, ширина $26 \div 52$ (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: 410x81 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: 157x34 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 Эттрингит 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 эттрингита, C-S-H(I), гелевых агрегатов и отдельных зерен геля. Наноуровень (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, а б в 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, эттрингита и частично C-S-H(I). Ширина кристаллов эттрингита 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 nano и микромасштабном структурных

уровнях установлена и уточнена морфология гидратных новообразований, их размерность, значения дифференциальной пористости, градация пор по размерам.