

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ
ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА И В ЭЛЕКТРОННОМ
МИКРОСКОПЕ**

П. Г. УСОВ, Н. С. ДУБОВСКАЯ

(Представлено профессором доктором химических наук А. Г. Стромбергом)

Химическое взаимодействие между составными частями известково-зольного вяжущего в процессе его твердения было обнаружено нами путем химического анализа продуктов твердения в течение года. Примерная структура затвердевшего вяжущего вскрыта нами термическим анализом продуктов твердения [1].

Дальнейшим исследованием твердевшего вяжущего, выполненным методом рентгеновского анализа, подтверждено наличие ранее обнаруженных структурных элементов, а микроскопические определения с помощью электронного микроскопа дали возможность установить и фиксировать составляющие затвердевшее вяжущее минералы.

Методика исследования. При изучении процессов твердения известково-зольного вяжущего методом рентгеновского анализа методика работы заимствована у В. Ф. Журавлева [2], примененная им при изучении химического взаимодействия в системе $\text{MeO}-\text{SiO}_2$.

Приготовление препарата для экспозиции выполнено следующим образом. Затвердевшее вяжущее высушивается до воздушно-сухого состояния, измельчается до полного прохождения через сито № 0085, порошок тонким слоем наносится на стеклянную нить, предварительно покрытую клеящим веществом (лаком), затем равномерный слой порошка покрывается тонким слоем лака, и препарат готов к исследованию. В готовом виде препарат имеет форму стерженька длиной 10 мм, толщиной 0,4—0,5 мм.

Рентгенограммы сняты на рентгеновской установке УРС-70. Поскольку в золе, входящей в состав вяжущего, преобладает кремнезем в стекловидном состоянии, а в качестве активирующей добавки использована известь и химические процессы в системе известково-зольное вяжущее — вода, надо полагать, будут иметь аналогию с процессами в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ — вода, были сняты рентгенограммы исходных материалов (зола, известь), химически чистых силикагеля и CaO , их механических смесей и смесей, прокаленных до 900° после четырех месяцев твердения.

Препарат для рассмотрения в электронном микроскопе изготовлялся путем осаждения тонкого слоя растертого твердевшего образца из капли водной суспензии, помещенной на тонкую коллодиевую пленку.

При прохождении пучка электронов через препарат изображение получается вследствие неодинакового поглощения электронов различными участками препарата. Таким образом, в поле микроскопа получают теневые изображения наблюдаемых объектов, позволяющих определить размеры мельчайших частиц и их внешние контуры.

Подобная методика применялась при изучении различных дисперсных образований — тонких фракций глинистых пород [3], продуктов, получающихся при гидратации цементов, и отдельных слагающих их минералов [4], [5] и затвердевших сульфатных шламов [6].

Результаты рентгеновского метода исследования

Рентгенограмма силикагеля (рис. 1, *a*) типична для аморфного вещества и характеризуется отсутствием линий отражения.

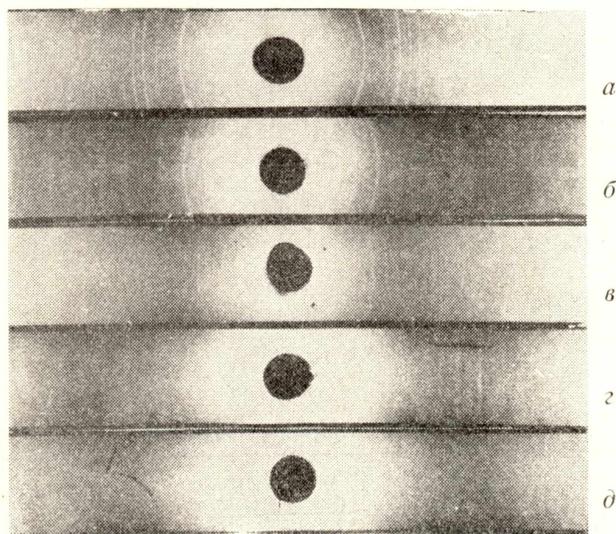


Рис. 1. Рентгенограммы исходных материалов и затвердевших смесей: *a* — силикагель; *б* — зола; *в* — смесь силикагеля, извести и воды, затвердевших 4 месяца; *г* — известково-золяное вяжущее, затвердевшее 4 месяца; *д* — гидрат окиси кальция.

Рентгенограмма золы содержит линии, характерные для кристаллов значительных размеров, и размытые линии мелкокристаллического вещества, что указывает на несовершенство кристаллической решетки (рис. 1, *б*).

Рентгенограмма механической смеси силикагеля и извести отличается наличием линий, характерных для CaO, а на рентгенограмме механической смеси извести и золы отчетливо различаются линии, характерные для извести и золы (таблица 1, рис. 2, 3).

Рентгенограмма затвердевшей смеси силикагеля, извести и воды после хранения во влажной среде в течение 4 месяцев содержит ряд слабых линий, указывающих на наличие кристаллоидных образований с малой степенью упорядоченности. Кроме этих линий, имеются очень сильные и сильные линии, не характерные для рентгенограммы извести, присущие, надо полагать, вновь образовавшимся химическим соединениям с явно выраженной кристаллической структурой (рис. 1, *в*; таблица 2, рис. 2).

Рентгенограмма затвердевшего вяжущего резко отличается от рентгенограмм исходных продуктов (золы и извести).

Таблица 1

Индексы рентгенограмм

№ линий	Зола		Известь		Силикагель+из- весть (мех. смесь)		Зола + известь (мех. смесь)	
	интенсив- ность	d	интенсив- ность	d			интенсивн.	d
					интенсивн.	d		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	слабая	4,32	сильная	4,91	слабая	3,43	слабая	3,60
2	оч. сильн.	3,35	средняя	3,10	средняя	3,15	оч. сильн.	3,34
3	средняя	2,28	средняя	2,89	средняя	2,91	средняя	3,10
4	средняя	2,21	оч. сильн.	2,51	оч. сильн.	2,62	средняя	2,90
5	средняя	2,12	оч. слабая	2,40	оч. слабая	2,60	оч. сильн.	2,62
6	сильная	1,81	оч. слабая	2,11	слабая	2,19	слабая	2,19
7	сильная	1,76	слабая	1,97	слабая	2,13	слабая	2,13
8	сильная	1,54	сильная	1,91	оч. сильн.	1,93	средняя	2,10
9	сильная	1,37	сильная	1,79	сильная	1,87	оч. сильн.	1,90
10			средняя	1,69	средняя	1,85	сильная	1,86
11			слабая	1,55	средняя	1,81	слабая	1,82
12			слабая	1,50	сильная	1,69	слабая	1,80
13			слабая	1,44	слабая	1,60	сильная	1,68
14							оч. слабая	1,60
15							сильная	1,54
16							сильная	1,35

Таблица 2

Индексы рентгенограмм

№ линий	Затвердевшая смесь силикагеля и извести		Затвердевшее вяжущее	
	интенсивность	d	интенсивность	d
1	очень слабая	3,14	Средняя	4,58
2	слабая	3,02	средняя	4,30
3	очень сильная	2,81	очень сильная	4,16
4	средняя	2,62	слабая	3,73
5	очень сильная	2,41	слабая	3,54
6	средняя	2,28	сильная	3,22
7	сильная	2,19	слабая	2,89
8	слабая (средн.)	2,06	слабая	2,77
9	слабая (средн.)	1,97	сильная	2,52
10	очень слабая	1,84	слабая	2,45
11	очень слабая	1,81	очень слабая	2,26
12	очень слабая	1,78	слабая	2,13
13	очень слабая	1,73	средняя	2,05
14	сильная	1,69	слабая	1,83
15	слабая	1,63	слабая	1,78
16	слабая	1,59	сильная	1,63
17	слабая	1,51	слабая	1,59
18	слабая	1,45	сильная	1,45
19	средняя	1,43	сильная	1,43

На рентгенограмме есть ряд линий со слабой интенсивностью; таких линий значительно больше, чем на рентгенограмме затвердевшей смеси силикагеля и извести. Это указывает на еще большую неупорядоченность структуры вновь образовавшихся химических соединений, так как кремнезем золы менее химически активен, чем силикагель, и время твердения 4 месяца недостаточно для выкристаллизовывания продуктов химических реакций.

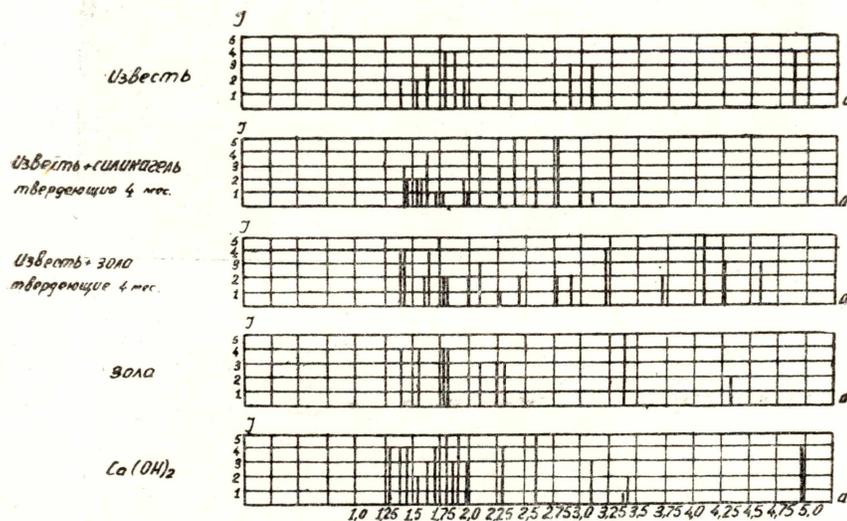


Рис. 2. Рентгенограммы материалов в графическом изображении.

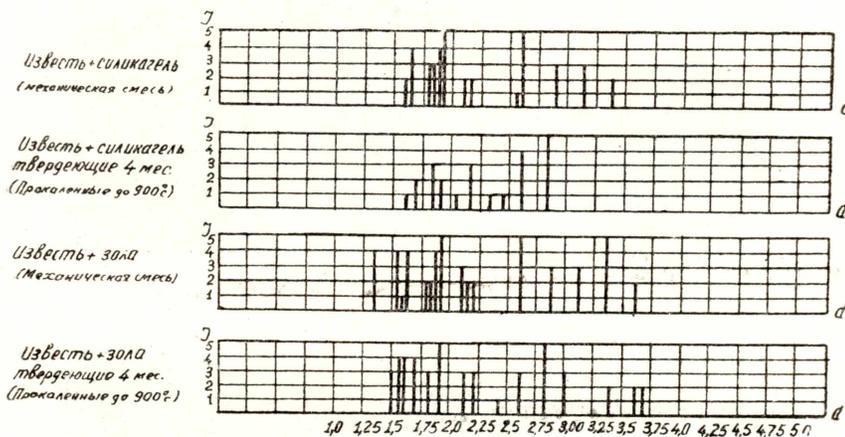


Рис. 3. Рентгенограммы материалов в графическом изображении.

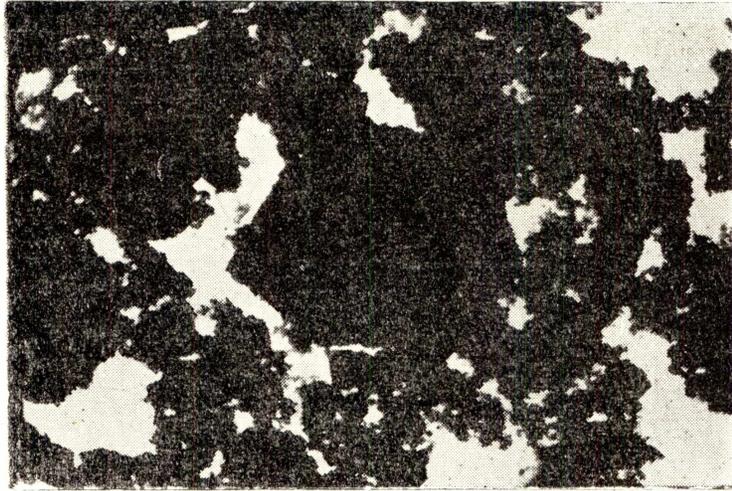
На рентгенограмме наблюдаются ярко выраженные линии с высокой интенсивностью, общие с рентгенограммой затвердевшей смеси силикагеля и извести (таблица 2, рис. 1, 2).

Последнее обстоятельство позволяет заключить, что в продуктах твердения имеются одни и те же гидратные образования, закристаллизовавшиеся к названному сроку твердения.

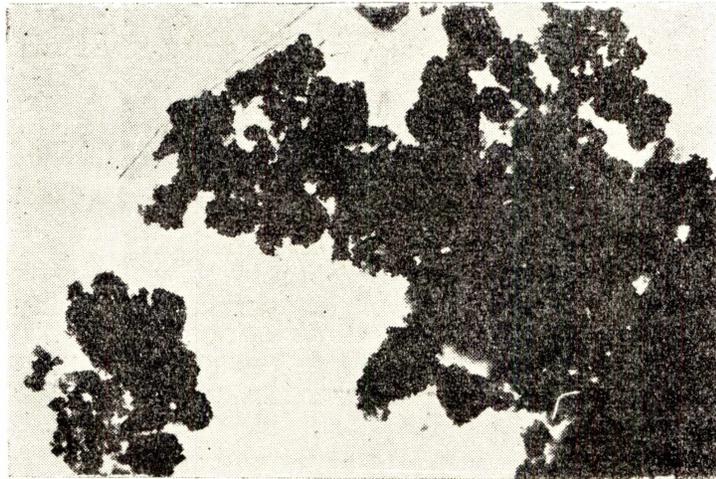
Нагревание затвердевших смесей способствует кристаллизации новообразований. Рентгенограммы прокаленных до 900° затвердевших смесей имеют вид рентгенограмм веществ с более упорядоченной кристаллической структурой (рис. 3).

Результаты исследования в электронном микроскопе

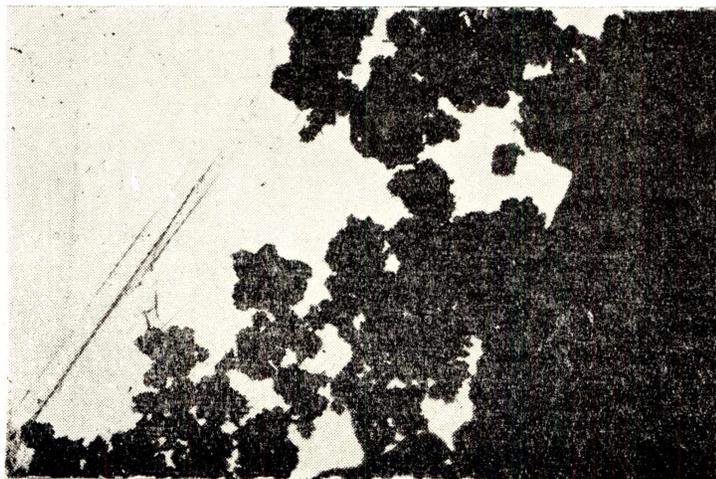
Затвердевшая смесь силикагеля и извести после 4 месяцев хранения во влажной среде характерна наличием полиминеральных сростков, сре-



a

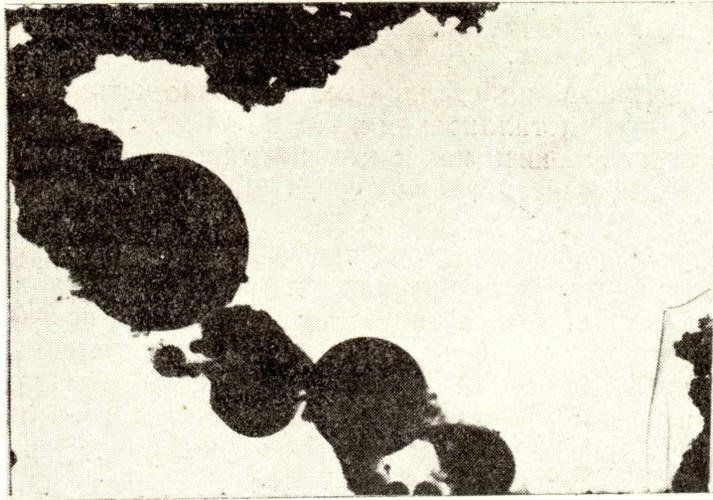


б

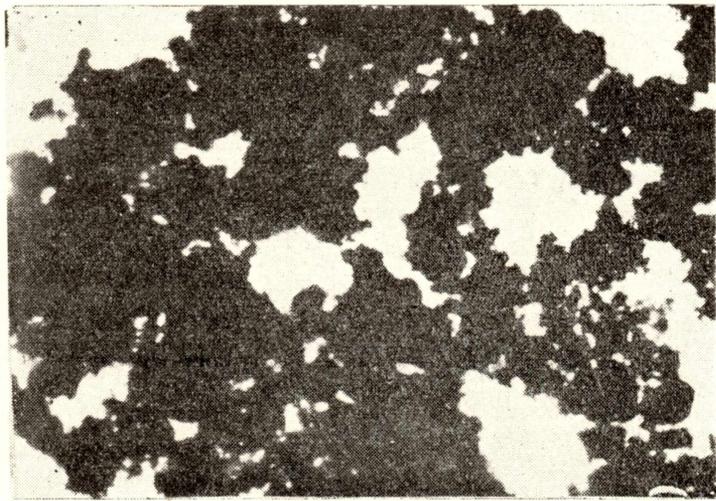


в

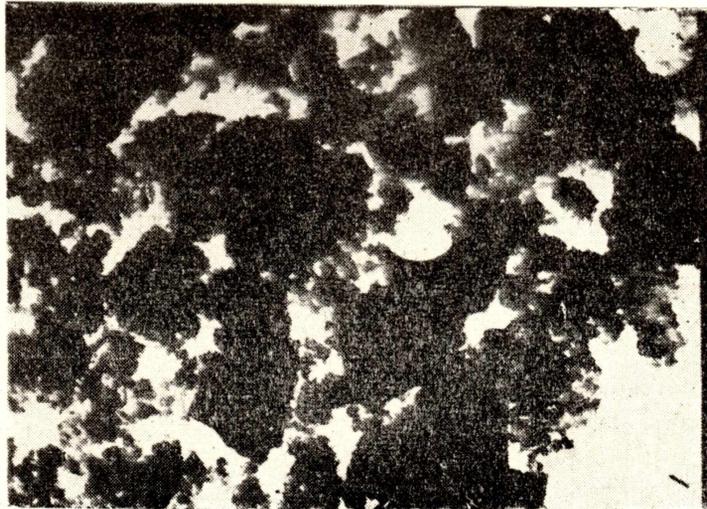
Рис. 4. Микрофотографии затвердевшей смеси силикагеля, извести и воды. Увеличение 6000 раз.



a



б



в

Рис. 5. Микрофотографии затвердевшего известково-зольного вяжущего. Увеличение 6000 раз.

ди которых можно обнаружить двухкальцевый гидросиликат в виде, преимущественно, шестиугольных пластинок различной толщины (рис. 4, а, б, в).

Грани большинства кристаллов недостаточно четко очерчены вследствие неполной его кристаллизации в течение 4 месяцев твердения.

Кристаллов гидроокиси кальция в препарате не обнаружено, хотя эндотермический эффект разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на термограмме имеет место.

На микрофотографиях затвердевшего известково-золяного вяжущего легко обнаруживаются цепочки округлых кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 5, а), многогранные пластинки, аналогичные по форме кристаллам двухкальцевого гидросиликата, снятым в электронном микроскопе В. Ф. Журавлевым [2] при изучении им процессов гидратации клинкерных минералов (рис. 5, б), а также вытянутые многогранные пластинки, похожие по форме на кристаллы карбоната кальция (рис. 5, в).

Кроме названных кристаллических форм, на микрофотографиях затвердевшего известково-золяного вяжущего легко просматриваются участки неопределенной формы, менее плотные, чем ранее названные кристаллы, из-за чего они более светлые. Располагаются они по контуру выкристаллизовавшихся соединений и встречаются также в виде сгустков на рис. 5, а, б, в сероватого цвета.

Таким образом, твердение известково-золяного вяжущего обусловлено химическим взаимодействием золы и извести с участием воды, в результате чего образуется гидравлически устойчивый гидросиликат кальция, кристаллизацией свободной гидроокиси кальция и ее частичной карбонизацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Усов, Н. С. Дубовская. Вяжущее из золы твердого топлива и процессы при его твердении. Изв. ТПИ, том 102, 1959.
2. В. Ф. Журавлев. Химия вяжущих веществ, Госхимиздат, 1951.
3. М. Ф. Викулова. Электронно-микроскопические исследования глин. Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова. Л., 1953.
4. Shiersevich S. M., Gildart L., Katz D. M. Ind. Eng. Chem. 35, 1178, 1943.
5. П. П. Будников, И. В. Кравченко. Труды НИИЦемент, № 5, стр. 1—19, 1950.
6. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. О твердении смесей сульфатного шлама с добавками. Труды ХМИ ЗСФАН, вып. 8, 1954.