

А. Б. БАГДАСАРЯН

О ПРИРОДЕ АКТИВНОСТИ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Минеральные добавки вулканического происхождения по своей природе отличны от добавок осадочного происхождения и их классификация существующими химическими методами, разработанными применительно к добавкам осадочного происхождения, не выявляет их действительной активности, что приводит к неэффективному использованию их в промышленности.

С целью изучения и классификации вулканических добавок нами были исследованы следующие породы: литондкая, ириндская и анийская иемлы, перлит, обсидиан, две разновидности джрпежского туфа (кирпично-красная и черная), вулканический шлак, трассе, арктический туф и базальт.

Были проведены стандартные испытания (определение активности поглощением извести); активность определялась также наиболее достоверным методом — физико-механическими испытаниями в смесях с известью и портландцементом. Испытания показали, что активность, определенная стандартными испытаниями, не соответствует действительной активности изучаемых минеральных добавок.

Как известно, пуццоланизирующее действие активных минеральных добавок заключается в связывании их активной составляющей гидроксидом кальция. Если у добавок осадочного происхождения активная составляющая — аморфный кремнезем, то у добавок вулканического происхождения она является нерасстеклованная алюмосиликатная составляющая этих пород, которая содержит как кремнезем, так и глинозем. Для подтверждения этого, нами определялись количества SiO_2 и Al_2O_3 , вступивших во взаимодействие с гидратной известью, методом, основанным на нерастворимости в холодной соляной кислоте (удельный вес — 1,12) вулканических добавок и растворимости в ней новообразований — продуктов реакции с известью. В результате проведенного исследования выявлено, что при взаимодействии активных минеральных добавок вулканического происхождения, в отличие от осадочных пород, доминирующей фазой новообразований, наряду с гидросиликатами кальция, являются гидروалюминаты кальция. Следовательно, при определении активности вулканических минеральных добавок необходимо иметь в виду суммарное действие реакционноспособных кремнезема и глинозема.

Для идентификации новообразований — продуктов реакции активных SiO_2 и Al_2O_3 с известью — было проведено комплексное физико-химическое исследование известково-пуццолановых смесей на основе изучаемых добавок разных сроков и режимов твердения. Учитывая полиминеральность смесей и относительно малые количества новообразований (особенно при твердении в воздушно-влажных условиях и в ранние сроки), ясно, что это довольно трудная задача, которую в ка-

кой-то мере можно успешно решить только комплексно применяя такие методы исследования, как термический и рентгеноструктурный анализы, оптическая и электронная микроскопия, данные которых, взятые каждый в отдельности, не могут дать однозначного ответа на поставленную задачу.

Термографическое исследование образцов ранних сроков твердения (7 и 28 суток) выявило наличие гидросиликатов и гидроалюминатов, однако не позволило идентифицировать какие именно гидросиликаты и гидроалюминаты имеются в изучаемых образцах. Термограммы 6-месячных образцов позволили выявить наличие гидросиликатов типа $\text{CSH}(3)$ и C_2SH , а у 12-месячных образцов еще и C_3AH_6 . Термограммы об-

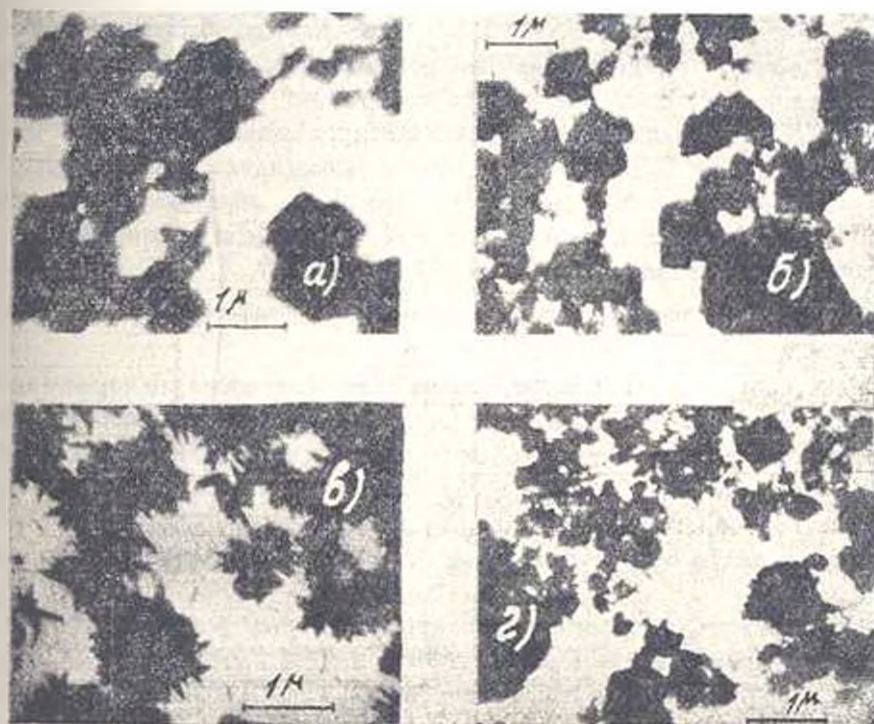


Рис. 1. Электронные микрофотографии: а) 6-месячного образца; гексагональные кристаллы гидроалюминатов и ромбоидические кристаллы кальцита; б) 12-месячного образца; гексагональные кристаллы гидроалюминатов, агрегаты гидросиликатов; в) припаренного образца; тоберморитовая фаза; г) лапаренного образца; кубические кристаллы C_3AH_6 , агрегаты гидросиликатов и изометричные, без четкой пикногенности, кристаллы гидрогранатов

разцов, подвергшихся пропарке в течение 3 суток (после 7-суточного твердения в воздушно-влажных условиях), идентичны термограммам 6-месячных образцов. Термограммы образцов, подвергшихся запарке в автоклаве при 8 атм (три цикла после семидневного твердения в воздушно-влажных условиях), позволили выявить только наличие гид-

росиликатов типа CSH (B). Идентичность термограмм образцов, изготовленных на разных добавках, и соответствующих сроков и режимов твердения указывает на постоянство фазового состава гидратных новообразований. Постоянство фазового состава наблюдается также на дифрактограммах.

В связи с тем, что новообразования в основном имеют субмикроскопические размеры, порой они пребывают даже в криптокристаллическом состоянии, а также при близких показателях преломления, идентифицировать их с помощью оптической микроскопии довольно трудно, а иногда и невозможно.

Микроскопическое исследование показало, что во всех образцах, твердевших в нормальных условиях, алюминатная фаза представлена C_4AH_{13} (или C_3AH_7) с $N = 1,540 - 1,538$. Гидросиликаты в ранние сроки бывают представлены в виде геля, а у образцов 6-месячных и 12-месячных удалось обнаружить тоберморит с $N = 1,570$, $C_2SH(B)$ с $N = 1,594$. В пропаренных образцах гидроалюминатная фаза представлена в виде C_3AH_7 с $N = 1,604$, а гидросиликатная — CSH (B) с $N = 1,550$ и гель с $N = 1,495$. В запаренных образцах обнаружены $C_2SH(B)$ с $N = 1,594$, тоберморит с $N = 1,570$, гидроалюминат C_3AH_7 с $N = 1,604$ и гидрогранаты с $N > 1,62$.

Микроскопическое исследование также подтверждает постоянство фазового состава новообразований.

Рентгенографическое исследование позволило довольно хорошо идентифицировать новообразования. Хотя почти все пики новообразований на дифрактограммах имеют малую величину (интенсивность 2 и 1 по пятибалльной системе), нам удалось, благодаря постоянству фазового состава новообразований и большому количеству исследованных образцов (было снято 84 рентгенограммы), получить довольно полные данные.

В образцах, твердевших в воздушно-влажных условиях, алюминатная фаза представлена C_4AH_{13} (2,88 4; 2,86 5; 2,79 3; 2,69 4; 2,47 4; 1,66 4; 1,65 4), возможно также наличие C_3AH_7 (2,86 4; 2,47 5; 1,865 3; 1,655 5). Как видно из приведенных межплоскостных расстояний этих гидроалюминатов, о наличии C_3AH_7 можно было судить по пику 1,865 3, но так как в наших образцах имеется $CaCO_3$, который имеет пик 1,87 4, нам не удалось этого выяснить.

Тоберморит обнаруживается уже у образцов 28-суточного возраста. У образцов 6- и 12-месячных гидросиликатная фаза представлена тоберморитом и $C_2SH(B)$.

У пропаренных образцов обнаруживаются: C_3AH_7 , $C_2SH(B)$, тоберморит и CSH (A), у запаренных образцов обнаруживаются: C_3AH_7 , гидрогранаты $C_3AS_2H_7$ или C_3ASH_7 , тоберморит и $C_2SH(B)$.

Электронная микроскопия, благодаря большим увеличениям, может дать более полное представление о кристаллической форме субмикро-

скопических новообразований и подтвердить данные петрографии и рентгенографии.

Действительно, электронномикроскопическое изучение, проведенное на препаратах, приготовленных методом суспензий, показало наличие в образцах естественного твердения гексагональных гидроалюминаторов (C_6AH_{10} , возможно и C_3AH_5), тоберморита и цепочек гидросиликатов, выделяющихся из геля.

У пропаренных и запаренных образцов обнаруживаются: кубические кристаллы C_6AH_{10} , тоберморит, гидросиликаты цепочного строения, а также гидрогранаты. Интересно отметить, что у пропаренных образцов гидрогранаты обнаруживаются только при электронномикроскопическом исследовании.

На рис. 1 приводятся электронные микрофотографии образца, изготовленного из 30% гидратной извести и 70% обсидиана в 6- и 12-месячном позростах, а также пропаренного и запаренного образцов.

АИСМ

Поступило 21-V 1971