

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 691.32 : 548.3.537.533.3

В. Р. Исраелян

О природе химической активности
вулканогенных пород в бетоне

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР К. А. Костаняном 7/III 1984)

В качестве заполнителя бетона широко применяются пористые стекловатые породы—туфы, лемзы, шлаки, перлиты и пр. Как показано в (1), эти заполнители обладают способностью вступать в химическое взаимодействие с гидроксидом кальция—продуктом гидратации портландцемента, что свидетельствует об их химической активности. Проведенные авторами рентгеновские исследования показали, что химической активностью обладает лишь стеклофаза породы, которая представлена алюмосиликатным щелочным стеклом и составляет 60—70% в туфах и 95—97% в лемзах и перлитах. С целью получения данных, объясняющих природу химической активности стеклофазы вулканических пород, было проведено микроструктурное исследование методом электронной микроскопии и локального микрорентгеновского (электронное микрозондирование) анализов.

Исследования проведены в основном на обсидиане как наиболее характерном представителе вулканического стекла. Обсидиан по химическому составу соответствует щелочному алюмосиликатному стеклу, лишен открытой пористости и однороден по текстуре. Кристаллическая фаза в нем не превышает 3%.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что стеклофаза вулканогенных пород обладает микронеоднородной структурой, обусловленной, по всей вероятности, многокомпонентностью системы, изменением содержания летучих в магматическом расплаве, термическим градиентом и неравномерностью давления как в магматическом очаге, так и при выходе расплава на дневную поверхность.

Различные ионы-модификаторы, содержащиеся в большом количестве в породах, распределены в объеме стекла неравномерно, что выявляется микрозондовым анализом (рис. 1,а). Такое распределение стеклообразующих ионов приводит к разделению системы на несмешивающиеся стеклофазы, ликвированию, с образованием микронеоднородностей структуры химического характера. Микронеоднородности химического характера на электронных микрофотографиях реплик, полученных с протравленных поверхностей стекла, выражаются ликвационными обособлениями (рис. 2,а).

Изучение утоньшенных до прозрачности для прохождения электронов пластины (метод окна) и суспензионных препаратов в режиме

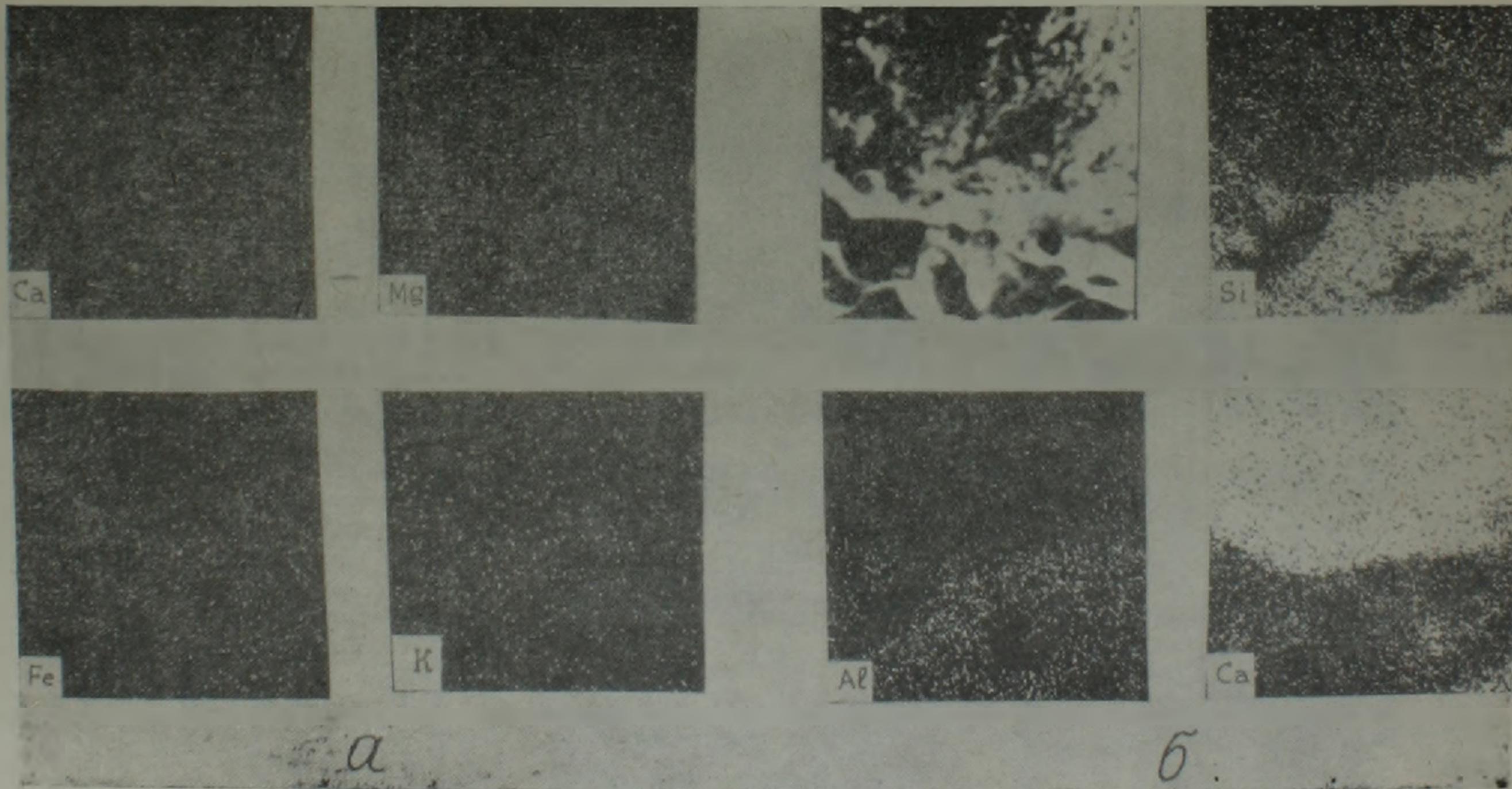


Рис. 1. Распределение катионов в объеме вулканического стекла (а) и в зоне контакта вулканического стекла и гидроксида кальция (б)

микродифракции позволило в рентгеноаморфных вулканических стеклах, таких, как перлиты и обсидианы, обнаружить поддающиеся идентификации упорядоченные зоны ближнего порядка (300—4000 Å), которые распределены по объему материала довольно равномерно в виде островков в неупорядоченной массе стекла (2). Такое чередование

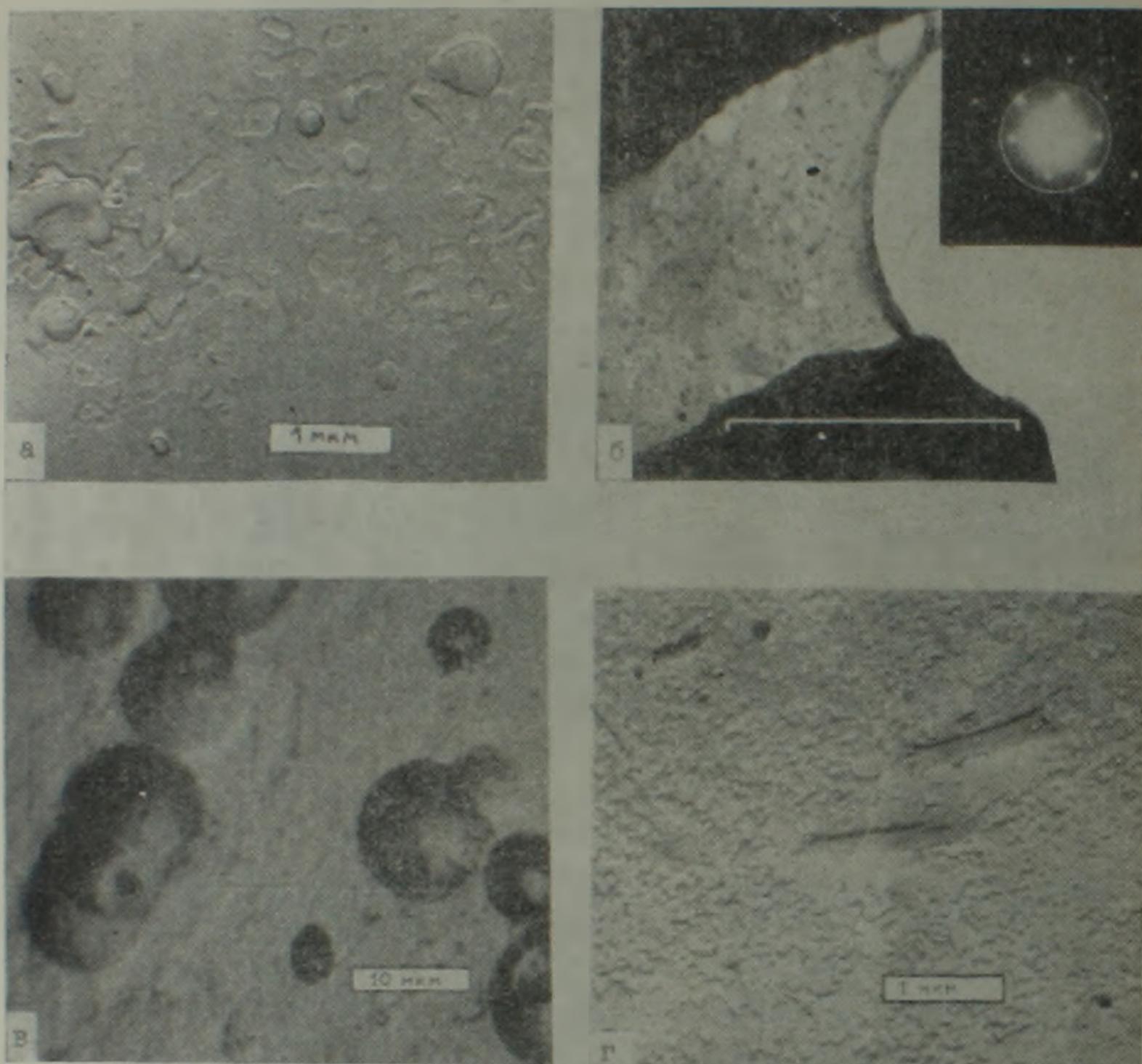


Рис. 2. Микронеоднородности вулканического стекла: а—микроликвационные обособления в вулканическом стекле. Ионное травление; б—неоднородности структурного характера. Микродифракция, полученная с упорядоченной зоны; в—микронеоднородности, созданные закрытыми порами, нарушающими сплошность среды. Отраженный свет. Ув. 340X; г—поверхность вулканического стекла, находящегося в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 28 суток

упорядоченных и неупорядоченных зон создаст неоднородности структурного характера. Упорядоченные зоны могли образоваться как уже в магматическом очаге, так и в процессе извержения и остывания, однако из-за резкого и быстрого охлаждения или изменения условий кристаллизации минерала дальнейший рост кристалла прекращается и эти зоны остаются в виде кристаллических зародышей (рис. 1, б).

Из-за высокой вязкости вулканические стекла, в частности, кислого состава, наряду с открытыми микропорами, микроканалами и микротрещинами содержат множество закрытых пор в виде замкнутых пузырей, заполненных водой и газами (рис. 2, в). Эти объемы по сравнению с основной массой можно считать из-за их ничтожной плотности пустыми. Они нарушают непрерывность сплошной среды, создавая мик-

ронеоднородности, что мы называем неоднородностями физического характера.

Итак, в первом приближении, на основании микроструктурных исследований, можно констатировать, что стеклофаза вулканогенных заполнителей обладает, по крайней мере, тремя видами микронеоднородностей, которые, несомненно, приводят систему в микронапряженное состояние, способствующее повышенной химической активности.

Данные об изменениях топографии поверхности заполнителя вследствие взаимодействия с известью были получены с поверхности свежесколотого обсидиана, помещенного в насыщенный раствор гидроксида кальция. Через 28 суток уже на поверхности вулканического стекла появляются ямки травления, которые в возрасте шести месяцев становятся идентичными с волокнистыми, призматическими гидратными новообразованиями—гидросиликатами кальция (рис. 2,2). Электроннографическое изучение суспензионных препаратов, полученных с той же поверхности, позволило идентифицировать $C_3S_2H_3$, C_5SH , тобермориты, C_3AH_6 и другие новообразования. Судя по полученным микрофотографиям, можно предположить, что процессы взаимодействия протекают топохимически и с поверхности заполнителя сильным ионом кальция отрываются отдельные блоки, образующие гидратные новообразования, обеспечивающие прочность сцепления.

Для получения данных об ионном обмене в зоне контакта заполнителя с $Ca(OH)_2$ был проведен микрозондовый анализ. Изучался контакт пластины литондой пемзы, затворенной в извести. В зоне контакта имет место довольно интенсивный обмен ионами кальция, кремния и алюминия, при котором глубина взаимного проникновения доходит до 1,5—3 мкм (рис. 1,6).

Не вдаваясь в подробности сложного кристаллохимического механизма гидратации цементных минералов, отметим лишь, что в бетонную смесь благодаря разрыву связей $-Ca-O-Si\equiv$ выделяется гидроксид кальция, в результате чего происходит насыщение жидкой фазы ионами кальция. Разрыв связей $-Ca-O-Si\equiv$ происходит путем протонизации связи $Ca-O$. Протонизация происходит как за счет диссоциации воды в объеме, так и за счет диссоциативной адсорбции молекул воды (3). Вулканическое стекло, в свою очередь, содержит гидроксильные группы, молекулярную воду, которые создают напряжения непосредственно в SiO_4 тетраэдрах. Эти группировки образуются путем протонизации одного из общих для двух тетраэдров кислорода, который превращается в OH^- и замещает вершину одного из тетраэдров O_3SiOH (гидроксिलирование). Другой тетраэдр при этом остается неполным (4).

В контакте жидкой фазы с вулканическим стеклом, где имеется сильный катион кальция с одной стороны и готовые анионы O_3SiOH^{3-} и $O_2Si/OH_2/^{2-}_2$ —с другой, происходит взаимодействие этих составляющих с образованием гидросиликатов кальция, аналогичных гидросиликатам, образующимся при гидратации цемента. Примером силиката с анионами O_3SiOH^{3-} , скрепленными короткими H-связями, может служить афвиллит— $Ca_3/HSiO_{4/2} \cdot 2H_2O$ (5).

Такое взаимодействие с алюмокремнекислородными радикалами стекла требует новых порций кальция, выделяемых из клинкерных минералов, что и дает возможность объяснить лучшую гидратацию цемента в зоне контакта цементного камня с вулканогенным заполнителем.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что проявляемая химическая активность вулканогенных пород в большой степени обусловлена их микронеоднородным строением и наличием в стеклофазе этих пород гидроксильных анионов. Вулканические стекла обладают неоднородностями химического, структурного и физического характера, приводящими стеклофазу в микронапряженное состояние. Микронеоднородности являются центрами концентраций напряжений, которые активируют стеклофазу и, очевидно, играют ту же роль, что и дислокационные дефекты кристаллической решетки, оказывающие большое влияние на химическую активность твердых тел. Реакции, протекающие на границе цементный камень—заполнитель, имеют топохимический характер.

Научно-исследовательский институт
строительства и архитектуры

Վ. Ռ. ԻՍՐԱՅԵԼՅԱՆ

Բետոնների մեջ հրաբխածին ապարների ակտիվության բնույթի մասին

Բետոնների մեջ օգտագործվող հրաբխածին ծակոտկեն, ապակենման ապարները՝ տուֆերը, խարամները, պեմզաները, պեռլիտները և այլն, օժտված են քիմիական ակտիվությամբ, որն արտահայտվում է պորտլանդցեմենտի հիդրատացման արդյունքում առաջացող կալցիումի հիդրօքսիդի հետ փոխազդեցության մեջ մտնելու ընդունակությամբ:

Քիմիական ակտիվության բնույթը պարզելու համար կատարված են այս ապարների միկրոկառուցվածքների ուսումնասիրություններ էլեկտրոնային մանրադիտակի և լոկալ միկրոռենտգենյան (էլեկտրոնային միկրոդոզիմետրի) անալիզի եղանակով:

Ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ հրաբխածին ապարների ապակենման ֆազան ունի անհամասեռ կառուցվածք: Պարզված է, որ այդ անհամասեռությունները պայմանավորված են քիմիական տարրերի անհամաչափ բաշխմամբ, որ ունենալով հրաբխածին ապակիների մեջ գոյություն ունեն առանձնացված փոքր շափսերի, կարգավորված մարզեր և փակ ծակոտիկներ: Վերջիններիս պատկերացումը ծավալները, ըստ իրենց խտության, հիմնական դանդաղի համեմատ կարելի է համարել դատարկ:

Հայտնաբերված երեք բնույթի՝ քիմիական, կառուցվածքային և ֆիզիկական անհամասեռությունները ապակենման ֆազայում ստեղծում են գերլարվածային վիճակներ, որոնք խաղում են նույն դերը, ինչ որ բյուրեղային նյութերում բյուրեղական ցանցի դիսլոկացիոն դեֆեկտները, որոնք մեծացրելու են պինդ նյութի քիմիական ակտիվությունը:

Էլեկտրոնային միկրոդոնդի հղանակով ցույց է տրված քիմիական տարրերի բաշխումը կալցիումի հիդրօքսիդի և հրաբխածին ապակու կոնտակտում, պարզված է, որ ցեմենտաբարի և հրաբխածին լցանյութի միջև փոխազդեցության ունակցիաները տույզքիմիական բնույթի են:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ В. Р. Израелян, З. А. Абуева, Л. В. Багдасарян, Сб. трудов к IX Всесоюзной конференции по бетону и железобетону. Ташкент—1983, Аястан, Ереван, 1983.
² В. Р. Израелян, в кн.: Перлиты, Наука, М., 1981. ³ М. М. Сычев, Цемент, № 8, 1981. Г. Донней, Ж. Виар, Г. Сабатье, сб. статей «Физика минералов», Мир, М., 1964. ⁵ Я. И. Рыскин, в кн.: Проблемы химии силикатов, Наука, Л., 1974.