

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О. П. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

О ПРИРОДЕ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 8 I 1953)

За последние годы опубликовано значительное число работ по вопросу теории твердения вяжущих веществ и физико-химических основ их технологии. Гораздо меньше внимания обращено до сего времени на закономерности проявления вяжущих свойств (1).

В настоящей работе мы попытаемся на примере предложенного нами серпентинитового цемента (2) проследить сущность проявления вяжущих свойств. Серпентинитовый цемент служит для данного случая весьма удобной моделью. Являясь гидравлическим вяжущим, получаемым при низкотемпературном обезвоживании, данный цемент не представляет

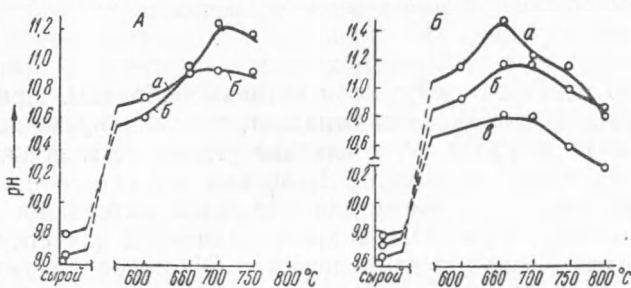


Рис. 1. Изменение рН взвеси обожженного при разных температурах серпентинита в воде со временем. А — обжиг 1/2 часа, Б — обжиг 2 часа; а — замер через 5 мин., б — через 5 час., в — через 24 часа

слишком сложной системы, подобно силикатному цементу, синтезируемому при высоких температурах с участием расплава. С другой стороны, он не является простой, хотя и тесной, механической смесью, подобно известковым цементам с гидравлическими добавками.

Самый факт существования этого вяжущего опровергает, как было указано нами (3), положение (1) об отсутствии вяжущих свойств у силикатов магния; обезвоженный гидросиликат (основная составляющая цемента) является, несомненно, разновидностью силиката магния, ибо было показано, что при нагреве заметного распада на окислы не происходит. Таким образом, обезвоживание серпентинита не приводит к полному разрушению решетки, а лишь к отдаче воды за счет координированных ОН-ионов и к соответственному изменению координации магния в бруситовом слое (3).

Если обратиться к приводимым на рис. 1 результатам наблюдений за изменением рН при гидратации сырого серпентинита и проб различного обжига, то можно заметить следующее:

1. Сырой серпентинит по мере выщелачивания дает от 5 мин. до 5 час. повышение рН от 9,61 до 9,76, а от 5 час. до 24 час. — понижение до 9,71.

2. Все обожженные образцы обнаруживают повышенные значения рН, очевидно, за счет незначительного количества свободных окисей магния и кальция, получающихся от разложения примесей серпентинита.

3. Для тех случаев, когда обжиг дает активную, в смысле гидравлических вяжущих свойств, фазу (2 часа при 660° и 0,5 часа при 700°), наблюдается почти одинаковое падение численного значения рН за 5 час., при схватывании, порядка 0,30 единиц.

Поведение сырого образца вполне закономерно, так как обычно после некоторого периода выщелачивания наступает образование защитной пленки, замедляющей и прекращающей процесс (4).



Рис. 2. Схематическое изображение рентгенографического изучения серпентинита (а), серпентинитового цемента (б) и затвердевшего затворенного с водой цементного образца (3 мес. хранения в воде) (в)

Совершенно необычно ведут себя активные образцы. Предположение о влиянии углекислоты воздуха отпадает, так как применялась свежееперегнанная вода и, кроме того, влияние углекислоты должно было бы сказаться и на сырых образцах. Невольно возникает предположение о том, что падение основности для активных материалов вызывается уходом избыточных ионов ОН в кристаллическую решетку вяжущего.

Мы попытались сопоставить количество ОН-ионов, уходящих из раствора, с количеством ионов магния, содержащихся в навеске. Несложный, но громоздкий расчет, с учетом условий опыта, дает  $4,8 \cdot 10^{-5}$  г-ионов ОН и  $5,4 \cdot 10^{-3}$  г-атомов магния. Получается, что 1 г-ион ОН приходится на  $\sim 100$  г-атомов магния. Следовательно роль ОН-иона не в простой координации вокруг иона магния, а в чем-то другом.

При рассмотрении в электронном микроскопе процесса гидратации серпентинитового цемента наблюдается резкое измельчение зерна при замешивании с водой до величин порядка  $10^{-5}$  см.

Рентгенограмма затвердевшего цемента после 3-месячного хранения последнего в воде, снятая на железном излучении при 15-часовой выдержке в камере Дебая с  $d = 57,9$  мм, значительно отличается от рентгенограммы исходного серпентинита и дает почти полное совпадение со снимком исходного серпентинитового цемента, что можно проследить на схеме рис. 2.

По В. Ф. Журавлеву (1), начальный процесс гидратации вяжущих заключается в проникновении воды в «кристаллическую ячейку (?)» по пустотам и скважинам». Это представление вряд ли совместимо с геометрией молекулы воды. При таком толковании получается, что нейтральная молекула с радиусом больше всех радиусов ионов — компонен-

тов решетки — по неизвестной причине проникает в такую и раздробляет ее на мелкие кристаллы.

На основе изложенных выше наблюдений нам представляется более правильным предложить следующее объяснение для проявления вяжущих свойств. При замешивании вяжущего с водой необходимо наличие повышенных значений рН. В случае серпентинита основность создается за счет примесей, в случае силикат-цемента — за счет отщепляемой извести, в шлаковых цементах — добавкой окиси кальция и т. д. Дальнейшие работы, очевидно, позволят установить оптимальное значение рН в каждом указанном случае.

Наличие избыточных ОН-ионов создает условия для притяжения их к активным местам пониженной координации катионов (магний в четверной координации в серпентинитовом цементе, кальция с пониженной координацией в  $C_2S$  <sup>(5)</sup>, алюминий в четверной координации в плавленном глиноземистом цементе <sup>(6)</sup> и т. д.).

Вступление ОН-ионов вызывает распад решетки на отдельные комплексы величиной  $10^{-5}$  см, которые по законам коллоидных систем агрегируют, и при последующей кристаллизации создают цементный камень. Таким образом, появление вяжущих свойств, с нашей точки зрения, есть способность активированной слоистой решетки поглощать ОН-ионы, связанная с определенными значениями концентраций водородных ионов среды. Активация может быть вызвана различными причинами (плавление, спекание, обезвоживание, кальцинация, измельчение \*).

В зависимости от степени растворимости входящие в такую общность соединения будут воздушными вяжущими (гипс) или гидравлическими.

Такое объяснение делает, с одной стороны, ясным, почему рентгенограмма остается без изменений, так как основные процессы протекают в области коллоидных размеров фаз. С другой стороны, понятно, что число ОН-ионов, входящих в решетку, меньше необходимого для связи с каждым ионом магния, так как ионы ОН расщепляют кристаллическую решетку на агрегаты с порядком величин в 100 раз больше размеров ячейки ( $10^{-5}$  и  $10^{-7}$  см).

Автор выражает искреннюю признательность Л. Долаберидзе за помощь в проведении экспериментов.

Поступило  
21 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Ф. Журавлев, Химия вяжущих веществ, 1951, стр. 180—194. <sup>2</sup> О. П. Мчедлов-Петросян, Тр. IV совещ. экспер. минер. и петрогр., 1, изд. АН СССР, М., 1951, стр. 177—185. <sup>3</sup> О. П. Мчедлов-Петросян, ДАН, 78, № 3, 557 (1952). <sup>4</sup> И. И. Гинзбург, Сборн. Сырьевые ресурсы тонкокерамической промышленности СССР и пути их использования, изд. АН СССР, 1948, стр. 149. <sup>5</sup> E. Brandenberger, Schweiz. Arch. Wiss. Techn., 2, 52 (1936). <sup>6</sup> J. M. Stevels, Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass, Elsevier, Amsterdam, 1948, p. 51.

\* Мы обращаем внимание на факт схватывания и твердения отходов обогатительных фабрик, хвосты которых состоят в основном из минералов группы хлорита.