Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и А. Ф. ЧЕРКАСОВА

ГЕЛЕНИТ И ЕГО РОЛЬ В ТВЕРДЕНИИ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

По литературным данным ([1], [2]), геленит не гидратируется и, присутствуя в глиноземистом цементе в большом количестве, сильно снижает гидравлическую активность цемента. Однако практические данные показывают, что некоторые глиноземистые цементы, содержащие в своем составе значительное количество геленита (40—50%), все же обладают высокой прочностью. Это дает основание предполагать, что в твердении глиноземистого цемента известную роль играет также и кристаллическое состояние геленита.

Мы изучили влияние режима охлаждения и структуры геленита на его гидравлическую активность. Для исследования геленит синтезировался нами путем расплавления в криптоловой печи смеси из химически чистых окислов кальция, алюминия и кремния. Применяя различные режимы охлаждения расплава, мы получили образцы кристаллического геленита, стекло состава геленита * и промежуточные фазы, содержащие в своем составе кристаллический геленит и стекло.

Химическая и оптическая характеристики полученных проб геленита приведены в табл. 1.

Таблица 1

Пробы	Химический состав в %			Показатели светопреломления		
				кристаллов		стекла
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	N_p	N_g	N
Кристаллический геленит	22,64	37,16	39,68	1,658±0,002	1,668±0,002	—
Геленитовое стекло	22,12	37,28	41,0	—	—	1,641±±0,002
Теоретический состав геленита	22,0	37,2	40,8	1,658	1,667—1,669	1,638

Исследование гидравлической активности и процессов гидратации различных форм геленита производилось: 1) путем определения предела прочности при изгибе образцов, твердеющих в течение 6 мес.; 2) путем наблюдения за процессами гидратации в микропрепаратах; 3) путем изучения кинетики изменения состава жидкой фазы над гидратирующимся минералом.

Исследование гидравлической активности различных форм геленита проводилось в образцах-призмах, размером 1 × 1 × 3 см, в растворах пластичной консистенции состава 1 : 3 с мелкой фракцией песка (фрак-

* В дальнейшем стекло состава геленита мы именуем «геленитовое стекло».

ция между ситами №№ 0210 и 0385). Водо-цементное отношение составляло 0,5. Образцы после изготовления первые сутки хранились в формах во влажном пространстве, лишенном CO_2. Через сутки образцы расформовывались и погружались в воду. Испытания проводились в сроки: 1, 3, 7, 28 суток, 3 и 6 мес.

Результаты определения предела прочности при изгибе различных форм геленита приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Состав цемента	Предел прочности при изгибе в растворах пластичной консистенции, состава 1 : 3, в кг/см²					
	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 мес.	6 мес.
Кристаллический геленит	0	0	0	0	0	0
Геленитовое стекло	0	0	0	0	0	0
То же 93,2% + CaO 6,8%	18,9	21,0	21,9	26,0	—	—
„ „ 93% + CaO 7%	0	14,4	20,1	40,2	46,0	51,1
„ „ 90% + CaO 10%	15,9	18,9	20,4	24,6	24,6	—
„ „ 50% + $CaO \cdot Al_2O_3$ 50%	30,9	33,6	31,4	34,5	—	—
Мелкокристаллический геленит 50% + геленитовое стекло 50% + CaO 5% . . .	15,0	—	18,6	21,6	—	—
Раскристаллизованное стекло 95% + CaO 5%	0	12,9	15,7	19,8	—	—

Данные табл. 2 показывают, что для гидравлического твердения геленита необходимо наличие в растворе гидрата окиси кальция.

Наблюдения над микропрепаратами в течение 28 суток показали, что геленитовое стекло при взаимодействии с водой уже через сутки покрывается слабо преломляющей тонкозернистой массой, а к 28-суточному сроку гидратации среди тонкозернистой массы наблюдаются отдельные гексагональные пластинки. Затворение препаратов геленитового стекла насыщенными известковым и известково-гипсовым растворами, подобно бесклинкерному сульфатно-шлаковому цементу ([3]), ускоряет процесс гидратации. Новообразования в виде тонкозернистой массы начинают появляться уже через 2—3 часа с момента затворения, а через сутки наблюдается значительное количество игольчатых кристаллов с показателем светопреломления, близким к 1,500. К 28 суткам игольчатые кристаллы покрывают почти все поле препарата (см. рис. 1 и 2).

Таблица 3

Геленит	Добавка	Химич. состав новообразований (в %)				
		п. п. п.	SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_3
Геленитовое стекло	Насыщ. раствор $Ca(OH)_2$	35,21	13,96	24,26	26,52	—
То же	Насыщ. известково-гипсовый раствор	34,02	13,88	24,40	27,21	1,48
Кристаллич. геленит	Насыщ. раствор $Ca(OH)_2$	11,96	16,84	26,17	38,0	—
То же	Насыщ. известково-гипсовый раствор	32,94	11,41	18,70	29,91	—

При затворении кристаллического геленита даже через 28 дней препарат подвергся лишь незначительной гидратации и покрылся слабо преломляющей тонкозернистой массой.

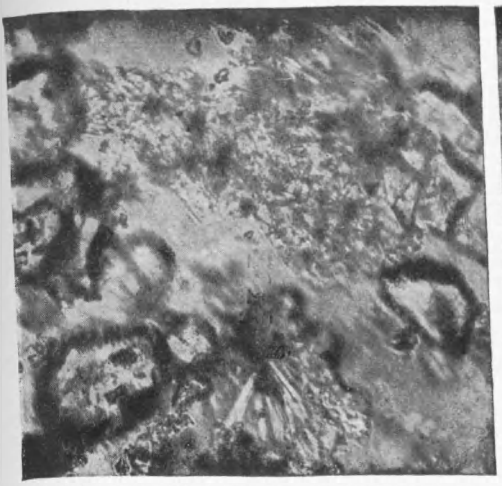


Рис. 1

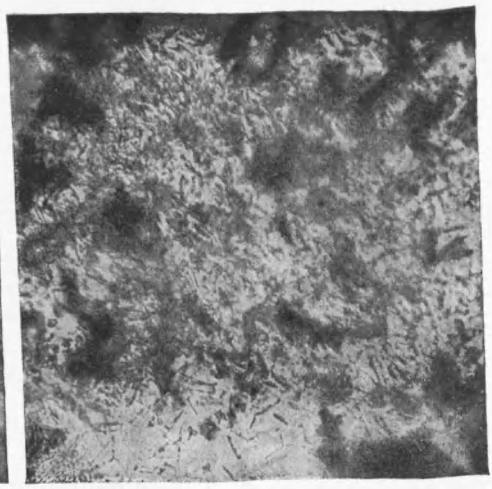


Рис. 2

Рис. 1. Геленитовое стекло + насыщенный известковый раствор. Возраст 7 дней. Проходящий свет, × 370

Рис. 2. Геленитовое стекло + насыщенный известково-гипсовый раствор. Возраст 7 дней. Проходящий свет, × 370

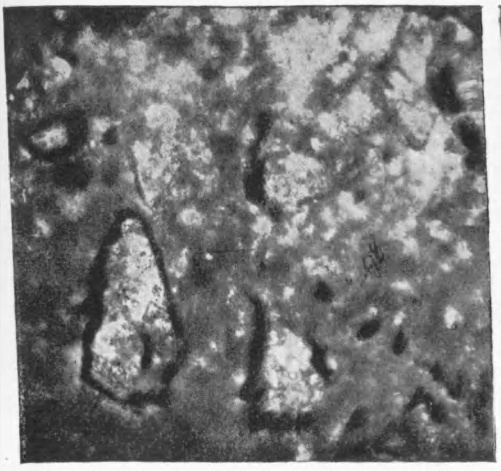


Рис. 3

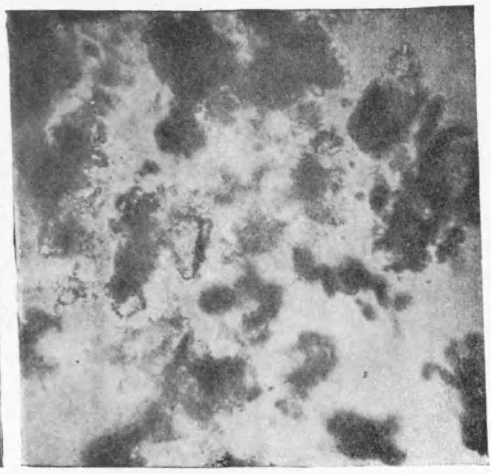


Рис. 4

Рис. 3. Кристаллический гелепит + насыщенный известковый раствор. Возраст 28 дней. Проходящий свет, × 370

Рис. 4. Кристаллический геленит + насыщенный известково-гипсовый раствор. Возраст 28 дней. Проходящий свет, × 370

Затворение кристаллического геленита насыщенными известковым и известково-гипсовым растворами ускорило процесс гидратации, и к 28-суточному сроку появилось значительное количество тонкозернистой массы (см. рис. 3 и 4), среди которой наблюдаются отдельные скопления игольчатых кристаллов.

Химический анализ новообразований, отделенных центрифугированием различных проб геленита в насыщенных известковом и известково-гипсовом растворах, приведен в табл. 3. Гидратация образцов геленита производилась взбалтыванием порошка геленита в указанных выше насыщенных растворах.

Таблица 4

Мол. отношения					Равновесная концентрация в жидкой фазе				
					г/л		мэкв/л		
H_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_3	CaO	Al_2O_3	CaO	Al_2O_3	$\frac{CaO}{Al_2O_3}$
8,5	1	1,04	2,0	—	0,26	0,22	9,2	6,4	1,4
8,2	1	1,04	2,1	0,1	0,26	0,33	9,2	9,6	0,96
2,5	1,1	1	2,6	—	0,68	0,31	24,4	9,2	2,7
10,2	1,1	1	2,9	—	0,26	0,26	9,2	7,6	1,2

Пересчет химического состава новообразований на молекулярный состав дает соотношения химических соединений, приведенных в табл. 4.

Исследования по определению химического состава новообразований показывают, что геленит в присутствии гидрата окиси кальция гидратируется. Продуктами гидратации геленита являются гидросиликаты и гидроалюминаты кальция и гидрат окиси алюминия, а при наличии в растворе ионов SO_4 образуется также и гидросульфоалюминат кальция.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований установлена возможность активизации гидравлически инертной части глиноземистого цемента — геленита — путем изменения его кристаллической структуры и создания соответствующих условий гидратации.

Поступило
31 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Ф. Чебуков, Глиноземистый цемент, 1938. [2] Н. А. Торопов, В. В. Серов, ЖПХ, 17, 3 (1944). [3] П. П. Будников, И. Л. Значко-Яворский, Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы, М., 1953; П. П. Будников, ДАН, 1, № 5, 255 (1934).