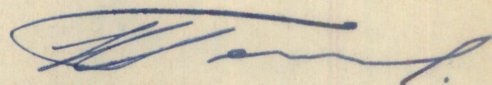


ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет Математики и Естествознания.

Применение электронного микроскопа в исследовании
компонентов известково-песчаных смесей и автоклав-
ных изделий из них.

Дипломная работа.



Исполнитель Х. Тоомель

Студент У курса

отдела Физики.

Тарту 1959 .

СОДЕРЖАНИЕ .

	Введение	стр. 1.
1.	Изучение тонких частиц песка	" 2.
2.	Электронномикроскопические наблюдения известы	" 7.
3.	Монолиты	" 10.
4.	Фото	" 14.
5.	Литература	" 17.
6.	Обзор на эстонском языке	" 18.

В В Е Д Е Н И Е .

Вязущее, образующееся при автоклавной обработке извести и песка, имеет слишком тонкую для исследований оптическим микроскопом структуру. Соответствующие исследования производились нами при помощи электронного микроскопа. Наблюдения производились на просвечивающем электронном микроскопе с магнитными линзами ЭМ-3. Большинство фото изготовлены при 5750 x или 8200 x электроннооптическом увеличении, при напряжении микроскопа 40 кв.

Представляемые результаты получены при наблюдении сухих препаратов порошкообразных или размельченных в порошок материалов, а также суспензий в различных жидкостях, изготовленных при различных способах препарирования.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА В ИССЛЕДОВАНИИ КОМПОНЕНТОВ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ И АВТОКЛАВНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ИЗ НИХ.

Вязущее, образующееся при автоклавной обработке извести и песка, имеет слишком тонкую для исследований оптическим микроскопом структуру. Соответствующие исследования производились нами при помощи электронного микроскопа. Наблюдения производились на просвечивающем электронном микроскопе с магнитными линзами ЭМ-3. Большинство фото изготовлены при 5750 x или 8200 x электронооптическом увеличении, при напряжении микроскопа 40 кв.

Представляемые результаты получены при наблюдении сухих препаратов порошкообразных или размельченных в порошок материалов, а также суспензий в различных жидкостях, изготовленных при различных способах препарирования.

1. Изучение тонких частиц песка.

Главным компонентом, дающим прочность автоклавного монолита, считается кварцевый песок.

Частицы размельченного кварца, как и ранее показано /1/, имеют в основном неправильную форму /фото 1 а/. У отдельных частиц мы повидимому имеем дело с расщеплением вдоль кристаллических поверхностей. Распределение частиц по величине непрерывно до $0,1 \mu$. Более мелких частиц почти не имеется. Такой же величины и выступающие зазубрины. Это позволяет предполагать, что здесь мы имеем дело с элементарными блоками мозаичной структуры реальных кристаллов кварца.

На некоторых силуэтных картинах имеются выступы, которые, судя по расположению и форме, можно считать маленькими частицами, прилипшими к крупным зернам.

Электронномикроскопическая картина тонких частиц технического песка карьера завода "Кварц", содержание в котором составляет 95-96% и содержание кварца 89%, /2/-существенно не отличается от картины горного хрусталя /фото 1 б/.

Изучение оптическим микроскопом форм частиц песков, молотых в различных агрегатах / дезинтеграторе, шаровой мельнице и вибромельнице / не показало существенных особенностей, характеризующих агрегат. /3 /.

Седиментационный анализ песков, молотых в различных агрегатах, показал, что песок, молотый в дезинтеграторе,

содержит в 6 раз меньше частиц величиной $< 2 \mu$. То же самое явственно видно на электронномикроскопических препаратах молотых песков, взятых с сосуда седиментации после равного времени оседания /фото 2а, б, в /.

Специальными измерениями на электронномикроскопических снимках, произведенными на 200-300 зернах песков, молотых в различных агрегатах, выяснены различия в распределении частиц по величине и в форме частичек тонкой фракции $< 5 \mu$. В песке, молотом в дезинтеграторе, тонких частиц $< 0,2 \mu$ содержится значительно меньше, /3 раза /.

У мелких частиц песка, молотого в шаровой мельнице, бросается в глаза значительное прилипание самых мелких частиц. При помоле в вибромельнице прилипание мелких частиц менее заметно. Отдельных самых мелких частиц здесь более всего.

Измерениями зафиксированы более продолговатая форма и больший относительный периметр /отношение квадрата периметра и площади поверхности силуэта/ зерен песка, молотого в дезинтеграторе. /Полученный результат тем явственнее, что у молотых в дезинтеграторе песков наблюдается меньшее прилипание мелких частичек, увеличивающее относительный периметр /.

Наиболее тонкая фракция молотого песка содержит значительное количество обусловленных механическим воздействием дефектов кристаллической решетки, что позволяет ожидать его большую растворимость в воде. Истинная растворимость SiO_2 в воде, как известно, составляе

01-0,2 г/л /5/. С возникновением больших концентраций коллоидный раствор образует соль SiO_2 .

Рядом соответствующих опытов были выяснены изменения, образующиеся в пробах молотого песка при выдерживании в воде.

Тонкий осадок, обусловленный содержащимся в истинном растворе кремнием, зафиксированный при изучении солей SiO_2 /6/, появляется при наблюдениях суспензий чистого песка примерно на 4-й день. В дальнейшем осадок уплотняется и приобретает гранулярную структуру. В то же время наблюдается уменьшение первичной агрегатности и количества прилипших частичек, сопровождающееся образованием большого числа мелких частичек 0,1-0,3 μ ранее имевшихся в небольшом количестве, и обнажением прямых граней на крупных зернах. Углы частичек становятся округленными. Появляются отдельные образования, длиной $\sim 2 \mu$, шириной $\sim 0,4 \mu$, с круглыми окончаниями, большей частью непрозрачные, некоторые полупрозрачные и даже имеющие внутреннюю структуру /фото За, б, в /. Такие образования имеются у всех суспензий песка, выдержанных несколько дней в дистиллированной воде, независимо от их предварительной обработки /4/. После взбалтывания проб количество их резко снижается, при чем полупрозрачный структурный осадок на препарате уплотняется.

В случае проб песка с железом, вошедшим в него в результате износа мелющих тел, структурный осадок образуется раньше и обладает большей тонкостью. У содержа-

щих железо проб частиц 0,1-0,3 μ меньше и при дальнейшем выдерживании их значение не увеличивается.

Было произведено несколько наблюдений над пробами песка, запаренными без извести, в целях изучения происходящих в песке изменений и образующихся новых форм в условиях автоклавных температур и давлений.

В ходе опытов испытывался технический песок, молотый в дезинтеграторе до удельной поверхности 3200 см²/г, из которого путем воздушной сепарации была выделена использованная при запаривании фракция < 3 μ .

В кварцевых колбах запаривалось по 1 г соответствующей фракции песка и 150 мл дистиллированной воды. Пробы запаривались в течение 4 часов при 10 ати давления. После запаривания пробы профильтровывались в горячем состоянии. Картина содержащегося в фильтрате т.н. растворимого кремнезема / фото 4 а/ аналогична структурному осадку на препаратах из выдержанных в воде суспензий песка. Сравнивая частицы, взятые из фильтровальных лепешек / фото 4 б/ еще незапаренными, следует отметить наличие у первых агрегатности и большое наличие кристалльных поверхностей, а также наличие полупрозрачного вещества между частицами и на их поверхностях.

В целях изучения влияния содержащегося в песке железа были произведены специальные опыты.

В случае проб, предварительно промытых соляной кислотой /свободных от железа/, большое количество мелких частиц представлено агрегатами, склеенными полупрозрачным веществом. У препаратов из проб, содержащих же-

лезо, содержание таких мелких частиц значительно меньше.

Происходящие в автоклаве изменения в общих чертах аналогичны изменениям, наблюдаемым при длительном выдерживании песка в воде.

Также аналогично и влияние находящегося в песке металла мелющих тел.

2. Электронномикроскопические наблюдения извести.

В качестве второго компонента известково-песчаной смеси рассматривалась известь.

Для предотвращения карбонатизации под действием содержащегося в воздухе CO_2 изготовление известковых проб и препаратов производилось в специальной изоляционной камере /7/.

Свежеобожженные негашеные извести рассматривались в изоляционной камере на сухих препаратах непосредственно после остывания обожженной пробы. Частицы примененной для обжига чистой CaCO_3 в большинстве идиоморфные, величиной $2-5 \mu$ /фото 5а/. При нагревании до 900°C частицы приобретают круглую форму. Образуются частицы меньшей величины, круглой формы, и их агрегаты /фото 5 б/.

При продолжительном нагревании и высоких температурах образовавшийся в начале агрегат уплотняется. Возникают частицы большей величины, образующие в конце концов ячеистый агрегат с круглыми формами /фото 5 в/.

Частицы извести, гашеной химически связываемым количеством воды, имеют неправильную форму /фото 6 а/. Имеются более крупные агрегаты. Величина частичек в агрегатах совпадает с величиной отдельно расположенных частичек и большей частью находится в пределах $1-3 \mu$. Наблюдается большое количество частиц $0,1 \mu$ и меньших, часто полупрозрачных. Грани частиц имеют зазубрины более или

менее правильной формы. На поверхности частиц имеются и игольчатые образования.

При наблюдении многих препаратов суспензий извести в воде были выяснены основные формы и их различия в зависимости от характера препарирования, плотности материала и скорости высыхания суспензии.

Дистиллированная вода, использованная для изготовления препаратов, в целях предотвращения возможных воздействий, хранилась до употребления в изоляционных камерах.

Препараты, изготовленные из суспензий извести в воде, имеют следующие формы: нитчатая сетка, корочка нитчатого или пористого строения, корочный агрегат и различные формы игольчатых кристаллов, присутствие которых в препаратах зависит от способа изготовления препарата / фото 7а, б, в, д/.

Препараты из кратковременно выдержанных проб, в общем, имеют более игольчатую форму.

При продолжительном выдерживании пробы, при нанесенных на подложную пленку меньших капель и при меньших скоростях высыхания препарат покрывается нитчатой сеткой и корочкой пористого или нитчатого строения. Имеются непрозрачные тонкие образования, связанные корочкой с нитями.

При более крупных каплях и больших скоростях высыхания препараты покрываются равномерным слоем корочкового агрегата. Имеются и типичные для извести игольчатые формы частиц.

Регим обжига извести и гашение не оказывают влия-

ния на картину суспензий в воде.

В пробах извести, выдержанных длительное время, происходит осаждение или полное растворение начальных частичек. Препараты из таких проб содержат значительно менее игольчатых кристаллов. Типичны здесь нитчатые формы и корочный агрегат.

При больших скоростях высыхания явно выраженные большие концентрации не позволяют образования устойчивой нитчатой сетки. На препарате имеются отдельные пучки рваных нитей и ясно очерченные круглые частицы. При нанесении на пленку более крупной капли образуются круглые частицы, которые в позднейшей стадии высыхания покрывают высыхающую каплю равномерным слоем и дают препарату корочный агрегат.

3. М о н о л и т ы .

Для наблюдений порошков монолитов применялись сухие препараты суспензий в ксилоле /8/.

Несколько наблюдений было произведено на монолитах из вибрированной производственной смеси Опытного завода. Размельченные частицы монолита почти без исключения тонко-зазубренные и с пористыми гранями / фото 8а/. Поры в большинстве продолговатые, с наибольшим размером 70 , но имеются поры и меньшей величины до 20 и даже меньше.

В целях выяснения некоторых климатических влияний были произведены соответствующие наблюдения запаренных монолитов.

Для выяснения изменений, происходящих при карбонизации монолитов на электронномикроскопической картине, куски монолита выдерживались 4 дня в атмосфере CO_2 . При этом мелкопористая структура монолита сохранялась. В некоторой мере увеличилось значение кристаллической формы / фото 8б/.

При выдерживании измельченного монолита в воде происходит развитие компактных кристаллов в суспензиях. Начальная мелкопористая форма сохраняется при этом также при длительном выдерживании в воде.

При искусственной карбонизации в воде продуванием CO_2 в суспензии порошка монолита быстро образуются крупные /до 5 / кристаллы, характеризующие карбонат каль-

ция. Возникают также крупные частицы с круглой поверхностью. Присущая свежему монолиту мелкопористая форма отчасти сохраняется и при достаточно продолжительной карбонизации.

Частицы порошка монолита, выдержанные в воде в помещении лаборатории в течение 8,5 месяцев, более гладки и имеют меньшую пористость, чем при выдерживании сухих монолитов. Имеются также кристаллы величиной до 1μ . У сухого препарата порошка монолита, $7\frac{1}{4}$ раза повторно насыщенного водой и высушенного в термостате, наблюдалось уменьшение зазубренности частиц мелкопористого вещества. Картина порошка монолита после 25 циклов насыщения водой и замораживания заметно не отличается от картины монолита, выдержанного столько же времени в воде.

В целях ориентировочного выяснения состава смеси и автоклавного режима на картину вяжущего запаренных известково-песчаных монолитов были произведены наблюдения размельченного монолита в суспензии ксилола, варьируя дисперсностью /удельной поверхностью песка в смеси/ 500-1700 $\text{см}^2/\text{г}$ / и активностью смесей. У всех монолитов в качестве основной формы наблюдается мелкопористый материал, заполняющий промежутки между компактными частицами. Размеры частиц и пор, а также характер их соединений, имеют различия, в некоторой мере зависящие и от автоклавного режима. Эти различия главным образом количественные.

Наблюдения показали, что при меньших сроках запаривания препараты имеют в основном более крупные зерна /фото 9а/. Размеры пор и зазубренность зерен большая.

Длительные режимы запаривания характеризуются частицами меньшей величины, которые находятся на препаратах большей частью соединенными с мелкопористыми промежуточными участками.

При запаренных монолитах различных объемных весов вязущее монолита меньшего объемного веса имеет в общем более крупные поры.

Температура запаривания оказывает в общем такое же влияние, как и время.

В целях изучения форм, образующихся в воде из чистых начальных компонентов извести и песка, совместно запаренных в герметическом напоростойком капсуле, были запарены измельченные в агатовой ступке частицы горного хрусталя величиной $\sim 3\mu$, и известь, обожженная из чистого CaCO_3 /8/. Кварц и известь брались в молекулярном соотношении 1:1 и соотношении сухого вещества и воды 1:20.

Проба запаривалась при температуре 183°C . Через каждые 6 часов запаривания капсуль открывался и из него брались препараты для наблюдений на электронном микроскопе. Препараты высушивались параллельно в изоляционной камере, свободной от CO_2 , и эксикаторе, в комнатном воздухе. После первых двух запариваний препараты, изготовленные в эксикаторе, показали типичную картину карбонизированной извести /кристаллы карбоната кальция/.

Препараты, высушенные в свободной от CO_2 атмосфере, имели после первых запариваний компактные частицы, местами с кристаллической поверхностью, тонкие нитчатые и широкие полупрозрачные кристаллы / фото 10, а, б/.

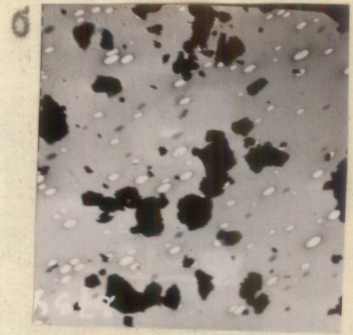
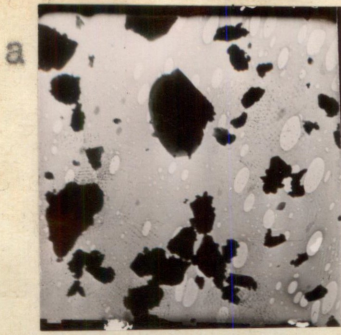
Начиная с третьего запаривания пробы, изготовленные в эксикаторе, становятся подобны изготовленным в изоляционной камере. При последующих запариваниях образовавшиеся вначале широкие полупрозрачные кристаллы заменяются более тонкими нитчатыми /фото 10 в/. При шестом запаривании густота запаренной суспензии значительно увеличилась. После восьмого запаривания проба превратилась в густую студенистую массу. На снимках студенистого вещества видны частые скопления нитчатых кристаллов, картина которых похожа на картину мелкопористого вяжущего монолита.

Представленное составляет первую часть произведенных нами электронномикроскопических исследований известково-песчаных монолитов.

На произведенные наблюдения известково-песчаного вяжущего следует смотреть как на предварительные.

Замеченные различия в строении вяжущего в зависимости от автоклавного режима, а также дальнейших условий выдерживания монолитов позволяют предполагать, что картину /структуру/ вяжущего можно связать с его техническими показателями. Во-вторых необходимо связать электронномикроскопическую картину как запаренных известково-песчаных суспензий, так и монолитов с данными химического, термического, рентгено- и электронографического анализов тех же материалов.

Фото 1 / 5750 х /



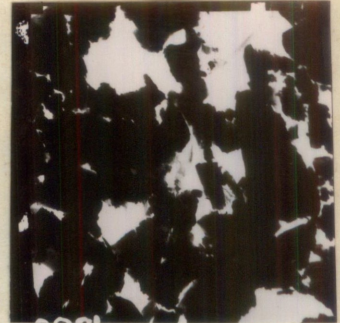
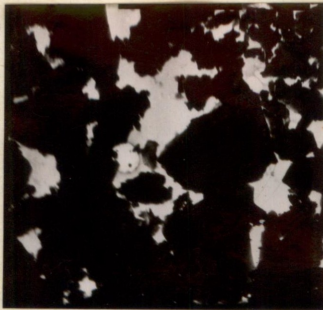
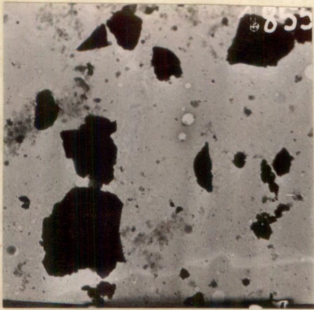
- а/ Мелкие частицы горного кристалла
б/ Мелкие частицы молотого песка

Фото 2 / 5750 х /

а

б

в



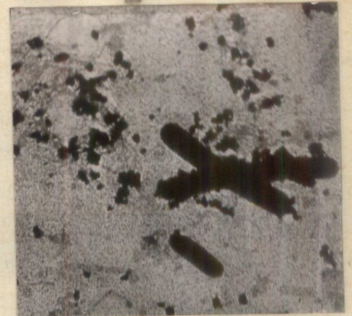
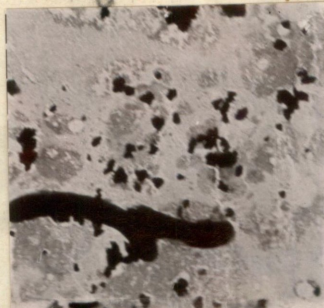
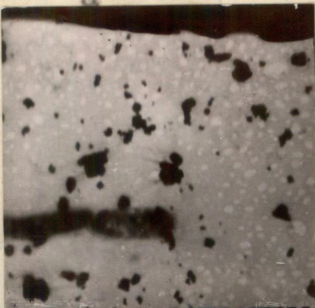
- а/ Частицы песка, измельченные в дезинтеграторе
б/ " " " " в шаровой мельнице
в/ " " " " в вибромельнице.

Фото 3 / 5750 х /

а

б

в

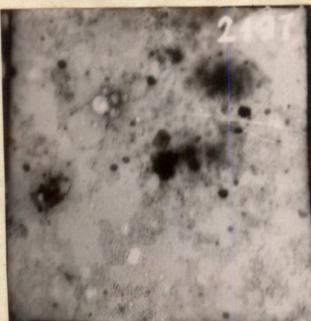


- Суспензии горного кристалла в воде:
а/ через 4 дня, б - через 15 дней, в - через 30 дней.

Фото 4 / 5750 х /

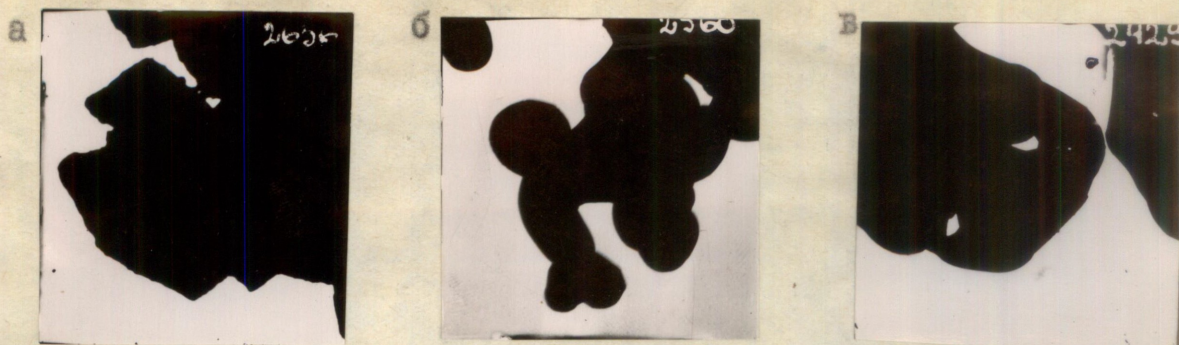
а

б



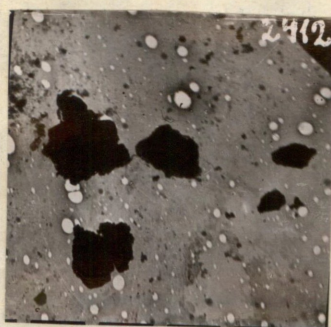
- а. фильтрат песка после запаривания.
б. частицы песка после запаривания.

Фото 5 /5750 х /



а - карбонат кальция перед обжигом
 б - выдерживание при температуре 900°C 2 часа
 в/- " " " 1100°C 3 "

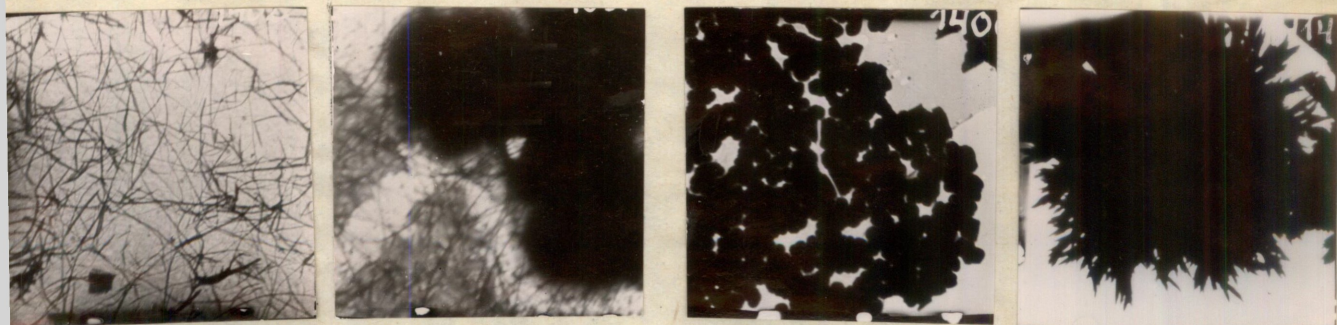
Фото 6 /5750 х /



Частицы извести, гашеные с оптимальным количеством воды.

Фото 7 /5750 х /

а б в г



Различные формы суспензий извести в воде:

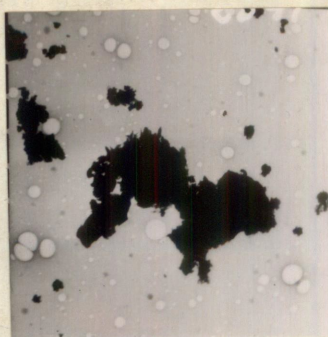
а - нитчатая сетка; б - корочка нитчатого строения;
 в - корочный агрегат; г - игольчатые кристаллы.

Ф о т о 8 /8200 х /

а



б

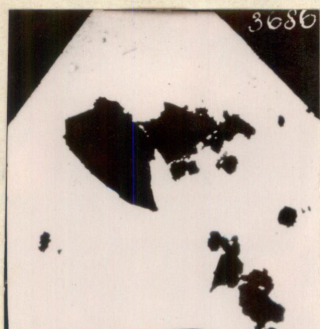


а - сухой препарат из частиц монолита непосредственно после запаривания.

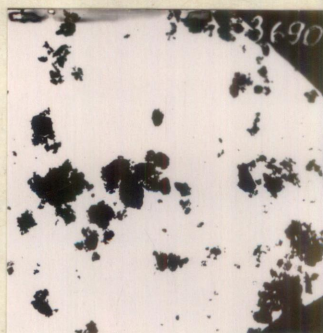
б - частицы карбонатизированного монолита.

Ф о т о 9 /2000 х /

а



б



Частицы вяжущей части монолита, запаренные при 183⁰С

а - 2 часа; б - 8 часов.

Ф о т о 10 /5750 х /

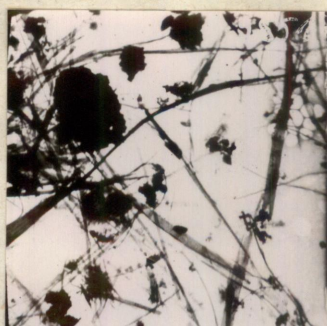
а



б



в



г



Запаренные суспензии кварца и извести:

а - через 6 часов; б - через 3 x 6 часов;

в - через 6 x 6 часов; г - через 8 x 6 часов.

Л И Т Е Р А Т У Р А .

1. H.S. Robertson, R. Meldau "Die Bruchflächen feingemahlener Mineralpulver.
Tonindustrie-Zeitung 1952. 23/24 S.365.
2. И.Хинт, Х.Тоомель "Продолжение выяснения вопросов градулометрии." Институт СИСМ АН ЭССР.
Научно-технический отчет. Таллин 1956 г.
3. И.Хинт, Х.Тоомель "Изучение формы зерен молотых песков".
Институт СИСМ АН ЭССР.
Научно-технический отчет. Таллин 1956 г.
4. И.Хинт, Х.Тоомель "Электронномикроскопическое исследование молотого песка".
Институт СИСМ АН ЭССР.
Научно-технический отчет. Таллин 1956 г.
5. K.Mosebach "Die hydrothermale Löslichkeit des Quarzes als heterogenes Gasgleichgewicht.
Neues J.b.Mineral.Abh.87 N.3 S.351 1955.
6. З.Я.Берестнева, Т.А.Карецкая, В.А.Каргин.
"Электронномикроскопическое исследование солей. Коллоидный журнал 6. с.369 1949 г.
7. J.Hint, H.Toomel "Lubja elektromikreskoopiline uurimine". ENSV TA E ja EM Instituut.
Teaduslik-tehniline aruanne.Tallinn 1956.
8. Х.Тоомель, Д.Соффи, А.Килксон "Электронномикроскопические исследования вяжущей части силикальцита".
Институт СИСМ АН ЭССР.
Научно-технический отчет. Таллин 1957 г.