

О. И. ЛУКЬЯНОВА, В. П. ВАРЛАМОВ, академик П. А. РЕБИНДЕР

**ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ КОНТАКТНЫХ ФАЗ
В ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУРАХ НЕКОТОРЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ
И ГИДРОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ**

Образование новых фаз и кристаллизационных (конденсационных) контактов между их частицами при участии пересыщенных растворов лежит в основе формирования соответствующих дисперсных структур и управляется соотношением между величинами пересыщений и положением границ лабильности пересыщенных растворов по отношению к образующимся фазам. Относительные и абсолютные пересыщения как фактор структурообразования неоднократно рассматривались при исследовании дисперсных структур на базе кристаллических и аморфных веществ (1-5). Вопрос о природе границы лабильности в применении к этим процессам менее изучен. Для его рассмотрения может быть полезен принцип соответствия структур растворов и выделяющихся фаз, как показано на примере серноокислых солей (6). Учитывая далее, что работа образования зародышей между двумя соприкасающимися поверхностями может оказаться значительно ниже работы образования объемных и поверхностных зародышей новых фаз (7), можно допустить существование нескольких уровней границы лабильности.

На схеме (рис. 1) показаны три уровня (сплошные линии), соответствующие: верхний — границе лабильности объемных зародышей, средний — границе лабильности поверхностных зародышей, образующихся в дисперсиях; нижний уровень соответствует образованию контактных зародышей, т. е. зародышей между соприкасающимися частицами дисперсии. Пунктиром показана величина пересыщения, создаваемого исходными метастабильными фазами в условиях данной дисперсии. Двум типам твердения вяжущих по классификации, принятой в кристаллизационной теории твердения, соответствуют крайние положения на схеме (рис. 1а, г). Преимущественное образование поверхностных зародышей (по сравнению с объемными) должно наблюдаться, когда пересыщения ниже границы спонтанного образования объемных зародышей, но выше границы лабильности для поверхностных. С этих позиций удобно рассматривать экранирующие гидратные пленки на поверхности частиц исходного вяжущего (рис. 1б).

Для оценки условий образования контактных зародышей наиболее интересен случай в (рис. 1). Если пересыщения в водной фазе дисперсии выше границы лабильности контактных зародышей, но ниже соответствующих уровней для объемных и поверхностных, последние будут возникать со скоростями, на порядок ниже скорости образования первых. Таким образом создаются оптимальные условия для образования высокопрочных дисперсных структур при данном содержании структурообразующего вещества.

С этих позиций можно оценить влияние на структурообразование в суспензиях вяжущих веществ таких физико-химических факторов, как дис-

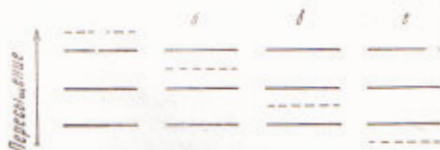


Рис. 1. Схема соотношения между уровнями границы лабильности пересыщенных растворов по отношению к кристаллизующемуся веществу и пересыщением, обеспечиваемым исходными компонентами вяжущего (пунктир)

перность и концентрация исходного вяжущего, температура, введение поверхностноактивных добавок и др. Очевидно, что прочность R через число мест возможных контактов пропорциональна дисперсности исходных твердых фаз. Этой же величине пропорционально количество новообразований Q на начальных стадиях взаимодействия. Отсюда возможна независимость

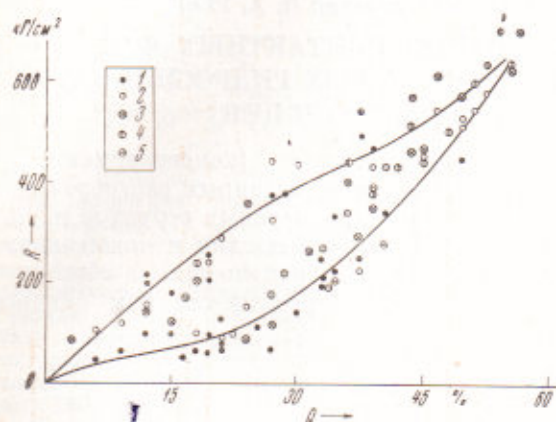


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие известково-кварцевых образцов от содержания структурообразующего вещества после гидротермальной обработки при 175° . Дисперсность (S_1 , $\text{см}^2/\text{г}$): 1 — 1000, 2 — 2000, 3 — 4000, 4 — 6000, 5 — 9000

плотности дисперсной структуры ведет к росту числа возможных мест контакта и в случае ϵ увеличивает долю контактной фазы. Под контактной фазой мы понимаем не только контактные зародыши, но и продукт их роста. При этом очевидно, что приведенная схема может быть дополнена границами лабильности для роста поверхностных (объемных) и контактных фаз, расположенных ниже границ их образования.

Проверка рассмотренной схемы осуществлялась нами на дисперсных структурах гидросиликатов кальция, образующихся при взаимодействии кварца с гидратом окиси кальция в гидротермальных условиях. Варьировалась дисперсность кварца (S_1 , от 1000 до 9000 $\text{см}^2/\text{г}$), как более сильно влияющая на кинетику образования гидросиликатов. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выбрано таким, чтобы обеспечить постоянство состава образующегося гидросиликата. Кроме того, для системы с таким содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (25% CaO) еще можно допустить образование структурного каркаса частицами кварца, что упрощает обработку экспериментальных данных. Гидротермальная обработка велась при 175° на том основании, что при этой температуре происходит изменение формы кинетической кривой накопления гидросиликата (a) от 1-го типа ко 2-му. Можно было ожидать, что при выбранной промежуточной температуре осуществляется случай ϵ . Содержание гидросиликата определялось рентгеновским фазовым анализом в трех вариантах: прямое определение интенсивности аналитических линий кварца (3,34 или 4,24 \AA) и портландита (2,63 или 4,92 \AA); то же с контролем по химическому анализу гидросиликатов, во избежание ошибок за счет примеси аморфизованного кварца; определение интенсивности линии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с расчетом по ранее найденной зависимости Q от содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a). Методы давали сходные результаты.

На рис. 2 показана зависимость прочности на одноосное сжатие R от Q для образцов (кубиков $2 \times 2 \times 2$ см, приготовленных с применением вибрирования) с разными S_1 и продолжительностью гидротермальной обработки. Характерно, что для средних Q зависимость $R = f(Q)$ неоднозначна. Для образцов с кварцем невысокой дисперсности (1000—4000 $\text{см}^2/\text{г}$ по воздухопроницаемости) существует как бы верхний уровень прочности, где высокие R соответствуют малым Q . При высокой дисперсности наблюдается только нижний уровень, т. е. довольно высоким Q отвечают низкие R . Первый случай описывает преимущественное образование контактных зароды-

прочности $R = f(Q)$ от дисперсности исходных фаз. Но в случае ϵ прочность при данном Q должна быть больше, чем в случаях a , b и z , так как образующийся гидрат в первом случае практически весь может непосредственно участвовать в синтезе прочности. Увеличение концентрации твердой фазы, или, что аналогично, плотности дисперсной структуры ведет к росту числа возможных мест контакта и в случае ϵ увеличивает долю контактной фазы. Под контактной фазой мы понимаем не только контактные зародыши, но и продукт их роста. При этом очевидно, что приведенная схема может быть дополнена гра-

шей, второй — поверхностных, переход к которым обеспечивается ростом пересыщений в водной фазе с увеличением S_1 и степени аморфизации кварца. Для $S_1 = 1000 \text{ см}^2/\text{г}$ реализуются оба уровня, что может быть вызвано близостью пересыщений к уровню лабильности образования контактных зародышей. По мере накопления гидросиликата пересыщения в водной фазе падают при всех S_1 , поэтому зависимость $R = f(Q)$ при больших Q усредняется.

Интересно было выявить, становятся ли пересыщения при каких-либо Q столь низкими, что контактные зародыши перестают возникать. Поэтому изучено влияние степени связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на способность системы к образованию вторичной дисперсной структуры после механического разрушения. Известно, что по мере расходования вяжущих 1-го типа способность к образованию кристаллизационных контактов монотонно убывает вследствие уменьшения пересыщений (^{1, 2}). В данном случае эта способность сохраняется вплоть до полного связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При этом обнаруживается следующая особенность. Как видно из рис. 3, зависимость R от Q для вторичных структур имеет немонотонный характер, а соответствующие кривые лежат выше усредненной первичной кривой $R = f(Q)$ в широком интервале содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В рамках рассмотренной схемы это означает, что на некоторой стадии взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 создаются условия для преимущественного образования контактной фазы (вторичной, после разрушения исходной структуры).

Как выше отмечено, увеличение плотности структур должно способствовать увеличению доли контактной фазы в общем содержании гидросиликата. Ранее предлагались линейная и степенная зависимости между R и плотностью дисперсной структуры d (^{8, 40}) для полидисперсных систем. По нашим данным, зависимость $R = f(d)$ неодинакова для разных S_1 , но в большинстве случаев R растет быстрее, чем d и d^2 , что видно из табл. 1. Эта зависимость в общем случае отлична также от функции $\chi = f(d)$, вычисленной в первом приближении без учета полидисперсности, согласно (^{11, 42}). Здесь χ — число коагуляционных контактов на единицу площади сечения образца. При высоких S_1 выявляются оптимумы плотности для $d = 1,7 \text{ г}/\text{см}^2$. Оптимальное уплотнение на 10–20% выше естественного уплотнения частиц твердой фазы под действием их веса («нормальная густота»). Последнее для разных S_1 можно рассматривать как уплотнение до равной прочности коагуляционных структур, что использовано в опытах, приведенных на рис. 2 и 3.

Поверхностноактивные добавки гидрофильного типа могут сильно влиять на положение границ лабильности и для вяжущих 2-го типа. Это означает возможность не только замедления, но и ускорения твердения. По мере повышения границ лабильности с увеличением дозировки п.а.в. пересыщение, создаваемое вяжущим, оказывается сначала ниже границы для объемных, а затем и поверхностных зародышей. Поэтому при малых дозировках п.а.в. усиливается образование экранирующих пленок, тормо-

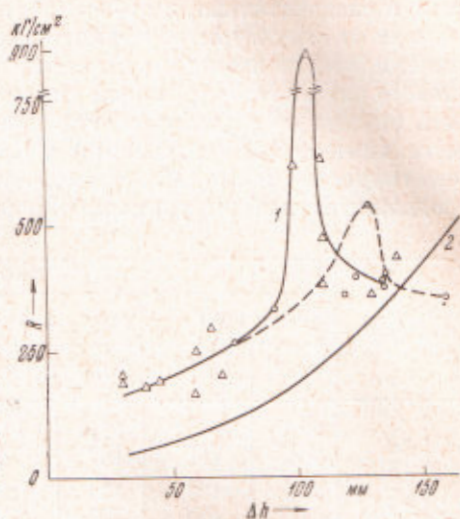


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие известково-кварцевых образцов после вторичной гидротермальной обработки от количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, связанной в процессе твердения. Дисперсность ($S_1, \text{ см}^2/\text{г}$): 1 — 4000, 2 — та же зависимость после первичной обработки (нижний уровень), пунктир — 1000. Δh — изменение интенсивности аналитической линии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процессе реакции

зующих гидратацию и структурообразование, а более высокие дозировки, напротив, предотвращают их образование и способствуют образованию прочных дисперсных структур (13).

Соотношение границ лабильности и пересыщений, создаваемых вяжущим, а следовательно, и отнесение вяжущего к тому или другому типу, зависит от структуры образующихся растворов и новых фаз в не меньшей степени, чем от величины пересыщений. Так, отнесение трех- и монокальциевого алюминатов к разным типам твердения более строго можно выполнить именно по первому из этих признаков, если допустить участие процесса химической конденсации в формировании структуры монокальциевого гидроалюмината. Малая скорость конденсации может обуславливать продолжительный индукционный период его кристаллизации.

Таблица 1

$d_{cp}, r/cm^2$	Дисперсность $S_i, cm^2/g$							
	1000		2000		4000		6000	
	R/d	R/d^2	R/d	R/d^2	R/d	R/d^2	R/d	R/d^2
1,40	60,5	42,2	97,3	68	84	59	258	181
	268	191	137	98	175	125	460	330
1,69	228	127	336	197	355	206	436	264
	287	170	—	—	380	225	533	316
1,95	406	206	506	258	460	244	264	146
	475	244	490	252	530	272	430	221
$\chi \cdot 10^{-8}$ при $d = 1,4$	0,19		0,75		3,0		6,7	
$R/\chi 10^3$ при $d = 1,4$	0,46		0,19		0,040		0,055	
	1,38		0,26		0,082		0,091	

Примечание. Над чертой значения R/d и R/d^2 , полученные после 1 часа изотермической выдержки (при 175°), под чертой — выдержка 24 часа.

Образование гидросиликатов кальция в гидротермальных условиях идет без истинного индукционного периода, а при высоких T^0 — с максимальной начальной скоростью (9), что маловероятно при участии в этом процессе химической конденсации. Поэтому следует полагать первоначальное образование гидросиликатов (в данном исследовании — тоберморитоподобных) в низкоконденсированной или некоонденсированной форме, что согласуется с другими данными (8, 9, 15). Основную роль конденсация играет при последующих превращениях гидросиликатов (14). Благодаря этому в течение всего процесса взаимодействия $Ca(OH)_2$ с кварцем поддерживаются пересыщения, достаточные для образования и роста частиц контактной фазы гидросиликатов кальция.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности, М., 1966. 2 Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Строительные матер., 21, 1 (1961). 3 Т. И. Розенберг, И. М. Рубинина, В. Б. Ратинов, ДАН, 142, № 5, 919 (1957). 4 В. Б. Ратинов, О. М. Тодес, ДАН, 132, № 2, 402 (1960). 5 Чжоу Пин-и, О. И. Лукьянова, Е. Е. Сегалова, ДАН, 141, № 1, 166 (1961). 6 О. И. Лукьянова, И. Ю. Уварова, ДАН, 176, № 1, 128 (1967). 7 О. И. Лукьянова, П. А. Ребиндер, Г. М. Белоусова, ДАН, 130, № 4, 816 (1960). 8 А. Ф. Полак, Твердение мономинеральных вяжущих веществ, М., 1966. 9 Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович, Твердение вяжущих при повышенных температурах, М., 1965. 10 Л. Н. Рашкович, Н. К. Судина, В. П. Варламов, ДАН, 156, № 3, 685 (1964). 11 W. H. Taylor, D. R. Mogerhead, Mag. Concr., Res., 8, 24 (1956). 12 П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, Л. Я. Марголис, ДАН, 154, № 3, 695 (1964). 13 Е. Д. Щукин, Кинетика и катализ, № 6, 641 (1965). 14 З. А. Абуева, О. И. Лукьянова, Колл. журн., № 3 (1969); З. А. Абуева, О. И. Лукьянова, Т. К. Брудкус, там же, № 5 (1969). 15 В. П. Варламов, О. И. Лукьянова, П. А. Ребиндер, ДАН, 190, № 3 (1970).