

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

**ОБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА  
ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ  
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Недавно разработано несколько способов оценки степени конденсации  $\text{SiO}_2$  в силикатах по кинетике растворения их и составу образующихся продуктов (<sup>1-3</sup>), что послужило основанием новой гипотезе о природе гидросиликатов  $\text{C-S-H}$  (<sup>4</sup>), выдвинутой Тэйлором (<sup>4</sup>). Нами из других данных (<sup>5</sup>) независимо выведено положение о фрагментарном строении тоберморитоподобных гидросиликатов как фазы переменного состава (<sup>6</sup>), которое рассмотрено в применении к их фазовым превращениям в гидротермальных условиях (<sup>7</sup>). В свете этих представлений можно по-новому рассматривать условия образования и свойства дисперсных структур на основе гидросиликатов кальция, используя также современные сведения о влиянии на процессы структурообразования в дисперсных системах фазовых переходов.

В процессе роста прочности образцов известково-кварцевых смесей при гидротермальной обработке обычно выделяют три стадии, из которых первая связана с образованием высокоосновного гидросиликата из группы  $\text{C-S-H}$  (I) или  $\alpha$ -гидрата  $\text{C}_2\text{S}$  при взаимодействии кремнезема с кальциевой составляющей (<sup>8-10</sup>). Второй этап роста прочности принято объяснять накоплением дополнительного количества гидросиликата за счет дальнейшей реакции его формы с высоким  $\text{C/S}$  с кремнеземом после связывания  $\text{Ca(OH)}_2$ ; третий этап описывают как периодическое упрочнение и разупрочнение структуры в ходе фазовых превращений кристаллических гидросиликатов (<sup>11</sup>).

Определение количества и состава гидросиликата с помощью рентгеновского анализа показало, что в смесях  $\text{Ca(OH)}_2$  с кварцем дисперсностью от 0,1 до 0,6  $\text{м}^2/\text{г}$  при  $(\text{C/S})_{\text{вех}} \leq 0,4$  и температуре обработки 150—225° состав гидросиликата устанавливается постоянным задолго до полного связывания извести, причем  $\text{C/S}$  гидросиликата близко к единице. Таким образом, первая стадия взаимодействия не обязательно завершается образованием высокоосновного гидросиликата.

На второй стадии роста прочности мы не наблюдали дополнительного связывания  $\text{SiO}_2$ . Прирост прочности, составляющий в некоторых случаях на этом этапе 50—100% от ее первоначального значения, не вызван, следовательно, дальнейшим накоплением гидросиликата. Учитывая, что сначала  $\text{C-S-H}$  (I) образуется в низкоконденсированной форме, а конечным продуктом его превращений является высококонденсированный кеонотлит (или трускоттит), следует относить упрочнение на этой стадии за счет увеличения степени конденсации гидросиликата, еще не ведущей к фазовому превращению (внутрифазовый переход (<sup>5, 6</sup>)). Подтверждение структурообразующей способности  $\text{C-S-H}$  (I) в гидротермальных условиях получено на смесях с кварцем гидросиликатов, предварительно синтезированных с  $\text{C/S}$  от 0,7 до 1,5. Из смесей изготовлены вибрированные и прессованные образцы, обработка которых при различных температурах от 75—300° привела к одинаковой прочности (на сжатие) при условии отсутствия фазовых переходов, как видно из данных табл. 1. Для сравнения структурообразующих свойств гидросиликатов, синтезированных отдельно и полученных в процессе взаимодействия  $\text{Ca(OH)}_2$  с кварцем, приготовлены смеси  $\text{C-S-H}$  (I),  $\text{C/S} = 1$ , с  $\text{Ca(OH)}_2$  и кварцем при различном содержании гидросиликата и соблюдении постоянности

Таблица 1

Влияние добавок гидросиликата С—S—Н (I) на прочность структур в смесях с кварцем после гидротермальной обработки (прочность в кг/см<sup>2</sup>)

Состав смеси	Т-ра, °С	Прочность на сжатие прессованных образцов, приведенная к постоянной плотности для указанного срока выдержки			
		8 час.	1,5 сут.	1,5 сут. и длительная сушка	
Количество CSH (I) в смеси с SiO <sub>2</sub> и Ca(OH) <sub>2</sub> (при $d = 1,53$ г/см <sup>2</sup> ), %	0	175	392	750	
	9	175	575	910	
	18	175	450	920	
	27	175	500	1060	
	36	175	545	915	
	45	175	545	975	
25% CSH (I) $d_{cp} = 1,72$ г/см) с C/S			1 сут.	3 сут.	10 сут.
	0,8	77	—	—	510
	1,0	120	—	—	460
	0,8	120	420	540	480
	1,0	120	490	420	450
	0,8	175	620	420	190*
	1,0	175	590	460	190*
	0,8	300*	330	200	330
	0,8	300	290	270	200
	1,0				

\* В составе твердых фаз преобладают гирозит или трукоттит.

C/S смеси. Эти образцы, подвергнутые гидротермальной обработке при 175°, также обнаружили высокую одинаковую прочность, при условии приведения к одинаковой плотности структур (табл. 1). Гидросиликаты без кварцевого наполнителя тоже дают структуры твердения, но плотность их слишком низка для сопоставления со структурами известково-кварцевых смесей.

В пользу наличия вяжущих свойств у С—S—Н (I) говорит также способность восстанавливать полностью прочность дисперсной структуры после механического разрушения. На стадии взаимодействия Ca(OH)<sub>2</sub> с SiO<sub>2</sub> это отмечено нами ранее<sup>(12)</sup>, а в данном случае наблюдалось и после полного связывания извести. Повторное приготовление образцов из таких прореагировавших смесей и новая их обработка в автоклаве дает структуры высокой прочности. При этом прочность близка к прочности исходной структуры, если образовался С—S—Н (I), а также структурно родственные ему тоберморит или ксонотлит в тех случаях, когда превращения принимают характер фазовых переходов (табл. 2).

Содержание свободного кварца в смесях после связывания извести заметно не изменяется, как это видно, например, из рис. 1, и следовательно процесс твердения можно рассматривать как результат первоначально образовавшегося низкоконденсированного С—S—Н (I) и повторного его выделения в более конденсированной форме. Химические методы определения связанного SiO<sub>2</sub> дают часто более высокие значения C/S, чем рентгеновский анализ и более резкое его изменение в ходе реакции. Поэтому, очевидно, и установилось мнение, что C/S гидросиликата всегда сильно меняется при взаимодействии Ca(OH)<sub>2</sub> с кварцем и после его окончания.

На третьей стадии — стадии фазовых превращений — сохраняется свойство восстановления прочности дисперсной структуры после механического

го разрушения. При гидротермальном твердении известково-кварцевых смесей мы не наблюдали многократных спадов и подъемов прочности на этой стадии, исключая те, которые обусловлены невысокой воспроизводимостью прочности таких образцов. После достижения максимума на 2 стадии (не показан на рис. 1) прочность либо осталась приблизительно постоянной — в случае образования ксонотлита или «предкxonотлитовых» фаз (тоберморит, CSH (A)), либо стойко снижалась при превращении C—S—H (I) в гиролит и структурно подобный гиролиту трукоттит. Это показано на рис. 1. Притом образование ксонотлита или трукоттита как устойчивых конечных фаз обеспечивалось вариацией дисперсности кварца, низкой в первом (0,1—0,2 м<sup>2</sup>/г) и высокой во втором случае (0,4—0,6 м<sup>2</sup>/г). Возможно, что образованию низкоосновных гидросиликатов с высокодисперсным кварцем способствовала более высокая растворимость последнего, которая реализуется после связывания Ca(OH)<sub>2</sub> (13). В этом случае можно было ожидать дополнительного связывания SiO<sub>2</sub>, но оно не наблюдалось, и прочность, напротив, уменьшалась. Спад прочности при образовании гиролита есть следствие неизоморфности по отношению к нему предшествующей фазы, а образование из него далее трукоттита есть переход в пределах изоморфных фаз и не ведет к дальнейшему снижению прочности. Та же причина, по-видимому, лежит в основе постоянства или малого снижения прочности в ряду превращений C—S—H (I) — ксонотлит, так как зародыши новой фазы, в том числе контактные, могут образовываться на базе предыдущей, а смена фаз происходит постепенно. После механического разрушения структур промежуточных фаз проч-

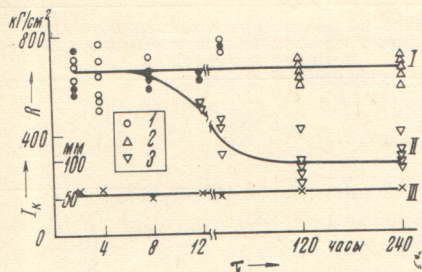


Рис. 1. Влияние фазовых переходов на прочность структур в вибрированных образцах из известково-кварцевых смесей (25% CaO), обработанных при 225°. Дисперсность кварца: 0,1 и 0,2 (I), 0,4 и 0,6 (II) м<sup>2</sup>/г. Интенсивность линии кварца: 2,42 Å I<sub>к</sub> (III) — преобладающая фаза: CSH (I) — I, ксонотлит, гиролит или трукоттит — 3. Черные точки — усреднение по большому числу образцов

дать дополнительного связывания SiO<sub>2</sub>, но оно не наблюдалось, и прочность, напротив, уменьшалась. Спад прочности при образовании гиролита есть следствие неизоморфности по отношению к нему предшествующей фазы, а образование из него далее трукоттита есть переход в пределах изоморфных фаз и не ведет к дальнейшему снижению прочности. Та же причина, по-видимому, лежит в основе постоянства или малого снижения прочности в ряду превращений C—S—H (I) — ксонотлит, так как зародыши новой фазы, в том числе контактные, могут образовываться на базе предыдущей, а смена фаз происходит постепенно. После механического разрушения структур промежуточных фаз проч-

Таблица 2

Автоклавное твердение смесей [неовденсированных и низкоовденсированных гидросиликатов с кварцем (дисперсность 0,2 м<sup>2</sup>/г)

Гидросиликат	Срок выдержки при 175°, сутки	d, г/см <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>	Примечания
CSH (I) 55%, после механич. разрушения первичной структуры	1	1,65	950	Прочность первичных структур, приведенная к средней плотности 720—1100 кг/см <sup>3</sup>
	1	1,58	720	
	1	1,61	940	
C <sub>2</sub> SH (A), 23%	3,5	1,45	920	Продукты превращения: тоберморит и C—S—H (I)
	3,5	1,46	450	
	4,5	1,71	960	
Афвиллит, 25%	3,5	1,53	400	То же
	4,5	1,55	492	
	4,5	1,71	640	
C <sub>2</sub> SH (C), 25%	4,5	1,77	670	» »
	3,5	1,59	175	
	3,5	1,53	140	
Гидрат C <sub>3</sub> S, 25%	3,5	1,50	175	Продукт — CSH (I)
	3,5	1,53	140	
	3,5	1,50	400	
β-C <sub>2</sub> S безводный, 20%	3,5	1,50	910	Продукт — CSH (I)
	4,5	1,91	1270	
C <sub>3</sub> S безводный, 19%	4,5	1,83	1270	Средняя прочность, приведенная к d = 1,53—595 кг/см <sup>2</sup>
	4,5	1,83	1270	Продукт — CSH (I)

ность восстанавливается и перестает восстанавливаться после исчезновения этих фаз.

В этом же аспекте нами рассмотрен и другой ряд фазовых превращений, а именно образование слабоупорядоченных или других форм гидросиликатов из хорошо кристаллизующихся неконденсированных фаз — афвиллита и алгидрата  $C_2S$ , что отражено в табл. 2. Неконденсированные или слабо конденсированные гидросиликаты в смесях с кварцем ведут себя как вяжущие, приближаясь по прочности структур гидротермального твердения к смесям безводных  $C_3S$  и  $\beta-C_2S$  в тех условиях. Подобно ведет себя гидрат  $C_2SH(C)$ , что указывает на низкую степень его конденсации. Меньшую прочность дает в аналогичных условиях гидрат трехкальциевого силиката. Продуктами их превращений, образующими дисперсные структуры во всех случаях, служили  $C-S-H(I)$ , тоберморит и  $CSH(A)$  в разных соотношениях и с примесью других фаз. Здесь, очевидно, на первое место выступают пересыщения, которые неконденсированные гидросиликаты создают в водной среде твердеющих образцов по отношению к гидросиликатам более высокой степени конденсации.

Кроме процессов структурообразования, идущих с участием водной среды, гидросиликаты способны к увеличению прочности дисперсных структур в результате длительного высушивания или термической обработки в пределах до  $300-600^\circ$ . Максимум прочности для  $C-S-H(I)$  в известково-кварцевых смесях после гидротермальной ( $175^\circ$ ) и дополнительной термической обработки соответствует остаточному содержанию  $H_2O$  25—30% от теоретического в  $C-S-H(I)$  с  $H/S = 1$ . Это близко к содержанию воды в 9Å-м тоберморите, который может присутствовать лишь в форме фрагментов с  $C-S-H(I)$ , но образование его из высших гидратов в данном случае необратимо. Увлажнение таких образцов приводит к снижению прочности лишь в пределах адсорбционного эффекта. В данном случае (рис. 2) проявляется форма конденсации, аналогичная образованию силикатсерогеля и идущая без участия водной среды. Этот путь конденсации облегчается с увеличением плотности дисперсной структуры.

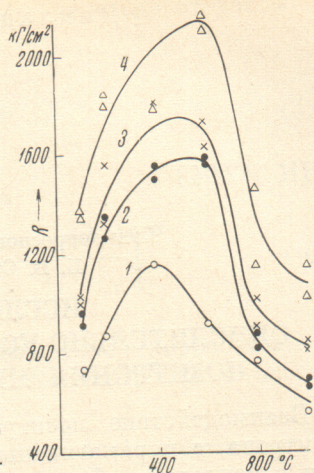


Рис. 2. Зависимость прочности прессованных образцов автоклава от температуры твердения от температуры дополнительной термической обработки  $C/S$  в исходной смеси: 0,3 (1 и 4), 0,1 (2 и 3). Дисперсность кварца 0,2  $m^2/g$ ; средняя плотность сухих образцов: 1,4 (1), 1,9 (2 и 4), 2,06 (3)  $g/cm^3$

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
2 III 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. W. Lentz, Proc. Symp. Structure of Portland Cement Paste and Concrete, 1966, p. 269.
- <sup>2</sup> H. Funk, R. Fridrich, *ibid.*, p. 284.
- <sup>3</sup> W. Wiekler, H. Stade, Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products, 1967, p. 125.
- <sup>4</sup> H. F. W. Taylor, The Calcium Silicate Hydrates. V Международн. конгресс по химии цемента, Токио, 1968.
- <sup>5</sup> О. И. Лукьянова, Сунь Ман-линь, Колл. журн., 31, № 1, 80 (1969); № 3, 410 (1969).
- <sup>6</sup> О. И. Лукьянова, П. А. Ребиндер, ДАН, 184, № 5, 1144 (1969).
- <sup>7</sup> В. П. Варламов, О. И. Лукьянова, П. А. Ребиндер, ДАН, 190, № 3 (1970).
- <sup>8</sup> G. L. Kalousek, J. Am. Congr. Inst., 26, 10 (1955).
- <sup>9</sup> П. П. Будников, Н. В. Петровых, Тр. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, 24 (1957).
- <sup>10</sup> Ю. М. Бутт, Б. Паримбетов, Сборн. тр. Республ. н.-и. инст. местных строительн. матер., № 8, 29 (1954); Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович, Твердение вяжущих при повышенных температурах, 1965.
- <sup>11</sup> С. А. Кржевич, Сборн. тр. Республ. н.-и. инст. местных строительн. матер., № 9, 117 (1955).
- <sup>12</sup> О. И. Лукьянова, В. П. Варламов, П. А. Ребиндер, ДАН, 192, № 6 (1970).
- <sup>13</sup> Л. Н. Рашкович, Н. К. Судина, В. П. Варламов, ДАН, 156, № 3 (1964).