



## Основы теории твердения цементов

К настоящему времени наиболее разработана теория твердения портландцементов и извести. Основные положения этой теории, рассматриваемой ниже, применимы также к анализу процессов упрочнения других видов гидравлических вяжущих.

### 2.1. Вяжущие портландцементного типа

#### 2.1.1. Механизм и кинетика

Твердение портландцемента является следствием физико-химических процессов, протекающих в системе соль-вода, компонентами которых являются  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{A}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

Относительно механизма взаимодействия вяжущих с водой существуют две основные точки зрения.

В согласии с так называемой коллоидной теорией Михаэлиса (1892 г.) в результате проникновения воды в поверхностные слои частиц вяжущего и гидролитической диссоциации безводных силикатов кальция образуется коллоидная масса из мельчайших частиц гидрата. Твердение обусловлено уплотнением набухающих масс геля. Гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации, не обладают точным стехиометрическим составом. По мере адсорбции растворенной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  соотношение  $\text{C/S}$  в геле увеличивается (Michaelis, 1892).

По кристаллизационной теории Ле Шателье (1881 г.) в результате растворения в воде безводных или частично гидратированных веществ и их реакции с водой возникает гидратное соединение. Исходное вяжущее переходит из более растворимого в менее растворимое состояние. Раствор оказывается пересыщенным по отношению к новообразованиям, что приводит к их выпадению из жидкой фазы. В результате одновременно совершающихся процессов растворения и кристаллизации при помощи небольшого количества жидкости масса исходного сыпучего материала превращается в кристаллический сросток менее растворимого продукта. Механическая прочность последнего определяется силами сцепления зерен между собой (Le Chatelier). Схема Ле Шателье, в частности, хорошо объясняет явления, происходящие при гидратации гипса. Применительно к процессам твердения портландце-

мента она разделяется некоторыми современными зарубежными исследователями (Martin).

А.А. Байков (1923 г.) использовал рациональные стороны обеих концепций, создав коллоидно-химическую теорию твердения гидравлических вяжущих (Байков). Его теория разработана применительно к твердению портландцемента. Согласно А.А. Байкову, химические превращения, происходящие при затворении, могут быть выражены следующим уравнением:



Однокальциевый гидросиликат в воде весьма слабо растворим и долгое время остается в коллоидном состоянии, однако постепенно перекристаллизовывается, а затем уплотняется и упрочняется за счет связывания воды в результате химической реакции. Наличие кристаллов гидросиликатов кальция получило прямое подтверждение.

Так, при исследовании гидратированных образцов под электронным микроскопом отчетливо видны характерные кристаллы гидросиликатов кальция, которые составляют большую часть гелеобразных новообразований (Ларионова...)

На основании более поздних работ можно считать, что при взаимодействии портландцемента с водой образуются гидросиликаты переменного состава, имеющие тенденцию к переходу в  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Бабушкин..., 1962).

Гидроокись кальция, по А.А. Байкову, переходит в раствор до его насыщения, а затем она, не растворяясь, образует коллоидный раствор. Как вещество заметно растворимое, гидроокись кальция в дальнейшем постепенно перекристаллизовывается. Однако последующие исследования, например (Нехорошев...), показывают, что продуктом гидратации является не гидроокись, а так называемый квазигидрат окиси кальция, который представляет, по-видимому, твердый раствор или прорастание фаз  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и CSH. Содержание квазигидрата соответствует количеству  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , следующему из стехиометрии реакции гидратации силикатов кальция. В его состав за счет сорбционных процессов может входить до 30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Содержащийся в портландцементе белит  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , по-видимому, не гидролизует, хотя это термодинамически возможно, а лишь гидратируется с образованием  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^1$ .

---

<sup>1</sup> Термодинамический анализ возможных взаимодействий при гидратации портландцемента рассмотрен ниже.

Явления, в результате которых цементное тесто приобретает связность и прочность и превращается в твердое монолитное тело, носят, по А.А. Байкову, чисто физико-механический характер. Химические процессы завершаются почти нацело уже через несколько часов (не более суток) после затворения вяжущего с образованием непрочной рыхлой массы. Превращение ее в камневидное тело происходит в основном в течение следующих нескольких дней или недель за счет образования кристаллического сростка гидроокиси и гидросиликатов кальция. Период кристаллизации наиболее длителен и характеризуется незначительным выделением тепла.

В согласии с А.А. Байковым, при затворении вяжущего водой имеется так называемый подготовительный период, в котором происходит образование насыщенного раствора. Разогревание смеси в этот момент незначительно, так как процесс растворения эндотермичен. Лишь по достижении насыщения цементное тесто за счет тепла реакции гидратации начинает быстро разогреваться.

В зависимости от условий (минералогического состава, количества воды и добавок, температуры, перемешивания и др.) интенсивность и моменты окончания отдельных периодов (подготовительного, бурной химической реакции, перекристаллизации) могут значительно меняться.

П. А. Ребиндер развил взгляды А.А. Байкова представлениями о самопроизвольном диспергировании зерен портландцемента и коагуляционном структурообразовании в системе цемент — вода. Согласно его теории вода, адсорбируясь на поверхности гидрофильных цементных частиц, проникает в микротрещины и расклинивает их. Расклинивающие силы особенно велики, если вводятся ПАВ, легко адсорбирующиеся на твердой фазе (сульфитно-спиртовая барда, глюкоза и др.), которые снижают поверхностное натяжение твердого вещества, уменьшают силы сцепления между частицами и облегчают проникновение воды в микротрещины. В результате происходит раскалывание зерен по слабым местам и дефектам кристаллической решетки, т.е. пептизация — самопроизвольное диспергирование и образование коллоидных частиц. Наряду с адсорбционной возможна также и химическая пептизация. Она вызывается процессом гидратации по микротрещинам, сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы, что приводит к появлению внутренних напряжений, диспергирующих вещество (Ребиндер, 1956).

Возникающая коагуляционная структура является тиксотропной (обратимой), т.е. после механического разрушения самопроизвольно восстанавливается и приобретает первоначальную прочность. Тиксотропность коагуляционной структуры обусловлена тем, что в этот момент сцепление коллоидных частиц обеспечивается лишь силами ван-

дурваальсого взиайдействия. Со временем при продолжающейся пептизации вяжущего структура упрочняется за счет увеличения числа коллоидных частиц. Коагуляционное структурообразование, по П.А. Ребиндеру, есть физико-химическое выражение процесса схватывания портландцемента.

Ряд положений, высказанных А.А. Байковым и П.А. Ребиндером, установлен исследованиями. В частности, экспериментальное подтверждение топохимического механизма гидратации минеральных вяжущих веществ приводится М.А. Сорочкиным с соавторами (Гидратация...; Топохимический...) Установлено также, что кристаллизационному срастанию должен предшествовать процесс коагуляции на близком расстоянии (Гранковский...) На примере  $Mg(OH)_2$  и  $Ca(OH)_2$  показано, что величина микронапряжений поддается регулированию. Она растет с уменьшением водотвердого отношения ( $B/T$ ) и размеров частиц, снижается при введении наполнителей ( $SiO_2$ ), кристаллических затравок (гидроокиси магния) или электролита ( $CaSO_4$ ).

Подтверждены представления А.А. Байкова и П.А. Ребиндера о гидратации как о процессе, сопровождаемом образованием коллоидной промежуточной фазы с высоким значением поверхностной энергии (Хвостенков). Однако точка зрения А.А. Байкова о том, что гидратация цемента происходит в твердой фазе, многими исследователями не разделяется. Ряд возражений против нее, высказанных Ю.М. Буттом и Л.Н. Рашковичем (Бутт..., 1961), представляются хорошо аргументированными. Эти авторы считают, что после или параллельно диспергации вяжущее переходит в раствор, а из него выпадают менее растворимые новообразования. Связывание растворенных компонентов в новообразования приводит к дальнейшему растворению клинкерных минералов. Возникшие в большом количестве мелкие кристаллы новообразований начинают расти. В результате исходная малопрочная коагуляционная структура упрочняется за счет появления кристаллических мостиков между зернами и срастивания их непрерывно кристаллизующимся веществом.

В ряде работ развивается точка зрения, примиряющая топохимический (твердофазный) и кристаллизационный (растворный) механизмы взаимодействия вяжущих с водой. При этом указывается, что один механизм не может описать твердения различных вяжущих, а при твердении портландцемента реализуются оба механизма (Сычев, 1971; Панченков...; Поллак...) Отмечается большое количество общих моментов в теориях Ле Шателье и Михаэлиса (Капранов).

При изменении температуры рассмотренные закономерности гидратации в основном сохраняются, отличия не носят принципиального характера.

При переходе на более высокие уровни изотермического режима твердения цементов существенно сокращается продолжительность индукционного (подготовительного, по А.А. Байкову) периода (Бобров), а скорость тепловыделения  $dQ/dr$  при гидратации возрастает, сокращается и время достижения максимальных значений  $dQ/dr$  (Заседателей...):

|                                     |    |    |    |     |         |
|-------------------------------------|----|----|----|-----|---------|
| Температура среды твердения, °С     | 20 | 40 | 60 | 80  | 100—174 |
| Время достижения $dQ/dr_{\max}$ , ч | 12 | 4  | 3  | 2,5 | 2,0     |

Состав новообразований в образцах, твердеющих при повышенных температурах, существенно не отличается от фиксируемого в условиях обычных температур (Влияние..., 1970).

Известное влияние на рассмотренный механизм и кинетику гидратации портландцемента оказывают алюминаты и гидроферриты кальция.

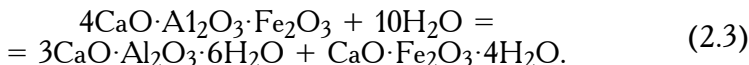
Трехкальциевый алюминат по механизму гидратации заметно отличается от  $C_3S$ . При затворении тонкоизмельченного порошка  $C_3A$  в дистиллированной воде, взятой с большим избытком, уже через несколько минут при комнатной температуре в значительном количестве появляются гексагональные пластинчатые кристаллы. Они хорошо видны среди гелеобразных новообразований в чистых минералах и в глиноземистом цементе как в световом, так и в электронном микроскопах (Ларионова...) Их состав отвечает формулам  $C_4AH_{19}$  и  $C_4AH_{13}$  (Бобров..., 1970). Со временем гексагональные пластинки переходят в кубические кристаллы, отвечающие по составу  $C_3AH_6$ . Переход, в зависимости от наличия примесей, количества воды затворения, температуры и других факторов, может завершаться в сроки от нескольких дней до нескольких месяцев. Упрощенно процесс гидратации трехкальцевого алюмината можно представить следующим образом:



Изменение температуры неоднозначно влияет на скорость гидратации  $C_3A$ . На начальном этапе, сразу после затворения, повышение температуры увеличивает скорость гидратации, но при 20—30 °С реакция через некоторое время резко замедляется. Такая закономерность объясняется тем, что гидратация прекращается после достижения в растворе близкого к равновесному молярного отношения  $CaO/Al_2O_3 = 3$ . При более высоких температурах это отношение достигается быстрее. Если при 22 °С оно через 30 мин составляет 8,85, а через трое суток — 2,92, то при 40 °С через 2 мин гидратации оно равно 7,47, а через 2 года — 3,34 (Бобров..., 1970). Замедляют гидратацию и экранирующие пленки  $Al(OH)_3$  (Фазовые..., 1971). Повышение температуры сдвигает состав гидроалюминатов в сторону образования менее водных соединений (Бобров..., 1974).

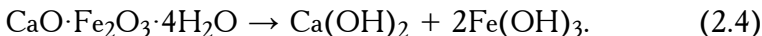
Механизм гидратации  $C_3A$  различен также для поверхностного слоя и объема минерала (Сорочкин..., 1970), что существенно лишь при гидратации весьма дисперсных вяжущих, не применяемых пока в металлургии.

Механизм гидратации алюмоферритов кальция изучен недостаточно<sup>2</sup>. Обычно полагают, что он сводится к гидролизу с образованием гидроферритов кальция и трехкальциевого гидроалюмината:



Считают, что первоначально гидратация протекает с гидролитическим отщеплением гидрогемита  $C_4FH_4$  и образованием гексагональных пластинок гидроалюминатов кальция  $C_4AH_{19}$  (в избытке воды) или  $C_4AH_{12-13}$  (в тесте). Как и при гидратации  $C_3A$ , гексагональные кристаллы затем медленно перекристаллизуются в кубические, отвечающие по составу  $C_3AH_6$  (Бутт..., 1969). Петрографические исследования продуктов гидратации  $C_4AF$  указывают на возможность изоморфного внедрения ионов  $Fe^{3+}$  в решетку гидроалюминатов кальция. В результате при температурах около  $0^\circ C$  образуются твердые растворы  $C_4(A,F)H_{13}$ . При  $20-25^\circ C$  они распадаются с образованием другой серии твердых растворов —  $C_3(A,F)H_6$  (Горшков...)

В благоприятных условиях проходит более полный гидролиз алюмоферритов кальция с образованием гидроокисей кальция и железа, так как разложению подвергается гидрогемит (Журавлев...):



В последующих исследованиях показано, что процессу гидратационного твердения  $C_4AF$  свойственны те же закономерности, что и твердению  $C_3A$ . В обоих случаях нарастание пластической прочности происходит неравномерно, в два этапа, обнаруживается оптимум прочности по дисперсности. Однако абсолютные значения конечной прочности твердеющих суспензий  $C_4AF$  значительно выше, чем  $C_3A$ , и фазовые превращения гидратных новообразований не сопровождаются таким резким понижением прочности. Повышение температуры гидратации  $C_4AF$  от  $5$  до  $50^\circ C$  приводит к ускорению нарастания прочности в начальный период. При этом итоговая прочность структур твердения максимальна при  $20^\circ C$  и минимальна при  $50^\circ C$  (Санжаасурэн...)

---

<sup>2</sup> Подробнее о гидроферритах см. в работе (Химия...)

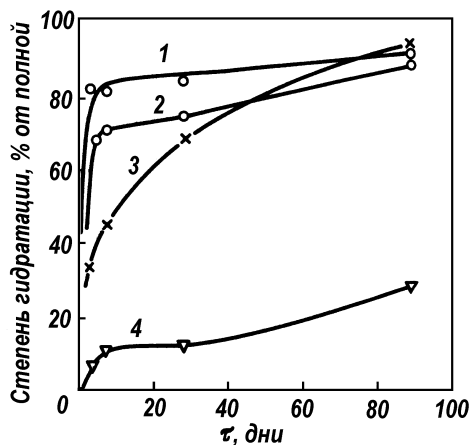


Рис. 2.1. Скорость гидратации различных клинкерных минералов (Некрасов)

1 —  $C_3A$ ; 2 —  $C_4AF$ ; 3 —  $C_3S$ ; 4 —  $C_2S$

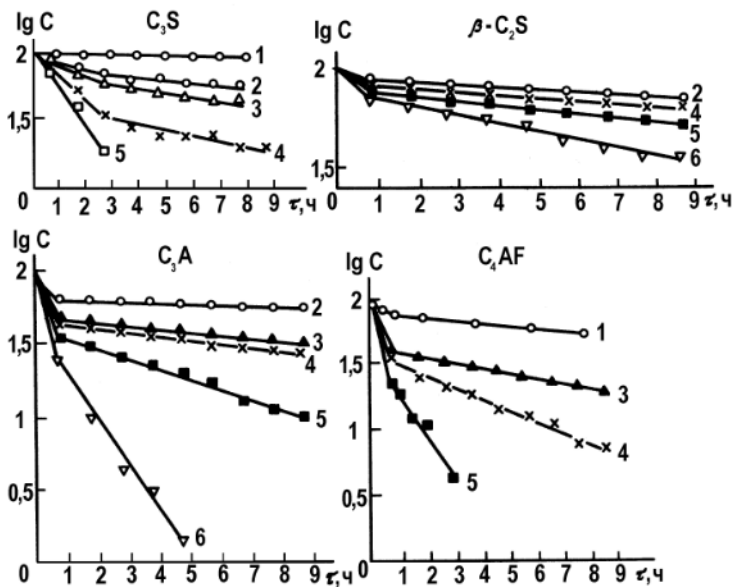
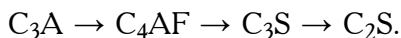


Рис. 2.2. Кинетика гидратации мономинеральных цементах при различных температурах

При  $t$ , °C: 1 — 25; 2 — 50; 3 — 75; 4 — 100; 5 — 150; 6 — 200 (Лукацкая...)

Различный механизм гидратации отдельных составляющих портландцемента обуславливает неодинаковую скорость их взаимодействия с водой. Последняя уменьшается в следующем порядке (Некрасов; Лукацкая...):



Это, в частности, следует из данных рис. 2.1 и 2.2.

## 2.1.2. Влияние добавок

Влияние добавок на процессы твердения цемента может быть весьма существенным, но до сих пор единой точки зрения на механизм их действия нет.

А.А.Байков и Н.Н.Лямин делят добавки на две группы — замедлители и ускорители процесса гидратации (Байков). В более поздних работах выделяют третью группу: добавки — ускорители процесса кристаллизации (Бутт..., 1961; Саталкин...)

К замедлителям гидратации относят хорошо растворимые в воде соли, не вступающие во взаимодействие с цементом и продуктами его гидратации. Они, например NaCl, снижают концентрацию воды в растворе и тем самым в соответствии с законом действующих масс замедляют скорость гидратации. Это видно из следующего (Байков):

| Количество NaCl в растворе, % | Начало схватывания | Конец схватывания |
|-------------------------------|--------------------|-------------------|
| 0,0                           | 1 ч 35 мин         | 6 ч 20 мин        |
| 2,5                           | 2 ч                | 7 ч 15 мин        |
| 5,0                           | 2 ч 5 мин          | 8 ч               |
| 10,0                          | 5 ч 35 мин         | 11 ч 10 мин       |
| 25,0                          | 6 ч                | 14 ч              |

К добавкам — ускорителям гидратации А.А. Байков и Н.Н. Лямин относят соли, вступающие во взаимодействие с гидратом окиси кальция и образующие с ним новое соединение, менее растворимое, чем  $Ca(OH)_2$ . Вследствие этого ионы  $Ca^{2+}$  постоянно выводятся из зоны реакции, способствуя ускорению гидратации цемента по (2.1). К этой группе относятся сода ( $Na_2CO_3$ ), щавелевокислый калий ( $K_2C_2O_4$ ). При добавлении к воде 20 %  $Na_2CO_3$  начало схватывания портландцемента сокращается с 1 ч 40 мин до 5 мин, а конец — с 8 ч 45 мин до 15 мин (Байков). Обширный класс добавок — ускорителей составляют хорошо растворимые в воде электролиты (в количе-

стве до 0,5 %). К ним относят NaOH, KOH, хлориды калия и магния, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.

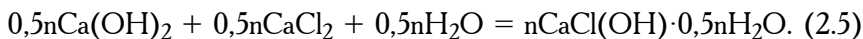
Добавки — ускорители процесса кристаллизации предложены в 1951 г. Ю.М.Буттом (Бутт..., 1961). Кристаллическими затравками (0,5—3,0 %) служат бой силикатного кирпича и других автоклавных известково-песчаных изделий, искусственные или природные кристаллические гидросиликаты и т.п. Эти добавки наиболее целесообразно применять при автоклавировании (Бутт..., 1968; Ратинов..., 1968).

Действие некоторых широко применяемых добавок на процессы твердения портландцемента рассмотрено ниже.

**Хлориды.** Механизм действия большинства этих добавок-электролитов недостаточно выяснен. Их положительное влияние объясняют тем, что они повышают растворимость извести и уменьшают переход в раствор кремнезема, вызывают быструю коагуляцию коллоидных фаз цементного теста, значительно интенсифицируют процесс кристаллизации продуктов гидратации. Из хлоридных добавок наибольшее распространение получил хлористый кальций. Его влияние на процессы твердения изучено достаточно полно и подробнее рассмотрено далее (Приходченко...; Влияние..., 1980; Бердов...; Влияние..., 1986; Steg).

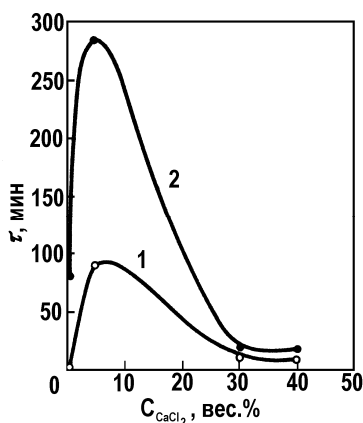
Добавки CaCl<sub>2</sub> в зависимости от его концентрации в растворе замедляют или ускоряют процессы схватывания цемента (рис. 2.3).

Из данных рисунка следует, что процесс схватывания ускоряется в концентрированных растворах CaCl<sub>2</sub> и замедляется в слабых. Подобное влияние хлористого кальция на процессы твердения А.А.Байков объясняет следующим образом. В слабых растворах CaCl<sub>2</sub> не реагирует с Ca(OH)<sub>2</sub>, что замедляет скорость схватывания. В концентрированных растворах он образует с Ca(OH)<sub>2</sub> малорастворимое соединение — хлорокись кальция, что ускоряет схватывание:



Однако при любой концентрации CaCl<sub>2</sub> его добавки повышают прочность гидратированных цементных образцов. Это объясняется тем, что по мере гидратации содержание воды в растворе понижается и, соответственно, возрастает концентрация CaCl<sub>2</sub>, достигая величин, при которых начинается образование хлорокиси кальция, что резко ускоряет дальнейший процесс гидратации.

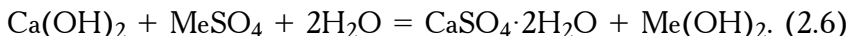
В некоторых исследованиях образование соединений типа хлорокиси кальция не подтверждено (Jambor). Более точно состав возникающих соединений отвечает 3CaO·CaCl<sub>2</sub>·(12—16)H<sub>2</sub>O. Выход гидросиликатов кальция при этом увеличивается, их состав сдвигается в сторону образования более основных, чем CSH (B), соединений типа C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub> (Teoreanu...; Ключев...)



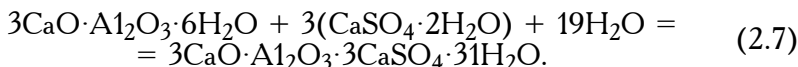
**Рис. 2.3. Зависимость начала (1) и конца (2) схватывания от концентрации  $C_{CaCl_2}$  в воде затворения (Байков)**

тормозит гидратацию  $C_3S$  и полностью предотвращает образование кристаллических гидратированных силикатов  $a = C_2SH$  и  $C_3SH_{1,5}$  (Chiocchio...)

**Сульфаты.** Эти добавки ускоряют процесс твердения цемента за счет обменных реакций, в которых связывается гидроокись кальция и образуется гипс (Курбатова..., Умань...) Если наряду с гипсом появляются легкорастворимые гидроокиси натрия, калия и других, то они, как показано далее, дополнительно ускоряют твердение (Пашенко...):



Наиболее широкое распространение из сульфатных добавок получил гипс. При гидратации цемента он взаимодействует с трехкальциевым гидроалюминатом:



Образующийся гидросульфалюминат (этtringит) в воде и растворе известен малорастворим, поэтому легко выделяется даже при малых концентрациях аниона  $SO_4^{2-}$  уже в первые часы после затворения, в момент структурообразования (Мионов).

Хлористый кальций взаимодействует также с гидроалюминатами кальция, образуя в своих концентрированных растворах (4,5–6,0 N) высокохлоридный гидроалюминат ( $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 31H_2O$ ), а в менее концентрированных появляется низкохлоридный гидрохлоралюминат  $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$  (Берстнева..., Андреева..., 1973, №3). Лимитирующей стадией взаимодействия  $C_3A$  и  $CaCl_2$  является диффузия в плёнке (К вопросу..., 1977). Повышение температуры гидратации стимулирует образование  $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 31H_2O$ . Однако введение хлористого кальция при автоклавной обработке

По данным С.М. Рояка с соавторами, в алито-алюминатных клинкерах гипс через 10 мин связывает 47 % алюминатных ионов (Рояк..., 1973). В высокоалюминатных цементах образование гидросульфоалюмината происходит мгновенно, но вследствие высокого пересыщения он весьма дисперсен и блокирует поверхность от дальнейшей гидратации, что наблюдается примерно в течение 5 ч. Гидросульфоалюминат, первоначально образующийся в виде тонкоигловчатых кристаллов, после связывания сульфата кальция переходит в низкосульфатную форму  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  с кристаллами в виде гексагональных пластинок (Бутт).

Помимо трехкальциевого алюмината, гипс вступает во взаимодействие с алюмоферритами кальция, образуя твердые растворы гидросульфоалюминатов и гидросульфоферритов кальция, отвечающих составу  $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . При гидратации в водных суспензиях трехсульфатная форма этих соединений образуется при молярном отношении гипса к  $\text{C}_4\text{AF}$  более четырех, а при отношении менее четырех образуется моносульфатная форма (Андреева..., 1977). Гидросульфоалюминаты и гидросульфоферриты отличаются малой стойкостью и разлагаются при воздействии повышенных температур или при резком снижении щелочности жидкой фазы, например при карбонизации (Виноградов).

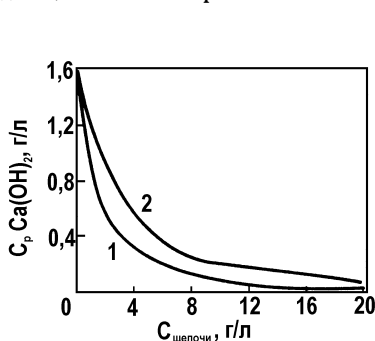
Характер влияния гипса на свойства цементного камня зависит от минералогического состава цемента, температуры твердения, количества и состава добавки и т.д.

В системе  $\text{C}_3\text{A} - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при пропаривании обнаружено, что прочность образцов с 16 % гипса возрастает при увеличении температуры от 20 до 50 °С. При ее повышении до 70 и 100 °С незначительный рост прочности обнаружен только для образцов поздних сроков твердения (90 сут). При этом содержании гипса прочность обусловлена в основном кубическим гидроалюминатом  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , количество которого возрастает с увеличением температуры и сроков твердения. При 25 и 32 % гипса прочность с повышением температуры падает во все сроки твердения, что объясняется изменением состава продуктов гидратации. Основным из них при высоком содержании гипса является эттрингит. Известно, что система  $\text{C}_3\text{A} -$  сульфоалюминат имеет наибольшие коэффициенты линейного температурного расширения, что и обуславливает спады прочности при высоком содержании гипса (О деструкции...)

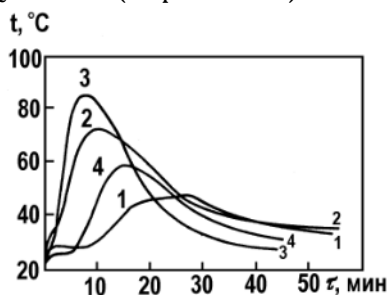
Учитывая данное обстоятельство и тот факт, что образующийся гидросульфоалюминат кальция уплотняет цементный камень и ускоряет процесс твердения, а избыток гипса приводит к резкому увеличению объема продуктов реакции, оптимальные добавки гипса для цемента

обычного состава принимают равными 6–8 %, для высокоалюминатного — 5–7, для низкоалюминатного — не выше 5 % (Никитина). При пропаривании добавка гипса может быть увеличена до 10–12 %, поскольку пористость пропаренных образцов в полтора раза выше (Иванов...) При автоклавной обработке оптимальная добавка гипса к цементу не превышает 2–3 %, так как гипс дегидратирует при температуре выше 107 °С, а сульфоалюминаты кальция разлагаются с образованием исходных веществ. При обычных температурах медленное разрушение цементов с добавками гипса начинается только через 1–2 года (Ларионова...)

Если взамен гипса использованы его  $\alpha$ - и  $\beta$ -полугидраты (алебастры), то твердение образцов в первые сроки протекает более интенсивно, чем при добавлении гипса. Однако распад связки с образованием прозрачной изотропной массы и  $\text{CaCO}_3$  начинается уже через 20 дней, конечная прочность таких образцов ниже (Ларионова...)



**Рис. 2.4.** Влияние гидроокисей щелочных металлов на растворимость  $C_p \text{Ca(OH)}_2$  при 20 °С  
Для раствора: 1 — NaOH; 2 — KOH (Виноградов)



**Рис. 2.5.** Влияние добавок — ускорителей на величину и положение температурного максимума при гидратации цементного теста из алитового среднеалюминатного клинкера (Лукацкая...)  
1 — без добавок; 2 — с 5 %  $\text{Ca(NO}_3)_2$ ; 3 — с 3 %  $\text{CaCl}_2$ ; 4 — с 5 %  $\text{CaSO}_4$

Действие других сульфатных добавок изучено значительно слабее. Показано, что сульфат натрия в количестве 1–2 % от массы портландцемента повышает прочность его гидратированных образцов на 120–216 %. Образующееся при этом соединение имеет, по-видимому, формулу  $4\text{CaO} \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{SO}_3 \cdot 0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$  (Саввина...; Никитина...)

*Щелочи.* Сильно щелочная среда приводит к преобладанию среди продуктов твердения гидросиликата кальция  $C_2SH_n$ , препятствует более полному гидролизу алита с образованием  $Ca(OH)_2$  и способствует прекращению гидролиза белита, алюмината и алюмоферритов кальция. Присутствие гидроокисей щелочных металлов резко сокращает растворимость  $Ca(OH)_2$  в жидкой фазе (рис. 2.4). Поэтому добавление щелочей обычно повышает относительную степень пересыщения раствора гидроокисью кальция, т.е. приближает начало и ускоряет процесс кристаллизации  $Ca(OH)_2$  (Виноградов; Ершов...; Кривенко...; Концепция...) Последнее обуславливает ускоренный набор прочности образцов, конечное качество которых, однако, ниже, так как сокращается общее количество  $Ca(OH)_2$  в связке, а образующиеся более основные гидросиликаты кальция имеют невысокую механическую прочность (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Прочность на сжатие ( $кг/см^2$ ) продуктов твердения минералов портландцементного клинкера в зависимости от продолжительности твердения (Виноградов)

| Минерал                | t, сут |     |     |     |     |
|------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
|                        | 3      | 7   | 28  | 90  | 180 |
| Алит ( $C_3S$ )        | 247    | 316 | 430 | 538 | 590 |
| Белит ( $\beta-C_2S$ ) | 5      | 14  | 35  | 43  | 115 |
| $C_3A$                 | 77     | 83  | 72  | 96  | 66  |
| $C_4AF_4$              | 117    | 124 | 147 | 185 | 279 |

*Карбонаты.* Добавки хорошо растворимых карбонатов (натрия, кальция) уменьшают щелочность среды твердения за счет связывания гидроокиси кальция из жидкой фазы в почти нерастворимый его карбонат. Это вызывает усиленный гидролиз силикатов кальция и ускоряет упрочнение образцов в первые сроки твердения. Малорастворимые карбонаты кальция и магния также улучшают показатели упрочнения, так как реагируют с продуктами гидратации клинкерных минералов с образованием малорастворимых карбоалюмината кальция  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$  и карбосиликатов кальция неуставленного состава (Виноградов). Карбоалюминаты кальция кристаллизуются в виде тонких гексагональных пластинок (Химия...) и при длительном выдерживании на воздухе разлагаются на  $CaCO_3$  (обычно кальцит и реже арагонит) и гель окиси алюминия (гипс либо байерит).

*Нитраты.* Известен ряд исследований, показавших эффективность использования в качестве добавок нитрата и нитрита кальция.

Установлено, что состав соединений, образующихся при введении нитрата кальция, зависит от температуры гидратации и концентрации добавки. При температурах от  $-10$  до  $+20$  °С и концентрации  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в растворе 0,61 моль/л при взаимодействии с  $\text{C}_3\text{A}$  образуется мононитрат  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . При концентрации в растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  1,22 моль/л и более при тех же температурах образуется ранее неизвестное соединение ориентировочного состава  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (11-13)\text{H}_2\text{O}$ . Исследования в системе  $\text{C}_3\text{A} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ , ставившие целью моделирование процесса гидратации цементов, показали, что отмеченные закономерности сохраняются. Обычное количество нитрата кальция, вводимое в цемент, составляет 0,1–1,0 % (Розенберг...; Комарова...; Бердов...)

При введении 2 % нитрата кальция индукционный период снижается с 7 ч до 20 мин и существенно повышается прочность. Добавка 10 % нитрита повышает прочность образцов через 12 ч в 4 раза (Комарова...)

Влияние некоторых добавок-ускорителей на кинетику тепловыделения цемента показывают данные рис. 2.5: при введении добавок тепловыделение цементов достигает максимальных значений за меньший промежуток времени, продолжительность которого зависит от механизма действия и природы добавок.

Ряд работ посвящен изучению механизма совместного действия добавок.

Исследовано совместное влияние добавок гипса и хлористого кальция. Выяснено, что хлористый кальций наряду с обычным действием ускоряет взаимодействие  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$  с гипсом, причем соответственно образуются гидросульфоалюминаты и гидросульфоферриты кальция (К вопросу..., 1977; Tenoutasse; Попко; Изменение..., 1969).

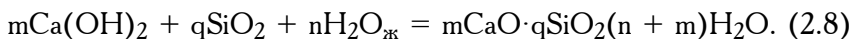
Введение хлористого натрия в водную суспензию трехкальциевого алюмината в присутствии гипса снижает прочность, наблюдаются также ее спады. В системах с отношением  $\text{CaSO}_4/\text{C}_3\text{A}$  более трех понижение прочности обусловлено, по-видимому, возрастанием внутренних напряжений в структуре твердения из-за повышения величин пересыщения по отношению к гидросульфоалюминату кальция, поскольку один из его компонентов (гипс) имеет более высокую растворимость в растворах хлористого кальция, чем в воде. В системах с отношением  $\text{CaSO}_4/\text{C}_3\text{A}$  не более 1 спады прочности в присутствии  $\text{NaCl}$  обусловлены переходом от этtringита к менее прочной структуре монохлорида гидрохлоралюмината (Андреева..., 1973, №4).

Помимо рассмотренных в качестве добавок — ускорителей твердения используют силикат-глыбу в количестве 2–6 % от веса вяжущего, небольшие количества (до 0,1 %) сульфитно-спиртовой барды,

0,1–0,3 % сульфаминовой кислоты, оксихлорид магния, комплексные добавки и ряд других.

## 2.2. Известково-песчаные смеси

При безобжиговом окучковании существенное значение имеют способности, предусматривающие применение связок, вяжущие свойства которых проявляются в условиях повышенных температур и давлений (методы автоклавной обработки). Наиболее распространенной добавкой в автоклавных способах является известь, которая, реагируя с кремнеземом шихты и другими ее компонентами в присутствии жидкой фазы, дает продукты взаимодействия, сходные с образующимися при гидратации портландцементов. Химизм процессов в общем виде может быть представлен следующим образом:



Автоклавное упрочнение в принципе возможно в атмосфере как насыщенного, так и ненасыщенного пара; механизм взаимодействия при этом существенно различен.

### 2.2.1. Атмосфера насыщенного водяного пара

Как известно, связь между равновесным давлением водяного пара  $P$  и абсолютной температурой  $T$  определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

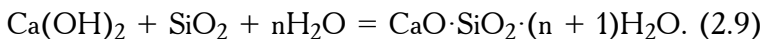
$$d\ln P/dt = \lambda/RT^2,$$

где  $\lambda$  — молярная теплота испарения (парообразования) при температуре  $T$ .

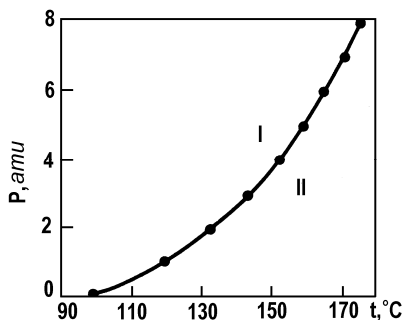
Отсюда следует, что определенной температуре автоклавирования соответствует строго фиксированное давление насыщенного пара в автоклаве (рис. 2.6).

По поводу механизма процессов автоклавного твердения в атмосфере насыщенного пара существуют две основные теории — химическая и физико-химическая (адсорбционная).

В соответствии с более ранней химической теорией Михаэлиса полагают, что при автоклавной обработке образуется гидросиликат кальция, связывающий исходную рыхлую композицию в монолит (Michaelis, 1911):



В.Ф. Журавлев считает, что в результате реакции образуется аморфный гидросиликат кальция  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , переходящий со временем в кристаллический. В.С. Завадский, учитывая состав материала, допускает также возникновение водных трехкальциевых феррита железа  $\text{C}_3\text{F}_{n+1}\text{H}$  и алюмината  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .



**Рис. 2.6. Зависимость избыточного давления  $P$  насыщенного водяного пара от температуры**

Водяной пар: I — ненасыщенный, II — пересыщенный

Эффект гидротермальной (автоклавной) обработки с позиций химической теории объясняется резким возрастанием скорости взаимодействия извести с кремнеземом при повышении температуры. Эта скорость становится практически приемлемой уже при 150–160 °С. По данным В.Н. Юнга, при 174,5 °С ( $P = 8$  ати) она возрастает по сравнению с обычными температурами в  $2^{15}$ – $4^{15}$  раза. Эти результаты согласуются с правилом Вант-Гоффа, по которому скорость элементарного химического акта повышается в 2–4 раза при увеличении температуры на 10 °С. Однако с ростом температуры лимитирующим этапом становится не элементарный химический акт, а диффузия исходных веществ к фронту и конечных — от фронта реакции, вследствие чего влияние температурного фактора постепенно падает. Так, подъем температуры на 10 °С в интервале 125–200 °С увеличивает скорость взаимодействия всего в 1,3 раза, причем особенно резко температурный коэффициент снижается при 175 °С и выше. Аналогичным образом изменяется прирост прочности. Повышение температуры обработки со 174,5 до 183 °С при ее длительности 8 ч увеличивает прочность образцов на 100 %, а от 183 до 191 °С — всего на 18 % (Бутт..., 1961).

Физико-химические представления о процессе автоклавного твердения известково-песчаных смесей разделяют В.Н. Юнг, А.В. Знаменский, К.Г. Дементьев, Г.Н. Сиверцев и др. (Розенфельд).

В.Н. Юнг считает, что при воздействии на кремнезем водных растворов извести, близких к насыщению, образуются вначале адсорбционные системы, которые со временем приближаются к стехиометрическим гидросиликатам  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , если жидкая фаза близка к насыщенному раствору гидрата извести.

А.В. Знаменский и К.Г. Дементьев полагают, что между гидратом окиси кальция и кремнеземом протекают только адсорбционные процессы. Г.Н. Сиверцев склоняется к тому, что начальная стадия отвердевания обуславливается адсорбцией извести на поверхности кварцевых частиц в согласии с уравнением Фрейндлиха (Жуховицкий...):

$$X = akC_k^m,$$

где  $X$  — количество адсорбированной извести;  $a$ ,  $k$ ,  $m$  — коэффициенты, учитывающие природу участвующих в процессе веществ;  $C_k$  — концентрация адсорбированного вещества (в данном случае в растворе).

По нашему мнению, химическая теория более правомерна. Действительно, количества веществ, участвующих в чисто адсорбционных актах, как правило, не подчиняются стехиометрическим соотношениям. Сомнительно, чтобы образование фаз определенного состава и их переход в другие фазы могли осуществляться на поверхности частиц, минуя перекристаллизацию через раствор. С позиций адсорбционной теории трудно объяснить возникновение хорошо закристаллизованных промежуточных фаз, переходящих при дальнейшей обработке в другие, также хорошо закристаллизованные гидросиликаты. На значительную роль чисто химических актов при твердении известково-песчаных композиций указывает отмеченная зависимость скорости процессов от температуры. Тем не менее нельзя полностью отрицать наличие и адсорбционных стадий взаимодействия в системе окись кальция — кремнезем — вода, особенно в начальный момент. Однако их роль, по видимому, незначительна (Бутт..., 1961).

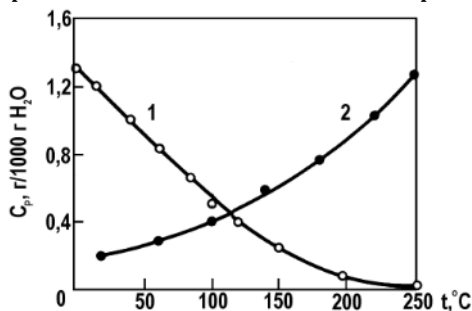
Вопрос о месте взаимодействия является одним из основных в теории гидротермальной обработки.

А.В. Волженский, Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович и др. полагают, что образование гидросиликата кальция протекает в водном растворе с участием ионов  $\text{OH}'$ . Последние гидратируют инертные молекулы  $\text{SiO}_2$ , делая их реакционноспособными по отношению к ионам  $\text{Ca}^{2+}$  (Волженский..., 1963; Бутт..., 1961).

И.А. Хинт предполагает наличие твердофазовой реакции между известью и кремнеземом, ссылаясь на то, что с повышением плотности известково-песчаных изделий увеличивается их прочность в результате автоклавной обработки (Хинт).

С учетом изложенного можно предположить следующий механизм твердения известково-песчаных смесей в атмосфере насыщенного пара.

Взаимодействие между известью и кремнеземом начинается после их растворения в воде. Разный характер (рис. 2.7) изменения растворимости этих веществ при повышении температуры приводит к тому, что вначале реакция протекает в насыщенном по извести растворе, в котором устойчивы высокоосновные гидросиликаты. Они выпадают до тех пор, пока раствор насыщен известью. После ее связывания в растворе повышается относительная концентрация кремнезема, вследствие чего начинают образовываться менее основные гидросиликаты.



**Рис. 2.7. Растворимость  $C_p$  гидрооксида кальция и аморфной кремнекислоты в чистой воде при различных температурах (Бутт..., 1961)**  
1 —  $\text{Ca(OH)}_2$ ; 2 —  $\text{SiO}_2$

Выпадающие новообразования высокодисперсны. Гидросиликаты кальция часто представлены желатинообразным веществом с размерами частиц не более  $100\text{--}300 \text{ \AA}$ . Такие частицы удерживают за счет адсорбционных сил большое количество воды, что приводит к образованию коллоидной структуры, препятствует растворению исходных компонентов и метастабильных промежуточных фаз. Однако высокодисперсная масса новообразований, по мере того как раствор по отношению к ним становится насыщенным, постепенно перекристаллизуется.

## 2.2.2. Атмосфера ненасыщенного водяного пара

В отдельных случаях при автоклавном упрочнении используют ненасыщенный (перегретый) водяной пар, что приводит к испарению воды из изделий вплоть до полного удаления влаги. В последнем случае остаются две возможности взаимодействия извести с кремнеземом: между двумя твердыми или между твердой и парообразной фазой. Рассмотрим возможный при этом механизм реакций.

Согласно одной из гипотез пары воды, адсорбируясь мономолекулярным слоем на поверхности компонентов, снижают их поверхностную энергию и облегчают отрыв молекул исходного вещества, что ускоряет взаимодействие между двумя твердыми фазами.

Второй вероятный механизм гидратации допускает взаимодействие только между твердой известью и паром, содержащим кремнезем, и основан на явлении пневматоллиза. Последнее состоит в том, что при определенных давлениях и температурах пар способен растворять кремнезем в количествах, в ряде случаев превышающих его содержание в воде. Известь при этом растворяется в значительно меньшей степени.

Хотя существуют определенные теоретические предпосылки автоклавного синтеза гидросиликатов кальция в ненасыщенной атмосфере, его практическое осуществление обычно приводит к неудовлетворительным результатам. Значительно возрастает время упрочнения изделий, о чем свидетельствуют исследования Нагаи, Корвина, Флинта, Ю.М. Бутта, Л.Н. Рашковича и др. (Бутт..., 1961). Поэтому А.В. Волженский отмечает, что если перегретый пар и допустим при запаривании материалов по способу Михаэлиса, то только в пределах, гарантирующих обязательное сохранение жидкой воды в изделии (Волженский). Последнего можно достичь введением в обрабатываемый материал хорошо растворимых веществ.

А.В. Волженский, вводя в запариваемые изделия гидроокиси натрия и калия, за короткое время получал при давлениях 15–18 ати и температурах 270–300 °С образцы с прочностью на сжатие 600–800 кг/см<sup>2</sup> (Бутт..., 1961).

Положительное влияние хорошо растворимых соединений основано на повышении температуры кипения растворов с увеличением концентрации добавок, что предотвращает испарение воды. Однако интересные идеи А.В. Волженского о возможности повышения температуры гидротермальной обработки введением хорошо растворимых соединений пока не нашли практического применения из-за высокой стоимости пригодных для этой цели веществ.

## 2.3. Продукты гидратации

Анализ процессов твердения портландцементов и известково-песчаных смесей показывает, что механизм их гидратационного упрочнения имеет много общего, при этом в принципе возникают одни и те же новообразования. Увеличение температуры приводит к повышению скорости взаимодействия и сокращению времени обработки изделий.

Однако и до настоящего времени состав и последовательность образования продуктов гидратации, их физико-химические свойства изучены недостаточно. Имеющиеся сведения нередко весьма противоречивы, как, например, данные о содержании воды в кристаллогидратах. Это объясняется тем, что одна часть воды в продуктах гидратации входит в решетку соединения, например в виде гидроксильных групп, а другая ее часть содержится в цеолитной форме и может обратимо удаляться.

В мелкокристаллических фазах возможна простая адсорбция значительных количеств воды. В прежних исследованиях не уделялось должного внимания унификации дисперсности исходных материалов, водотвердому отношению В/Т, количеству и составу примесей и другим факторам, оказывающим существенное влияние на состав и количество новообразований. Трудность изучения новообразований усугубляется тем, что несколько различных фаз могут иметь одинаковый химический состав.

В отсутствие достаточно надежных экспериментальных данных по составу и последовательности появления новообразований существенное значение приобретает термодинамический анализ.

### 2.3.1. Термодинамический анализ

Этот метод при изучении вяжущих достаточно эффективен, так как в принципе позволяет предсказать не только равновесный состав продуктов гидратации, но, используя ряд особенностей системы вяжущее — вода, и оценить последовательность их появления.

Особенность такой системы заключается в том, что ее можно рассматривать как состоящую из чистых конденсированных веществ.

Это следует из того, что не только компоненты, входящие в состав портландцемента (известь, кремнезем), но и продукты гидратации имеют относительно невысокую растворимость в воде. Последовательность появления новообразований в таких системах для однотипных реакций определяется по правилу В.И. Бабушкина и О.П. Мчедлова-Петросяна (Бабушкин..., 1972):

$$\Delta E = \Delta Z^0,$$

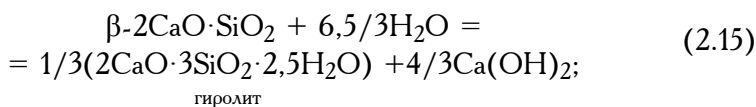
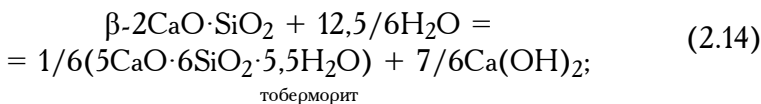
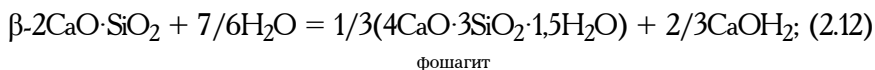
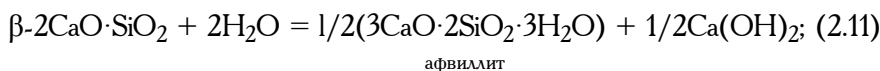
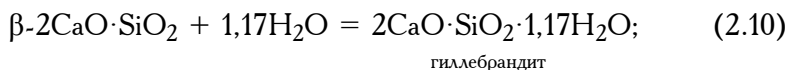
где  $\Delta E$  — разница между энергией активации прямой и обратной реакций, определяющая скорость суммарного процесса;

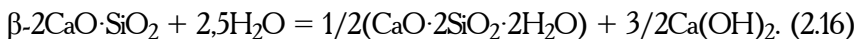
$\Delta Z^0$  — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала.

При этом полагают, что рассматриваемые реакции гидратации имеют однотипные механизмы. В таких процессах переход от менее устойчивого к более устойчивому соединению осуществляется последовательно с уменьшением изобарно-изотермического потенциала, т.е. выполняется известное правило Оствальда. Следует, однако, учитывать, что это правило может нарушаться под влиянием других факторов, например подложки (Полак), но обычно достаточна разница в 0,5 ккал, чтобы отдать предпочтение какой-либо реакции (Бабушкин..., 1962).

Ниже приводятся основные данные термодинамических расчетов, относящиеся только к системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Это ограничение, сокращая объем излагаемого материала, существенно не искажает общей картины гидратации цементов и известково-песчаных смесей, так как основными цементирующими соединениями в них являются гидросиликаты кальция.

*Гидратация  $\beta$ -двухкальциевого силиката.* Тепловой эффект ( $\Delta H^0_{298}$ ) и изобарно-изотермический потенциал рассмотрены для следующих реакций:





окенит

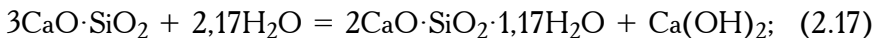
Исходя из рассчитанных значений  $\Delta Z$ , можно полагать, что при нормальных температурах вначале образуются ксонотлит и гиролит, превращающиеся далее в фошагит или тоберморит, а затем — в гиллебрандит. При повышении температуры до 100 °С возможно образование фошагита, переходящего в гиллебрандит, а при температурах более 100 °С образование гиллебрандита происходит сразу, без побочных реакций (Бабушкин..., 1972).

Порядок появления новообразований при нормальных температурах исходя из значений  $\Delta E$  отличается от определенного по величинам  $\Delta Z$ . Вначале образуется ксонотлит, превращающийся затем в фошагит или гиллебрандит и далее — в гиролит и тоберморит.

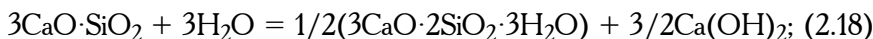
При повышенных температурах может образовываться только гиллебрандит.

Определение последовательности выпадения новообразований по значениям  $\Delta Z$  показывает, что гидратация  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  происходит с постоянным изменением состава гидросиликатов в сторону увеличения отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  и находится в хорошем согласии с данными экспериментальных исследований. Оно также согласуется с известными данными о том, что основная часть цементного геля представлена тоберморитоподобными гидросиликатами. Если учесть, что тобермориты имеют довольно неопределенное отношение  $\text{C}/\text{S}$ , составляющее 0,8—1,7, то расхождения, выявляющиеся при сопоставлении результатов анализа и экспериментальных исследований, представляются допустимыми.

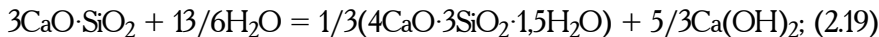
*Гидратация трехкальциевого силиката.* Отсутствие некоторых данных затрудняет проведение термодинамических расчетов для всех возможных реакций, в связи с чем были рассмотрены только следующие:



гиллебрандит



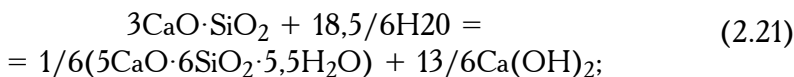
афвиллит



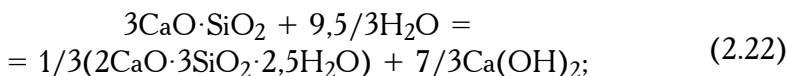
фошагит



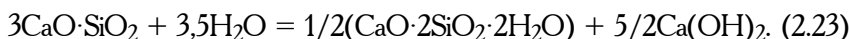
ксонотлит



тоберморит



гиролит



окенит

Из выполненных расчетов следует, что гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  соответствуют более значительные отрицательные значения  $\Delta Z$  и  $\Delta E$ , чем гидратации  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , что и обуславливает большую реакционную способность. Судя по величинам  $\Delta Z$ , при нормальных температурах вначале образуются афвиллит и окенит, затем более устойчивый ксонотлит, далее гиролит ( $\text{C}/\text{S}$  колеблется от 0,5 до 1,0 и более), фошагит, тоберморит и, наконец, гиллебрандит. С повышением температуры порядок появления новообразований почти не изменяется, несколько возрастает относительная устойчивость ксонотлита (Бабушкин..., 1972).

Порядок появления новообразований исходя из значений  $\Delta E$  отличается от определенного по величинам  $\Delta Z$ . Вначале образуются афвиллит и ксонотлит, затем фошагит и гиллебрандит и далее — тоберморит, гиролит и окенит. Этот порядок выпадения новообразований представляется более правильным, так как в соответствии с ним одним из наиболее устойчивых соединений оказывается тоберморит.

Поскольку продукты гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  представляют основную часть гидросиликатов, образующихся при взаимодействии портландцементов с водой, то отсюда следует, что тоберморитоподобные соединения должны составлять основную часть цементного геля. Этот вывод согласуется с современными представлениями о структуре цементного камня.

Общее для гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  состоит в том, что устойчивость гидросиликатов возрастает при увеличении водотвердого отношения ( $\text{В}/\text{Т}$ ) и понижении температуры. Для суспензий  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  оптимум  $\text{В}/\text{Т}$  составляет соответственно более 5 : 1 и 3 : 1, при этом в первой системе тепловой эффект реакций увеличивается в 2–2,5 раза, а во второй — в 1,5–2 раза (Мчедлов-Петросян..., 1970).

Реакции в системе известь — кремнезем — вода. Для этой системы методом расчета по составам оценены величины  $\Delta Z$  реакций образования гиллебрандита, афвиллита, фошагита, ксонотлита, риверсайдита, тоберморита, пломбиерита, гиролита и окенита (Бабушкин..., 1972). Основные результаты расчетов позволяют сделать следующие выводы.

Изобарно-изотермические потенциалы появления всех новообразований независимо от соотношения кремнезема и извести имеют отрицательные значения, т.е. появление любого из обсуждаемых кристаллогидратов термодинамически возможно.

Для состава  $C/S = 2 : 1$  и более основных в интервале температур  $25-200^\circ\text{C}$  вероятнее всего образование гиллебрандита. Для составов, имеющих  $C/S = 3 : 2$ ,  $4 : 3$  и промежуточных между ними, наиболее предпочтительно появление фошагита. При отношении  $C/S = 1 : 1$  и температурах до  $90^\circ\text{C}$  более устойчивы тобермориты, а выше  $100^\circ\text{C}$  — ксонотлит. При отношении  $C/S = 5 : 6$  и температурах до  $220^\circ\text{C}$  также наиболее стабильны тобермориты, а выше  $220^\circ\text{C}$  — ксонотлит. Для состава  $C/S = 2 : 3$ ,  $1 : 2$  и более кислых при температурах до  $200^\circ\text{C}$  предпочтительнее образование гиролита.

В отсутствие избытка  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  наиболее устойчивы гиллебрандит, фошагит и ксонотлит (последний только при температурах выше  $100^\circ\text{C}$ ). Тоберморит и гиролит стабильны при низких температурах, однако имеют тенденцию к переходу в ксонотлит при  $170-220^\circ\text{C}$  и более. Во всем интервале температур наименее устойчивы афвиллит и окенит. Первый имеет тенденцию к переходу в фошагит, а второй — в гиролит и тоберморит.

При избытке  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  все гидросиликаты стремятся к переходу в гиллебрандит, а при избытке  $\text{SiO}_2$  — в гиролит. Исключение составляет афвиллит, который при избытке кремнезема имеет тенденцию к превращению в гиролит только при температурах до  $175^\circ\text{C}$ . При более высоких ее значениях предпочтительным является процесс перехода афвиллита в фошагит.

На порядок выпадения новообразований из раствора, помимо величин  $\Delta Z$  и  $\Delta E$ , значительное влияние оказывает стадия кристаллизации. Будучи фазовым превращением, она подчиняется уравнению изобары:

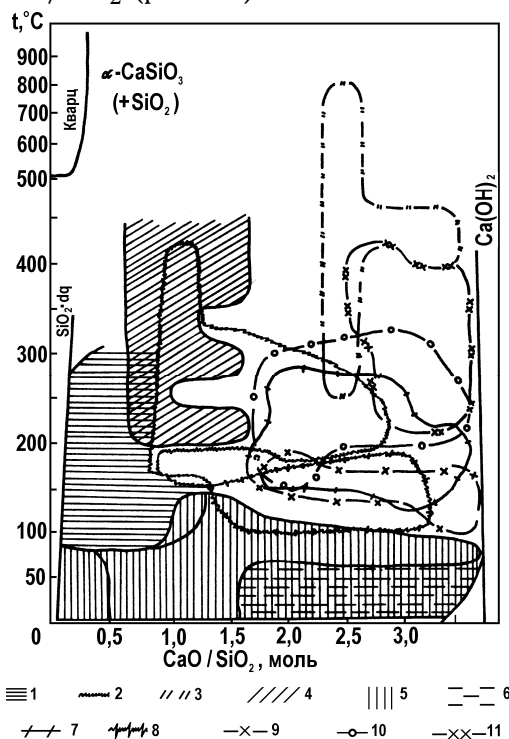
$$d\ln K_p/dT = \Delta H_n/RT^2,$$

где  $\Delta H_n$  — теплота фазового перехода.

Изменение  $\Delta Z$  процесса кристаллизации всех гидросиликатов отрицательно (Бабушкин..., 1972), т.е. этот процесс для них термодинамически возможен. Однако изменение температуры в зависимости от величины и знака теплоты фазового перехода различным образом влияет на кристаллизацию отдельных гидросиликатов. При обычной температуре наиболее предпочтительно выпадение из растворов гиллебрандита и тоберморитов. При ее повышении создаются более благоприятные термодинамические условия для кристаллизации гиллебрандита, фошагита, ксонотлита, риверсайдита и тоберморита, имеющих

положительные значения  $\Delta H_{298}$ , однако затрудняется выпадение пломбиерита, гиrolита, окенита ( $\Delta H_{298} < 0$ ).

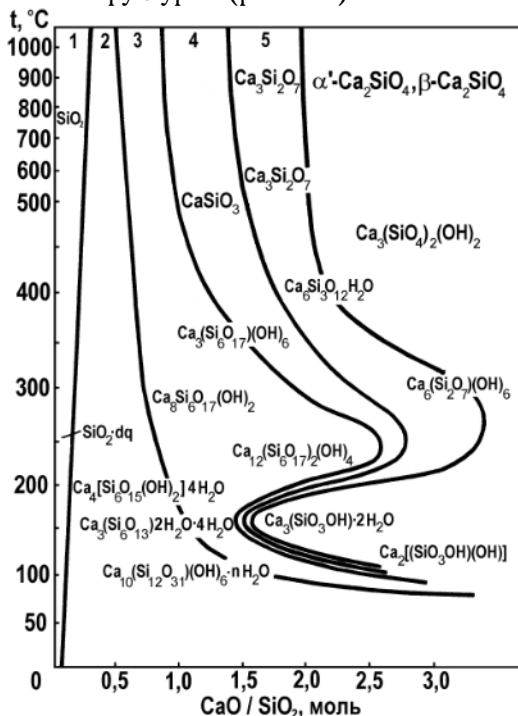
Результаты термодинамического анализа последовательности выпадения новообразований находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными исследованиями, а совокупность расчетных и опытных данных позволяет наметить области устойчивого существования гидросиликатов. Одна из самых обстоятельных работ в этом направлении выполнена Ю.М. Буттом с соавторами (Фазовые..., 1969). Построенная ими диаграмма достаточно наглядно показывает области устойчивости гидросиликатов в зависимости от температуры и соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (рис. 2.8).



**Рис. 2.8. Зависимость фазового состава гидратных новообразований в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  от температуры гидратации и отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (по усредненным данным (Фазовые..., 1969))**

1 —  $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$ ; 2 —  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ; 3 —  $\text{C}_2\text{SH}_2$ ; 4 —  $\text{CSH (B)}$ ; 5 —  $\text{CSH (I)}$ ; 6 —  $\text{C}_2\text{SH (II)}$ ; 7 —  $\text{C}_2\text{SH (B)}$ ; 8 —  $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ ; 9 —  $\text{C}_2\text{SH (A)}$ ; 10 —  $\text{C}_2\text{SH (C)}$ ; 11 —  $\text{C}_3\text{SH}_2$

В этой же работе установлена связь между фазовым составом новообразований и их структурой (рис. 2.9).



**Рис. 2.9. Связь между фазовым составом гидросиликатов кальция и их структурой (зависимость степени полимеризации кремнекислородного радикала от температуры гидратации и отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  — по усредненным данным)**

1 — каркасные; 2 — сетки; 3 — цепочные; 4 — цепочечные; 5 — ди-ортогруппы (Фазовые..., 1969)

Из более ранних можно указать на работу Дж. Бернала, в которой области устойчивого существования гидросиликатов построены на основе данных рентгеноструктурных исследований (Бернал).

### 2.3.2. Характеристики индивидуальных новообразований

В природных условиях обнаружено значительное количество продуктов гидратации цементных композиций, основные характеристики которых даны в работах (Бабушкин..., 1972; Бутт..., 1961; Горшков..., 1963; Гидросиликаты...) Часть из них синтезирована. Кроме

того, искусственно получен ряд не найденных в природе индивидуальных фаз. Состав, кристаллохимическое строение и физико-химические свойства индивидуальных новообразований еще недостаточно изучены, хотя существенно влияют на строение и технические свойства цементного камня. Ниже рассмотрены характеристики индивидуальных новообразований, присутствие которых вероятно в продуктах безобжигового ускокования (Лотош, Процессы....)

*Гидросиликаты кальция.* Это наиболее обширный класс новообразований. Кристаллохимические и технологические свойства их представлены в табл. 2.2 и 2.3. Дополнительные характеристики гидросиликатов кальция приводятся ниже.

Таблица 2.2

Кристаллохимические (1) и стехиометрические (2) формулы гидросиликатов кальция

| Минерал                                       | 1                                                                                                | 2                                                              |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Гиллебрандит                                  | $\text{Ca}_2[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$     | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$  |
| Афвиллит                                      | $\text{Ca}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2$                               | $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$    |
| Фошагит                                       | $\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_6$                                             | $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  |
| Ксонотлит                                     | $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$                                             | $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$     |
| Риверсайдит                                   | $2\{\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$        | $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$    |
| Тоберморит                                    | $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$             | $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  |
| Пломбиерит                                    | $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$            | $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$ |
| Гиролит                                       | $\text{C}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                    | $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  |
| Окениит                                       | $3\{\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ | $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$     |
| Трускоттит                                    | $4\{\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$                           | $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$  |
| Некойт                                        | $\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$      | $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$     |
| Трехкальциевый<br>двуводный гид-<br>росиликат | $[\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$                | $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$     |
| Двухкальциевый<br>двуводный гид-<br>росиликат | —                                                                                                | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$     |

Таблица 2.3

## Технические свойства гидросиликатов кальция (Сатакин...)

| Состав гидросиликатов                                              | C/S в исходной смеси | Автоклавная обработка          | Форма кристаллов         | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup> | C, %       | M, раз  | $\rho_{\text{св.}}$ , кгс/см <sup>2</sup> | $\rho_{\text{нв.}}$ , кгс/см <sup>2</sup> |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|------------|---------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Тоберморит CSH (B)                                                 | 0,66                 | При 150–235 °C в течение 1 сут | Волокна                  | 2,7                        | 1,32/1,48*                   | 48,4/40,1* | 10/15   | 325/243*                                  | 32/8,5*                                   |
| Тоберморит собственно C <sub>4</sub> S <sub>5</sub> H <sub>5</sub> | 0,8                  | При 175–200 °C до 5 сут        | Тонкие пластинки         | 2,44                       | 1,33/1,71                    | 47,4/33,2  | 13/6    | 165/230                                   | 30/20                                     |
| Ксонотлит C <sub>5</sub> S <sub>5</sub> H                          | 0,8–1,5              | При 180–386 °C до 7 сут        | Волокна                  | 2,7                        | 1,15/1,5                     | 56,9/40,4  | 15/11   | 125/165                                   | 75/60                                     |
| Гилебрандит C <sub>2</sub> SH (A)                                  | 1,8–2,4              | До 200 °C в течение 4 сут      | Призматические пластинки | 2,8                        | 1,13/1,36                    | 57,0/49,0  | 75/>100 | 19/70                                     | 15/15                                     |
| Гилебрандит C <sub>2</sub> SH (C)                                  | 1,8–2,4              | до 250 °C до 10 сут            | Неправильные зерна       | 2,67                       | 1,01/1,38                    | 64,0/46,7  | 15/93   | 18/155                                    | 25/40                                     |

\* В знаменателе — данные синтезированных гидросиликатов, карбонизированных в течение 45 сут

*Группа тоберморитов.* Тобермориты образуются при гидратации цемента в обычных производственных условиях. Группа охватывает ряд фаз, состав и степень закристаллизованности которых меняются в широких пределах, но их общая структура напоминает структуру тоберморита, первоначально обнаруженного в Ирландии в виде природного минерала (Gutteridge...; Structural..., 1981; Кузнецова...; Structural..., 1997; Taylor).

В связи с широкой и часто непрерывной изменчивостью характеристик соединений тоберморитовой группы любая система их классификации в известной степени произвольна. Обычно в нее включают риверсайдит, собственно тоберморит и пломбиерит, отличающиеся друг от друга различным количеством кристаллизационной воды. Эти минералы в природе встречаются очень редко. Тобермориты, полученные искусственно в гидротермальных условиях, обозначаются как CSH (B). Отношение C/S в них меняется от 0,83 до 1,75 и более. Волокнистая структура последних весьма близка к структуре природного пластинчатого тоберморита.

При нагревании CSH (B) до 100 °C содержание воды снижается до 1 моля на 1 моль SiO<sub>2</sub>. Эти потери воды обратимы, поскольку она находится между структурными слоями, и сопровождаются уменьшением расстояния между ними с 14 до 11,3 Å. Однако при повторном увлажнении межплоскостное расстояние CSH (B) увеличивается только до 12,8 Å (Gutteridge...) Нагрев до 220 °C уменьшает содержание воды до 0,5 моля на 1 моль SiO<sub>2</sub>. Полное обезвоживание наступает при 450–550 °C. Выше 800 °C обезвоженная решетка CSH (B) перестраивается в решетку β-воластонита, что сопровождается выделением значительного количества тепла и резкой усадкой образца. Таким же образом ведет себя и природный тоберморит, который около 900 °C превращается в β-воластонит (псевдоволастонит).

Тоберморит и CSH (B) неустойчивы к воздействию влажного углекислого газа. Углекислый газ поглощается в количествах, эквивалентных содержанию CaO. Однако на термограммах не обнаруживается эндотермического эффекта разложения кристаллического карбоната кальция. Последнее объясняют или образованием промежуточного соединения, из которого постепенно выделяется CO<sub>2</sub>, или тем, что появляющийся карбонат весьма дисперсен (Asano..., №913; Baird...) Скорость карбонизации тоберморита составляет 0,65 мкм/ч (Изучение..., 1975, №5). По другим данным, при относительной влажности среды 100% и концентрации CO<sub>2</sub>, равной 30%, через два года наблюдается

незначительное разложение этого гидросиликата (Изучение..., 1975, №5; Sauman...)

*Афвиллит.* Встречается в природе редко в виде бесцветных или белых призматических кристаллов, которые вырастают до размеров в несколько сантиметров, превышающих размеры кристаллов других гидросиликатов кальция. Химические свойства минерала не изучены. При нагревании афвиллита образуются две промежуточные фазы. Первая (некристаллическая, 80–90 % по кремнию) образуется при 250–300 °С и имеет структуру, подобную минералу киллалаиту  $C_3OH(Si_2O_6OH)$ . При 300–500 °С первая фаза превращается в некристаллическую киллоанитоподобную фазу  $\gamma-Ca_2SiO_4 \cdot Ca_4Si_3O_{10}$ , содержащую упорядоченные  $\gamma-Ca_2SiO_4$  и слои трисиликата (Thermische...)

Афвиллит получают размолот  $C_3S$  с водой в шаровой мельнице при комнатной температуре, а также гидротермальной обработкой  $\beta$ - или  $\gamma-C_2S$ , известково-кремнеземистых смесей при отношении  $C/S = 3/2$  и температурах 110–160 °С.

*Ксонотлит.* Встречается в виде сплошных масс минералов волокнистого или игольчатого строения, белого, серого или бледно-розового цвета. В кавказских месторождениях находится в виде так называемой горной шерсти. По составу это основной гидросиликат с низким содержанием воды, который при нагревании вплоть до 710 °С не изменяется. Выше этой температуры обнаруживается некоторое изменение структуры, приводящее при 750–800 °С к образованию волластонита ( $\beta-CaO \cdot SiO_2$ ). Дегидратация протекает при 775–800 °С.

Ксонотлит трудно поддается карбонизации, хотя имеется природный карбонизированный ксонотлит (скоутит). Известен также ксонотлит, в котором часть ионов кальция изоморфно замещена ионами магния (юрупаит).

*Гиллебрандит.* Известен в природе и может быть получен искусственно. Природный гиллебрандит  $C_2SH$  встречается в виде радиально-волокнистых масс белого цвета. Искусственные модификации гиллебрандита получили название  $C_2SH$  (А),  $C_2SH$  (В),  $C_2SH$  (С).

$C_2SH$  (А) кристаллизуется в форме призматических пластинок, плотно срастающихся между собой. Прочность минерала на сжатие невысока и составляет для образцов с объемным весом 1 г/см<sup>3</sup> всего 5–20 кгс/см<sup>2</sup>. Карбонизируется он довольно медленно, но прочность образцов при этом возрастает в десятки раз. При нагревании до 600 °С кристаллы  $C_2SH$  (А) не изменяются, выше этой температуры образуется порошок  $\beta-C_2S$ , который при 900 °С превращается в  $\gamma-C_2S$ . Последнее трудно объяснимо, так как  $\gamma-C_2S$  является низкотемпературной модификацией двухкальциевого силиката.

Искусственный продукт волокнистого типа получил название  $C_2SH$  (В). Он разрушается влажным углекислым газом с образованием кальцита и аморфного кремнезема. Как и природный минерал, при нагревании начиная с  $550^\circ C$  теряет воду. Некоторые исследователи обнаруживали потерю массы в  $C_2SH$  (В) и при температуре около  $800^\circ C$ . Причиной этого может быть выделение воды из образующегося ксонотлита.

$C_2SH$  (С) образуется при гидратации  $\beta$ - и  $\gamma$ - $C_2S$ , кристаллизуясь в форме гранул. Механические свойства его невысоки, а структура не изучена. Дегидратация  $C_2SH$  (С) начинается при  $740^\circ C$  с образованием  $\gamma$ - $C_2S$ . Влажный углекислый газ разлагает  $C_2SH$  (С) с образованием кальцита и аморфного кремнезема.

*Синтетический двухкальциевый гидросиликат  $C_2SH_2$*  тесно связан с силикатами серии  $CSH$  (В). Характеризуется волокнистой структурой и рентгенографически неотличим от  $CSH$  (В). Химический состав его выражается формулой  $C_{1,7-2,0}SH_{2-4}$ . На термограмме этого соединения отсутствуют заметные тепловые эффекты. В чистом виде он может быть синтезирован при обычных температурах при взаимодействии кремнегеля с пересыщенным раствором извести. Получают  $C_2SH_2$  и при гидратации  $\beta$ - $C_2S$  в насыщенном растворе извести при температурах ниже  $70-100^\circ C$  и  $B/T = 20-30$ .

По современным представлениям  $C_2SH_2$  составляет основную часть геля гидросиликатов, образующегося при гидратации цемента (Волженский..., 1979; Ларионова; Исследование..., 1974).

*Трехкальциевый двуводный гидросиликат  $C_3SH_2$*  в природных условиях не встречается. Синтез  $C_3SH_2$  легко осуществляется путем гидротермальной обработки  $C_3S$  или других исходных материалов при надлежащем соотношении  $C/S$  и температуре  $250-300^\circ C$  в течение 5–10 сут.

Гидрат трехкальциевого силиката имеет игольчатые кристаллы, характеризуется большой устойчивостью к воде, не гидролизуются при  $20^\circ C$  в течение 68 сут, однако энергично взаимодействует с влажным углекислым газом, образуя кальцит и аморфный кремнезем.

Дегидратация  $C_3SH_2$  протекает в две стадии при 630 и  $740^\circ C$ . На первой стадии выделяется  $2/3$  всей воды. При нагревании до  $900^\circ C$  обезвоженный  $C_3SH_2$  разлагается на  $\gamma$ - $C_2S$  и  $CaO$ .

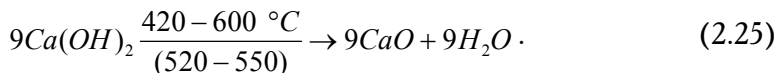
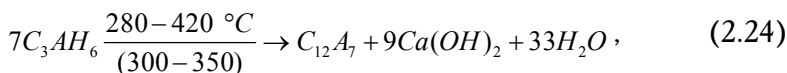
*Гидроалюминаты кальция* являются продуктами гидратации  $C_3A$ . В специальных случаях они могут составлять основу новообразований в некоторых типах вяжущих (глиноземистом цементе, ферроцементе и др.)

Состав и кристаллическая структура гидроалюминатов кальция так же разнообразны, как и гидросиликатов кальция. Они склонны к об-

разованию комплексных солей и как следствие дают кристаллы сложной формы и строения.

Шестиводный трехкальциевый алюминат  $C_3AH_6$  кристаллизуется в кубической сингонии и образует ряд разновидностей, которые имеют одинаковые показатели преломления и плотности независимо от различий во внешнем виде. Этот алюминат образуется при температуре ниже  $100^\circ C$ , когда метастабильные гексагональные гидроалюминаты кальция, отмеченные ниже, соприкасаются с водными растворами. Его можно приготовить гидротермальным способом при температуре около  $150^\circ C$  из кристаллических  $C_3A$  стекол или смесей гидроокислов надлежащего состава.

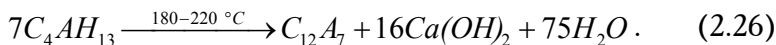
При нагревании  $C_3AH_6$  разлагается следующим образом (Кондрашенков..., 1974, в. 2 и №9; Пушнякова...):



Кубический  $C_3AH_6$  является устойчивым соединением, на воздухе и в атмосфере  $CO_2$  карбонизируется медленно.

Гидраты четырехкальциевого алюмината  $C_4AH_x$  кристаллизуются в виде малых, тонких гексагональных пластинок с совершенной спайностью. Существуют несколько соединений или кристаллических модификаций, состав которых выражается общей формулой  $C_4AH_x$ . Гидрат, находящийся в метастабильном равновесии с маточным раствором при  $25^\circ C$ , характеризуется формулой  $C_4AH_{19}$ . При хранении в вакууме при комнатной температуре (около  $18^\circ C$ ) и относительной влажности воздуха от 12 до 81 %  $C_4AH_{19}$  превращается в  $C_4AH_{13}$ . При температуре выше  $25^\circ C$   $C_4AH_{13}$  может также существовать в контакте с водными растворами.

$C_4AH_{13}$  неустойчив по отношению к двуокиси углерода (Asano..., №914) и при нагревании разлагается по схеме (Пушнякова...):



Близок по структуре к четырехкальциевому  $C_4AH_{13}$  двухкальциевый  $C_2AH_8$ . Указанные гидраты отличаются лишь величиной базального расстояния, равного  $7,92 \text{ \AA}$  у  $C_4AH_{13}$  и  $10,7 \text{ \AA}$  у  $C_2AH_8$  (Brevet).

*Гидросульфоалюминаты кальция.* Появляются при взаимодействии гипса с безводными алюминатами в растворе, причем образуются два гидросульфоалюмината —  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$  и

$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O$ .  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$  встречается в виде природного минерала этtringита. Искусственным путем трисульфат получают при взаимодействии раствора сульфата алюминия с известковой водой или смешением раствора алюмината кальция с раствором гипса и извести. Это соединение растворяется в воде с отщеплением алюминатного геля, гипса и  $Ca(OH)_2$ . В растворах, содержащих повышенное количество извести или гипса, растворимость  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$  заметно меньше, в связи с чем разложение этого соединения в значительной мере задерживается.

*Этtringит* имеет сложную пористую кристаллическую структуру, причем система пор образует каналы. Молекулы воды в нем сверх 30 располагаются не только в каналах внутри кристаллов, но также в дефектных местах кристаллов и адсорбируются на их поверхности (Skobinskaya...)

При нагревании высокоосновного гидросульфоалюмината кальция из него удаляется слабо химически связанная вода, и уже сушка при  $105^\circ C$ , как показывают рентгенограммы исходных и конечных образцов, приводит к полному разрушению первоначальной кристаллической структуры, поскольку молекулы воды (с 10 по 27) имеют одинаковую, относительно невысокую внутреннюю энергию связи порядка  $0,8-1,0$  кДж/моль (Казанский). Кривые ДТА этого соединения характеризуются одним эндотермическим пиком, температура которого, по сообщениям разных авторов, колеблется в пределах  $110-150^\circ C$ . При термической обработке во влажных условиях (в дистиллированной воде) этtringит остается неизменным до  $93^\circ C$ . Автоклавная обработка в среде насыщенного водяного пара при  $149^\circ C$  вызывает переход этtringита в моносульфалюминат кальция, при  $232^\circ C$  здесь появляется фаза  $C_3AH_6$  и вместе с тем имеется еще значительное количество непрореагировавшего этtringита (Mehta).

Этtringит достаточно легко карбонизируется (Asano..., №914).

$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O$  можно получить, добавляя к метастабильному раствору алюмината кальция насыщенный раствор извести, содержащий гипс в такой концентрации, чтобы отношение  $CaSO_4/Al_2O_3$  в исходной смеси составило около единицы. При избытке гипса образуется этtringит, при недостатке — предположительно твердый раствор с  $C_4AH_{13}$ .

В зависимости от температуры и относительной влажности различают несколько разновидностей твердой фазы. При  $20^\circ C$  гидрат, находящийся в равновесии с раствором, содержит около 16 молекул  $H_2O$ . Эта фаза начинает дегидратировать при относительной влажности ниже 90 %, при относительной влажности 35 % превращается в гидрат с 12 молекулами  $H_2O$ ; при давлении пара, равном 0,2 мм рт.

ст., сохраняется 10 молекул воды. При 110 °С содержание воды снижается до 7 молекул.

## 2.4. Структура и прочность цементного камня

Структуру и прочность затвердевшего цементного камня в значительной мере определяют количество и свойства основных продуктов гидратации цемента (гидросиликатов, гидроокиси и гидроалюминатов кальция).

*Структура.* Исследования с помощью электронной микроскопии и других современных физико-химических методов подтверждают, что основная часть новообразований при взаимодействии цемента с водой возникает в виде гелевидных масс, состоящих преимущественно из субмикрокристаллических частичек гидросиликатов кальция. Эти частички характеризуются кристаллической структурой, но высокая дисперсность обуславливает их коллоидные свойства. В настоящее время установлено, что около 75 % коллоидной фракции затвердевшего портландцементного теста (так называемый цементный гель) составляют тоберморитовые новообразования (тоберморитовый гель). Тоберморитовый гель является одним из основных связующих компонентов в затвердевшем портландцементном тесте, определяет процессы его схватывания и твердения, конечную прочность и другие свойства (Химия...)

Структура тоберморитоподобных гидросиликатов меняется с течением времени. В частности, прямыми визуальными наблюдениями методом растровой электронной микроскопии установлено, что в первые сутки твердения образуются волокнистые кристаллы, имеющие средний диаметр 0,2 мкм и длину порядка 2-20 мкм. Такие волокнистые кристаллы часто пересекаются друг с другом под разными углами; в местах пересечения на этой стадии твердения наблюдаются контактные наложения и переплетения (коагуляционные), а также срастания (кристаллизационные). В дальнейшем размер и число кристаллов увеличиваются, происходит их срастание. Через 28 сут отдельные волокнистые кристаллы уже не встречаются, а структура материала становится еще более плотной и компактной (Горелова...)

В общей гелевидной массе размещаются непрореагировавшие остатки цементных зерен и относительно крупные (неколлоидные) кристаллы гидрата окиси кальция и некоторых других новообразований, видимые в оптический микроскоп. Микротвердость кристаллической гидроокиси кальция (портландита) достаточно велика и составляет 10–20 кгс/мм<sup>2</sup> (Топильский...) Портландит достигает обычно 20–30% массы сухого цементного геля или 1/6–1/5 его общего объема

(Feldman). Кроме того, наблюдают капиллярные поры размером в поперечнике от 0,1 до 10 мкм и сферические воздушные поры размером от 50—100 мкм до 2 мм, которые образуются в небольшом (2—5 %) количестве вследствие вовлечения воздуха при изготовлении теста.

Таким образом, цемент при твердении превращается в прочное камневидное тело, являющееся трехфазной системой (твердая фаза — вода — воздух) и характеризующееся капиллярно-пористым строением.

Средняя удельная поверхность полностью гидратированных цементов, несмотря на широкий интервал колебания химических составов исходных образцов, отличается незначительно. Этот факт иногда используют для доказательства того, что различия в химическом составе цементов лишь в очень малой степени влияют на физические и механические характеристики гидратированных продуктов (Химия...) С увеличением продолжительности гидратации удельная поверхность гидратированного цемента возрастает и составляет 240—890 м<sup>2</sup>/г, после чего происходит ее стабилизация и последующее уменьшение (Мчедлов-Петросян..., 1973; Рунова...)

На величину удельной поверхности цемента оказывают влияние несколько факторов. Она уменьшается с увеличением продолжительности гидратации свыше 7—10 дней, повышением водоцементного отношения и ростом температуры тепловлажностной обработки (Мчедлов-Петросян..., 1973).

Цементный гель с сильно развитой удельной поверхностью обладает высокой пористостью, которая оценивается величиной, близкой к 28 % (Kavamura). По размерам поры классифицируются на микропоры (гелевые поры), диаметр которых составляет 20—100 Å, переходные (промежуточные) поры (100—2000 Å), макропоры (капиллярные поры) с размерами 700—15000 Å. Основной объем пор (70—80 %) в цементном камне месячного возраста обычно занимают капилляры диаметром менее 1 мкм. Система пор в зависимости от возраста геля, исходного В/Ц и других факторов характеризуется сплошностью или прерывностью. В свежеприготовленном тесте пространство, занятое порами, состоит из непрерывных промежуточных капилляров, однако в созревшем тесте капилляры могут стать прерывными, в частности при исходном В/Ц более 0,7 (Kavamura; Данюшевский..., 1974).

Исследования показали, что часть пустот в цементном камне представляет собой не жесткие поры с узкими шейками, а межслоевое пространство, которое частично смыкается при удалении из них воды. Найдено, что после выдержки сухих образцов во влажной среде вода вновь поглощается с регенерацией структуры и повторная сушка происходит так же, как первая (Feldman).

Твердение при повышенных температурах изменяет структуру и пористость цементных композиций. Удельная поверхность цемента, твердевшего при 60–90 °С, на 20–40 % меньше удельной поверхности образцов, твердевших в нормальных условиях. Образцы цемента, твердевшие при 100 °С, имеют общий объем пор, примерно в 1,5 раза больший, чем образцы, гидратация которых осуществлена при нормальной температуре. При этом происходит заметное снижение пор радиусом менее  $5 \cdot 10^{-5}$  см и увеличивается количество макропор размером  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  см. Последние составляют 85–90 % (Иванов...; Щуров...; Мчедлов-Петросян..., 1973).

Увеличение среднего размера пор при повышении температуры объясняется более быстрым ростом кристаллов новообразований в местах появления первых зародышей. Усиленное конвективное движение жидкой фазы в межзеренном пространстве ускоряет перенос растворенного вещества к местам появления первоначальных зародышей. Поэтому существенного отложения новообразований в достаточно широком промежутке между зернами не происходит; оно сосредоточивается у поверхности зерен и заполнителя. Возможно и испарение воды из структуры; при этом промежутки, заполненные в период гидратации паром или воздухом, остаются свободными.

Фазовый состав цементного камня существенно влияет на размер пор (Джабаров):

| Новообразование                            | CSH (II) | CSH (I) | CSH (B) | КСОНОТЛИТ | C <sub>2</sub> SH (C) | C <sub>2</sub> SH (D) |
|--------------------------------------------|----------|---------|---------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| Характерный размер пор, см $\cdot 10^{-5}$ | 0,02     | 0,08    | 0,28    | 0,9       | 17                    | 35                    |

Как видно, тоберморитовые структуры имеют поры наименьшего размера, а высокоосновные гидросиликаты — наибольшего. Это объясняется тем, что размер пор определяется главным образом величиной кристаллов продуктов гидратации, размеры которых возрастают от CSH (сотые доли микрона) к C<sub>2</sub>SH (2–3 мкм). В принципе, по данным фазового анализа можно определить, какого размера поры преобладают в структуре цементного камня (Джабаров; Данюшевский..., 1977).

Удельная масса цемента при гидратации уменьшается вначале скачкообразно, а потом более медленно. В целом она снижается с 3,21 г/см<sup>3</sup> у исходного цемента до 2,11 г/см<sup>3</sup> у цементного камня, твердевшего с большим количеством воды. Это объясняется тем, что удельный объем цементного геля всего 0,567 см<sup>3</sup>/г и после окончания схватывания он почти не меняется. Объем твердой фазы в границах образца возрастает примерно на 60 %. С учетом гелевых пор действительное увеличение объема близко к 100 %. Это значит, что при переходе безводного цемента в гель последний образует и в пустотах

исходного образца, т.е. происходит одновременное во всех направлениях распространение геля в заполненное водой внутреннее пространство образца. Подробные сведения о кинетике кристаллизации различных минеральных составляющих цемента изложены в работах (Ludwig...; Козырева...)

Прочность цементного камня обуславливается рядом физико-химических явлений, сопровождающих процесс гидратации вяжущего. На первой стадии твердения преобладают структуры коагуляционного типа. После завершения фазовых переходов (кристаллизации, процессов полимеризации гидросиликатов кальция и т.п.) возникает конечная структура, где основную роль в создании прочности играют кристаллизационные контакты. Переход от коагуляционной к кристаллизационной структуре резко повышает прочность цементного камня, так как прочность кристаллизационных контактов примерно на 2—3 порядка выше, чем коагуляционных. Этот переход носит четко выраженный характер. Значения сил сцепления, промежуточные между коагуляционными и кристаллизационными, наблюдаются редко (Урьев...; Экспериментальное...; Изучение..., 1973).

Механические свойства гидратированного цемента определяются его структурой (удельной поверхностью, пористостью и т.д.), которая существенно зависит от соотношения основных новообразований (тоберморитов, гидроокиси, гидроалюминатов и гидроферритов кальция). Это соотношение в свою очередь зависит от тонкости измельчения вяжущего и, прежде всего, его минералогического состава. При этом вклад того или иного минерала цемента в создание прочности меняется в различные периоды гидратации (табл. 2.1).

Так, на ранней стадии твердения портландцемента основной вклад в создание прочности вносят быстро кристаллизующиеся гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция, а также гидросульфалюминат и гидроокись кальция (Миронов...) Процесс кристаллообразования при гидратации  $C_3A$ ,  $C_4AF$  и сульфалюминатов кальция заканчивается в основном в первые 6 ч (Козырева...) В более поздние сроки прочность цементного камня определяют гидросиликаты кальция. Основным носителем прочности в этот период является алитовая составляющая, а остальные минералы имеют подчиненное значение.

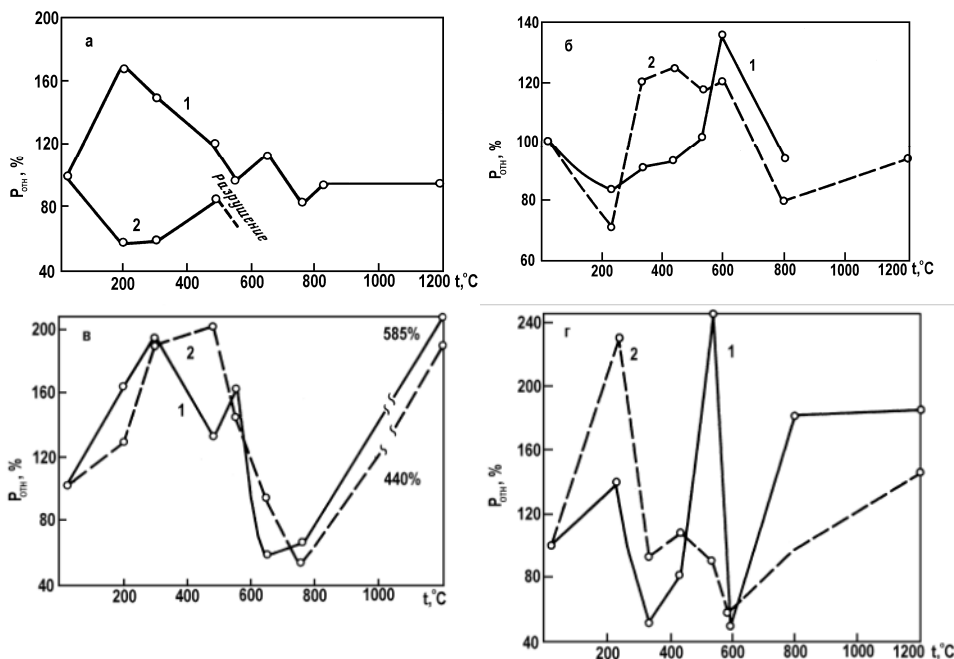
Однако необходимо отметить, что свойства цементного камня не находятся в четкой аддитивной зависимости от его минералогического состава и количества тех или иных новообразований. С.Д.Окорочков показал, что добавки  $\beta$ - $C_2S$  в первые сроки твердения снижают прочность  $C_3S$  значительно сильнее, чем по правилу аддитивности. При длительном твердении (3—6 мес.) наблюдается обратное явление. Смесь  $C_3A$  и  $C_3S$  всегда показывает намного большую прочность, чем

следует из правила аддитивности. Прочность этой смеси может превышать ее в чистом  $C_3S$  более чем на 30 %, хотя для чистого  $C_3A$  она намного меньше, чем для  $C_3S$ . Подобное положение наблюдается и в смеси  $C_3S - C_4AF$  и  $\beta-C_2S - C_3A$  (Окорочков).

Нарушение правила аддитивности как при обычных, так и при повышенных температурах объясняется химическим взаимодействием минералов и различиями в условиях образования кристаллического сростка продуктов реакции.

Прочность цементного камня не остается постоянной и после завершения процессов гидратационного упрочнения. Она изменяется в результате фазовых переходов и влияния атмосферы.

Фазовые переходы, как правило, сопровождаются разупрочнением структуры и вызываются обычно превращением неустойчивых гексагональных гидроалюминатов в устойчивый кубический  $C_3AH_6$ , переходом этtringита в моносulfатную форму и т.п. (Revay; Бутт..., 1971).



**Рис. 2.10. Изменение прочности гидратированного алита (а), белита (б), трехкальциевого алюмината (в) и четырехкальциевого алюмоферрита (г) при нагревании (Некрасов)**

100 %: а — 566 кгс/см<sup>2</sup>, б — 136, в — 83, г — 57 кгс/см<sup>2</sup>; 1 — через 1 сут после нагрева, 2 — через 28 сут после нагрева

Влияние атмосферы выражается в воздействии на цементный камень химически активных ее составляющих, прежде всего углекислого газа. Установлено, что при поверхностной карбонизации повышается прочность гидросиликатов и снижается — алюминатов и алюмоферритов кальция. При карбонизации во влажной среде прочность всех клинкерных минералов увеличивается. Это объясняется выведением гидроокиси кальция из жидкой фазы в результате ее перевода в кальцит, разрушением гелеобразных гидросиликатных и гидроалюминатных оболочек вокруг негидратированных зерен цемента с превращением их в кальцит и аморфные кремнезем и глинозем, что способствует дополнительной гидратации цемента. Снижение прочности алюминатной и алюмоферритной фаз в сухой среде обусловливается, по-видимому, образованием плотных пленок гидрокарбоалюмината кальция на зернах исходных минералов (Терехович...; Сорочкин..., 1975; Андреев...; Supercritical...)

Однако следует подчеркнуть, что процесс карбонизации, повышая механическую прочность цементного камня, снижает его термостойкость, так как уже при относительно низких ( $750\text{--}760\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температурах кальцитная связка разлагается с выделением большого количества газообразной фазы.

Существенный интерес представляет изменение прочности гидратированных образцов при нагревании. Такие данные применительно к алиту, белиту, трехкальциевому алюминату и алюмоферриту кальция представлены на рис. 2.10 (а—г).

При нагревании гидратированного алита (рис. 2.10, а, 1) до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  прочность образцов повышается, что объясняется усиленной кристаллизацией и уплотнением гидрата окиси кальция, а также обезвоживанием, сопровождаемым уплотнением гидросиликатов кальция. При  $200\text{--}480\text{ }^{\circ}\text{C}$  прочность постепенно снижается, что связано с удалением цеолитной воды из тоберморитового геля, но в этом температурном интервале прочность превышает первоначальную.

Резкое снижение прочности алитовых образцов наблюдается при прогреве до  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  вследствие дегидратации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , нарушающей структуру цементного камня. После этого прочность при нагревании до  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  повышается за счет развития процессов спекания, но затем вновь снижается. Минимум прочности при температуре около  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  объясняется удалением из гидросиликатов химически связанной воды. В температурном интервале  $550\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$  прочность прогретых образцов уменьшается до первоначальной. Дальнейшее нагревание не приводит к существенному изменению прочности, которая сохраняется довольно высокой из-за развития процессов частичного спекания, хотя

цементный камень имеет трещиновато-пористую структуру, связанную с удалением воды на предыдущих стадиях.

После хранения алитовых образцов, прогретых до 200–300 °С, их прочность резко падает (рис. 2.10, а, 2). Это можно объяснить дополнительной гидратацией алита, так как пористость его при сушке увеличивается, что облегчает доступ влаги к его зернам. Гидратация и связанное с этим увеличение объема, изменение состава продуктов гидратации приводят к внутренним напряжениям, сопровождаемым понижением прочности. Разрушение при хранении образцов, нагретых до 500 °С и более, объясняется гидратацией окиси кальция, что приводит к увеличению ее объема примерно в 2,5 раза.

При нагревании белита (рис. 2.10, б, 1) до 300 °С прочность его повышается, что объясняется обезвоживанием основного продукта гидратации — двухкальциевого гидросиликата, сопровождаемым уплотнением геля. При нагреве до 200–250 °С прочность гидратированного белита постепенно снижается, по-видимому, за счет удаления цеолитной воды. Далее она повышается до исходной за счет процессов усадки и спекания в интервале температур 480–580 °С. Спад прочности, наблюдаемый при нагревании алитовых образцов и обусловленный разложением гидроокиси кальция, здесь отсутствует, так как белит гидратируется с выделением весьма малых ее количеств. Дальнейшее изменение прочности белитовых образцов аналогично изменению прочности алитовых и объясняется теми же причинами, а также превращением при 700–750 °С  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  в  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . Большой рост прочности при температурах свыше 800 °С по сравнению с алитовыми образцами объясняется тем, что структура белита на предыдущих стадиях была подвергнута меньшим разрушениям.

Характер изменения прочности образцов в основном сохраняется и после их выдержки в воздушно-сухих условиях в течение 28 сут (рис. 2.10, б, 1), что объясняется меньшей гидратационной активностью белита.

Прочность образцов гидратированного трехкальциевого алюмината при нагревании до 230 °С заметно повышается, что связано с удалением адсорбированной воды (рис. 2.10, в, 1). Повышение температуры до 430 °С приводит к весьма заметному разупрочнению, которое можно объяснить разложением гексагональных и кубических гидроалюминатов на  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по реакциям (2.24), (2.26). Нагревание от 430 до 550 °С приводит к резкому повышению прочности образцов, по-видимому, вследствие уплотнения гидрата окиси кальция. Снижение прочности при 550–630 °С и ее последующий рост при более высоких температурах можно объяснить разложением гидроокиси кальция и спеканием образцов.

При хранении алюминатных образцов, нагретых до 430 °С, их прочность возрастает (рис. 2.10, в, 2), что можно объяснить дополнительным упрочнением быстро гидратирующихся алюминатов кальция. Снижение прочности при хранении образцов, прогретых до более высоких температур, обусловлено внутренними напряжениями в цементном камне, вызванными гашением свободной окиси кальция.

Изменение прочности алюмоферритов кальция при нагревании (рис. 2.10, г) определяется свойствами как гидроферритов, так и в еще большей степени гидроалюминатов, о чем свидетельствует симбатность кривых (рис. 2.10, в, г). Затруднение вызывает объяснение причин снижения прочности образцов при нагревании до 220 °С.

В работе (Бутт..., 1971) выполнены исследования по определению прочности искусственного камня, состоящего в основном из трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция ( $C_3A \cdot C_3S \cdot H_{31}$ ). Они показали, что прочность этого камня даже при незначительном повышении температуры резко падает (табл. 2.4). Объясняется это тем, что трехсульфатная форма полностью переходит в моносulfатную уже при 105 °С, что приводит к большим внутренним напряжениям. Известно, что в системе  $C_3A$  — сульфoалюминат они наибольшие (О деструкции...)

Таблица 2.4

Прочность на сжатие (в кгс/см<sup>2</sup>) искусственного камня из гидросульфoалюмината кальция в зависимости от продолжительности  $\tau$  и температуры  $t$  твердения (Бутт..., 1971)

| t, °С | $\tau$ , сут |            |            |            |            |
|-------|--------------|------------|------------|------------|------------|
|       | 1            | 7          | 28         | 90         | 180        |
| 20    | 120          | 125        | 150        | 150        | 170        |
| 60    | 230          | 260        | 280        | 200        | 80         |
| 90    | 220          | 260        | 250        | 100        | Разрушение |
| 120   | 55           | 32         | Разрушение | Разрушение | "          |
| 160   | 27           | Разрушение | "          | "          | "          |

Добавление к сульфoалюминатному камню 20 %  $SiO_2$  позволило стабилизировать его прочность при температурах до 90 °С во все сроки твердения. Методами ДТА и рентгенографии в камне были обнаружены только этtringит и кремнезем (Бутт..., 1971).