



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.07.29

(51) Int. Cl. **C04B 7/345** (2006.01)

(21) Номер заявки
201070191

(22) Дата подачи заявки
2008.07.16

(54) ОДНОФАЗНОЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ ВЯЖУЩЕЕ ВЕЩЕСТВО, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ЕГО ОСНОВЕ

(31) **10 2007 035 259.1**

(32) **2007.07.27**

(33) **DE**

(43) **2010.06.30**

(86) **PCT/EP2008/005785**

(87) **WO 2009/015770 2009.02.05**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**КАРЛСРУЕР ИНСТИТУТ ФЮР
ТЕХНОЛОГИ (DE)**

(72) Изобретатель:
**Бойхле Гюнтер, Штеммерманн Петер,
Швайке Уве, Гарбев Крассимир (DE)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) GUOKUANG SUN, ADRIAN R. BROUGH & J. FRANCIS YOUNG: "29Si NMR Study of the Hydration of Ca3SiO5 and beta-Ca2SiO4 in the Presence of Silica Fume" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 82, no. 11, 1999, pages 3225-3230, XP002501597 table I Kapitel

II: Experimental Procedure Kapitel III: Results and Discussion

KRASSIMIR GARBEV & PETER STEMMERMANN: "Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 90, no. 3, March 2007 (2007-03), pages 900-907, XP002501598 Kapitel II page 901 Kapitel IV page 906

WO-A-2007017142

US-A1-2004089203

G. K. SUN, J. FRANCIS YOUNG & R. JAMES KIRKPATRICK: "Silicon Substitution for Aluminium in Calcium Silicate Hydrates" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 82, no. 5, 1999, pages 1307-1322, XP002501599 Kapitel I: Introduction page 1307, column 2

FRIEDRICH WILHELM LOCHER: "Cement: Principles of Production and Use" 2006, VERLAG BAU + TECHNIK GMBH, DÜSSELDORF, DE, XP002501672 page 354 - page 356; figure 8.32

US-A-5804175

EP-A-0470948

WO-A-9106513

(57) Изобретение относится к однофазному гидравлическому вяжущему веществу, которое включает атомы кремния, кальция, кислорода и водорода в таком расположении, что включает силикатные структурные звенья, имеющие среднюю степень сшивки по меньшей мере не более $Q^{1.5}$, и силанольные группы, при этом атомы кальция не замещены или частично замещены на атомы металла $M[6]^{x+}$, которые шестикратно координированы с кислородом, и/или атомы кремния не замещаются или частично замещаются атомами металла $M[4]^{y+}$, которые тетраэдрически координированы с атомами кислорода; при этом молярное отношение $[CaO+(x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})]: [SiO_2+M[4]^{y+}O_{y/2}]$ имеет значение 0,75-2,75 и вяжущее вещество включает от 3,5 до 20 мас.% H_2O . Кроме того, изобретение относится к способам получения вяжущего вещества путем превращения силикатсодержащих и кальцийсодержащих исходных материалов в полупродукт, который по меньшей мере частично состоит из гидросиликата кальция, с последующим измельчением гидросиликата кальция до образования однофазного гидравлического вяжущего вещества, и, возможно, высушиванием однофазного гидравлического вяжущего вещества до содержания в нем от 3,5 до 20 мас.% H_2O . Также изобретение относится к строительному материалу, получаемому путем схватывания указанного вяжущего вещества в присутствии воды с последующим затвердеванием.

Изобретение относится к однофазному гидравлическому вяжущему веществу, смеси, включающей указанное вяжущее вещество, способу получения вяжущего вещества и смеси, а также строительному материалу, изготовленному при помощи вяжущего вещества или смеси.

Гидравлическая реакционная способность характеризует взаимодействие вяжущего вещества с водой с образованием твердого материала. Определение этого процесса сделано на основе традиционно известных гидравлических вяжущих веществ, таких как портландцемент. Согласно Hørig и Günther в Klausen, *Technologie der Baustoffe* [Technology of Building Materials], C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 1996, p. 53, гидравлические вяжущие вещества затвердевают как на воздухе, так и под водой после добавления воды. Согласно H.F.W. Taylor, *The chemistry of cements*, Academic Press, London 1964, p. 2 et seq., цемент - это гидравлическое вяжущее вещество, которое при смешивании с водой в пасту (цементное тесто) самостоятельно начинает схватываться и затвердевает в цементный камень вследствие химических реакций между водой и соединениями, входящими в состав цемента. В данном процессе схватывание и затвердевание не зависит ни от высушивания, ни от реакций с CO_2 , содержащемся в воздухе. Поэтому реакция происходит как на воздухе, так и под водой.

Кроме того, известны скрытые гидравлические вяжущие вещества (т.н. пуццолановые вяжущие вещества). Согласно Hørig (см. выше), они затвердевают после добавления воды только в присутствии активатора. Для того чтобы начать реакцию схватывания добавляют, например, гашеную известь или портландцемент, однако независимой реакции не произойдет.

Традиционно известные гидравлические вяжущие вещества на основе силикатов совершенно не содержат молекулярную воду, их гидравлические компоненты не содержат водород в брутто-формуле, и по большей части они состоят из кристаллических щелочных (щелочно-земельных) силикатов. Согласно H.F.W. Taylor, *The chemistry of cements*, Academic Press, London 1964, p. 2 et seq., силикат-ионы гидравлически активных фаз присутствуют в форме отдельно изолированных или мономерных силикатных тетраэдров (Q^0). Исключением является редкая фаза белинит, которая содержит хлор и представляет собой циклосиликат. В белините каждый силикатный тетраэдр соединен с двумя другими силикатными тетраэдрами (Q^2) через общие кислороды. Все традиционно известные гидравлические вяжущие вещества на основе силикатов имеют молярное отношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, равное, по меньшей мере, двум.

Подобные гидравлические вяжущие вещества используются в чистом виде или смешанными различными способами с другими материалами, такими как цемент, при изготовлении твердых строительных материалов, таких как бетон, строительный раствор или в специальных вяжущих веществах. Кроме того, важное техническое значение имеют два других типа, в целом более высококонденсированных силикатных и аморфных (но не гидравлических) вяжущих веществ, а именно жидкие стекла с одной стороны, и скрытые гидравлические, или пуццолановые, материалы, такие как доменные шлаки, зольная пыль и т.д., с другой стороны.

1. Цемент изготавливают путем совместного обжига карбоната кальция и силикатного носителя при температуре около 1450°C до продукта, называемого (цементным) клинкером, который в основном состоит из гидравлически реакционно-способных клинкерных фаз: трехкальцевого силиката (алита, Ca_3SiO_5), двухкальцевого силиката (белита, в частности $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), а также, на второстепенном уровне, трехкальцевого алюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и четырехкальцевого алюмоферрита $\text{Ca}_4(\text{Al},\text{Fe})_4\text{O}_{10}$. Путем измельчения и добавления дальнейших материалов, в частности, гипса или ангидрита, в качестве замедлителей реакции, получают т.н. портландцемент (CEM I). CEM I часто измельчают со скрытыми гидравлическими силикатами в цементы марок CEM II-CEM V. Измельчение приводит к увеличению площади поверхности, которая увеличивает скорость гидравлической реакции. В соответствии с DIN (немецкие промышленные нормы) 1164, портландцемент состоит из 61-69% оксида кальция CaO , 18-24% диоксида кремния SiO_2 , 4-8% оксида алюминия Al_2O_3 и 1-4% оксида железа Fe_2O_3 .

2. Кроме того, производят т.н. жидкие стекла. Они представляют собой твердые, но водорастворимые стекла, сделанные из оксидов щелочных металлов и SiO_2 , которые плавят при около 1400°C . Жидкие стекла применяют в виде концентрированных сильнощелочных растворов или порошков.

3. Более того, силикатные исходные материалы можно заставить прореагировать со щелоком до вяжущего вещества гидроксидами щелочных металлов, используемыми в качестве щелоков. Полученный продукт главным образом называют геополимером, однако он имеет лишь небольшое экономическое значение.

В соответствии с определениями, которые даны в начале, жидкие стекла и геополимеры типов 2 и 3 следует рассматривать в качестве гидравлических вяжущих веществ лишь до определенной степени, поскольку они либо существуют уже в виде растворов, т.е. не являются твердыми и, соответственно, не затвердевают под водой по причине высокой в ней растворимости (силикат щелочных металлов), либо не реакционноспособны как твердые материалы и нуждаются в добавках, таких как CEM I или щелок, для приведения в действие гидравлической реакции. Их изготовление требует как особых исходных материалов, так и, соответственно, нескольких трудоемких процедурных стадий, которые делают их изготовление дорогостоящим. В то же время, их сочетаемость с различными добавками чрезвычайно ограничена по причине очень высоких значений pH, а также невозможно эффективно влиять на скорость реак-

ции, которая, как правило, является очень медленной, в частности, отсутствуют возможности ее ускорения. По причине ограниченной технологичности (медленное затвердевание, сильнощелочная реакция) и низкой прочности область их применения ограничена.

Наиболее широко известным и часто применяемым гидравлическим вяжущим веществом является цемент, в частности, портландцемент. Согласно H.F.W. Taylor, Cement chemistry, Academic Press, London 1990, p. 64 et seq., процесс обжига, необходимый для изготовления полупродукта - цементного клинкера - при температуре до около 1450°C с теоретической энтальпией реакции 1761 кДж на кг цементного клинкера, расходует чрезвычайно много энергии. Львиная доля требуемой энергии затрачивается на кальцинирование (или декарбонизацию) карбоната кальция, происходящего из известняка, известковой глины или других известковых материалов. В ходе реакции выделяется CO₂, придавая сильно эндотермический характер реакции в целом с энтальпией реакции 2138 кДж на кг цементного клинкера.

Для изготовления 1 кг портландцемента требуется около 1,2 кг извести. Кроме того, для создания гидравлически активных клинкерных фаз алита, белита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита, необходимо частичное расплавление исходных материалов. В качестве суммы теоретически необходимой энергии, тепловых потерь, энергии измельчения и т.д. фактическое полное потребление энергии в количестве 4300 кДж/кг на кг является результатом для конечного продукта портландцемента.

При производстве портландцемента из материалов, содержащих карбонат кальция, выделяются значительные количества CO₂, в целом соответствующие примерно 850 г CO₂ на 1 кг клинкера.

Реакция портландцемента с водой приводит к застыванию (затвердеванию). Согласно H.F.W. Taylor, Cement chemistry, Academic Press, London 1990, p. 218, образуются т.н. гели C-S-H, представляющие собой слабокристаллические гидраты силиката кальция, а также гидраты алюмината кальция и портландит Ca(OH)₂. Последний представляет собой неизбежное следствие реакции схватывания, и в схватившемся, то есть затвердевшем, цементном камне встречается в пропорции приблизительно 20 мас. %.

Значительно понизить общее содержание кальция в портландцементе в целом и, в частности, в полупродукте клинкере не представляется возможным, поскольку в противном случае сильно упадет гидравлическая реакционная способность. Общее содержание кальция, выраженное через молярное отношение Ca:Si, которое, кстати, является идентичным молярному отношению (CaO):(SiO₂), всегда составляет 3,0±0,2. Матрица вяжущего вещества геля C-S-H, присутствующая в цементном камне, сделанном из портландцемента, который, в значительной степени, является результатом реакции трехкальциевого силиката Ca₃SiO₅, имеет молярное отношение Ca:Si от 1,7 до 1,8. Избыток CaO после гидратации присутствует в форме портландита Ca(OH)₂.

Портландит вносит лишь незначительный вклад в механическую стабильность строительного материала. Скорее, портландит определяет значение pH строительного материала в течение срока службы цементов, которое будет в таком случае около 12,5. В первую очередь, портландит осуществляет буферное действие по отношению к кислотной коррозии; однако в случае его расходования, например, путем перехода в CaCO₃ под действием CO₂, величина pH уменьшится, и матрица вяжущего вещества, сделанная из геля C-S-H, будет подвергаться коррозии и разрушению.

Реакцию можно ингибировать, создавая как можно более плотную структуру, и, таким образом, замедлить передвижение материала. Однако растворение самого портландита создаст новые возможности для коррозии. Буферное действие портландита на величину pH цемента, таким образом, представляет ограниченную защиту от коррозии для конструкционной стали. В отличие от этого, высокая щелочность, вызванная портландитом, препятствует применению чувствительных к основаниям или щелочам добавок в скрепленных цементным раствором строительных материалах, таких как, органические волокна. Для защиты от коррозии достаточным является значение pH выше 9,5.

При схватывании портландцемент выделяет высокую энтальпию реакции, которая в значительной степени связана с образованием портландита и приводит к аккумуляциям тепла в больших, массивных или объемистых строительных элементах. Увеличения температуры за единицу времени можно снизить путем снижения скорости реакции посредством увеличения размеров зерен, добавок или разбавления зольной пылью. Однако это также приводит к замедлению нарастания прочности.

Прочность цементного камня определяется основным компонентом - гелем C-S-H, - который составляет лишь 50 мас. %. Поэтому эффективное энергопотребление для изготовления из портландцемента компонентов цементного камня, определяющих его прочность, составляет приблизительно 8600 кДж на кг. Вторая половина цементного камня, в основном, это гидраты алюминатов кальция и портландит, почти не вносят вклад в прочность материала или строительного материала и, с точки зрения прочности, являются нежелательными побочными продуктами. Количество портландита в технических системах может быть значительно уменьшено путем добавления к смеси микрокремнезема или скрытых гидравлических веществ. Избыток портландита тогда будет медленно реагировать, потребляя микрокремнезем, до дополнительных гидратов силиката кальция. Однако этот процесс является трудоемким и дорогостоящим.

Более того, гели C-S-H могут заключать в себе различные количества кальция. При возрастании содержания кальция уменьшится степень сшивки соединенных силикатных структурных звеньев, а вместе

с ней и их вклад в прочность строительного материала и их химическая стойкость. В схватившемся цементном камне из портландцемента присутствуют гели C-S-H с молярным отношением Ca:Si от 1,7 до 1,8. Гидраты силиката кальция, напротив, существуют в интервале молярного отношения Ca:Si от 0,5 до 3,0. Это доказано с помощью как природно встречающихся, так и синтетически получаемых твердых материалов.

По причинам, упомянутым выше, имело бы смысл стремиться к получению гелей C-S-H с низким содержанием кальция в затвердевшем гидравлическом вяжущем веществе в целом и в цементном камне, сделанном из портландцемента, в частности. Однако незначительное уменьшение содержания кальция при изготовлении портландцементного клинкера во вращающейся печи уже приводит к менее реакционноспособным силикатам кальция и, в частности, к увеличению содержания белита. Дальнейшее снижение содержания кальция приводит к гидравлически инертным продуктам, таким как волластонит β -CaSiO₃, псевдоволластонит α -CaSiO₃ или ранкинит Ca₃Si₂O₇. Таким образом, т.е. на "клинкерном пути", невозможно получить гидравлические вяжущие вещества с низким содержанием кальция.

В системе CaO-SiO₂-H₂O присутствуют беспримесные гидраты силикатов кальция с молярными отношениями Ca:Si менее 2,0 и, в частности, менее или равными 1,0. Известны природные минералы, такие как тоберморит-11Å, тоберморит-14Å, ксонотлит, α -C₂SH, или суолунит [согласно Young-Hwei Huang, Suolunite, a new mineral, American Mineralogist 53 (1968), p. 349], а также синтетические продукты. Благодаря своему молярному отношению Ca:Si эти соединения обладают связностью силиката от Q⁰ до Q³ и, в некоторых случаях, включают силанольные группы, однако ни для одной из этих фаз не известна ни гидравлическая активность, ни скрытое гидравлическое поведение.

Кроме того, известны соединения, в которых ионы кальция частично замещены на:

$M^{(+II)}_x M^{(+I)}_{(2-x)} [SiO_4]$, где $M^{(+II)}$ - щелочно-земельный металл и $M^{(+I)}$ - щелочной металл. В этом случае наблюдаются сходные молярные отношения Ca:Si и сходные связности, как у вышеупомянутых беспримесных гидратов силикатов кальция, а также, в некоторых случаях, вновь встречаются силанольные группы. Также и для этих фаз не известна ни гидравлическая реакция, ни скрытое гидравлическое поведение.

В патенте Германии №102005037771 A1 раскрывают способ изготовления белитных вяжущих веществ, при этом исходный материал, имеющий оксид кальция и диоксид кремния в молярном отношении Ca:Si от 2,5:1 до 1,5:1, перемешивают с затравочными кристаллами из гидрата α -двухкальциевого силиката (α -C₂SH). Модифицированный таким образом исходный материал затем гидротермально обрабатывают при температурах 100-300°C, посредством чего он преимущественно превращается в полупродукт α -C₂SH. После высушивания полупродукта при 500-1000°C и последующего охлаждения требуемое белитное вяжущее вещество выпадет в осадок.

В WO 2007/017142 A2 раскрывают способ изготовления белитных вяжущих веществ. Белит не включает какой-либо водород, связанный с кислородом, и имеет связность Q⁰.

В патенте Германии № 2222545 B2 раскрывают способ изготовления силиката кальция типа ксонотлита, содержащего водород, связанный с кислородом, ксонотлита, ксонотлит при этом является кристаллическим. По причине гидротермального изготовления аморфный полупродукт, описанный в данном патенте, представляет собой гидрат, который не затвердевает гидравлически.

В европейском патенте №0500840 B1 раскрыт тектоалюмосиликатный цемент, а также соответствующий способ его изготовления, тектоалюмосиликат имеет связность Q⁴. Кроме того, гидравлическое затвердевание соответствующих соединений не основывается на образовании фаз C-S-H.

Согласно патенту Германии № 19548645 A1, который описывает способ изготовления вторичного сырья из строительного мусора, бетонный строительный мусор активируют путем измельчения. Однако измельчение проводят таким образом, что гидравлический продукт не образуется, а вместо него образуется продукт, который может применяться в качестве компонента цементной сырьевой смеси. При использовании бетонного строительного мусора, исходный компонент, помимо этого, включает сульфатный носитель, который в качестве продукта реакции должен препятствовать производству однофазного продукта.

Исходя из вышесказанного, задачей настоящего изобретения является создание однофазного гидравлического вяжущего вещества, смеси, которая включает это вяжущее вещество, способов изготовления строительного материала и смеси, а также строительного материала, изготовленного при помощи указанного вяжущего вещества или смеси, которая не обладает вышеописанными недостатками и ограничениями.

В частности, созданы однофазное гидравлическое вяжущее вещество на основе силиката и смесь, содержащая это вяжущее вещество, которое по сравнению с традиционным портландцементом и гидравлическими или скрытыми гидравлическими вяжущими веществами, соответственно

снижает энергопотребление при изготовлении вяжущего вещества, т.е. которое изготавливают при низких температурах;

снижает количество выделений CO₂;

проявляет более низкое общее выделение или более равномерное тепловыделение при гидратации;

и

достигает большей долговечности и прочности строительных материалов и материалов, соответственно, изготовленных с применением данного вяжущего вещества.

Эта задача решается, как изложено в п.1 формулы изобретения в отношении однофазного гидравлического вяжущего вещества, в п.6 формулы изобретения в отношении смеси, в п.8 или 9 формулы изобретения в отношении способа изготовления, а также в п.14 формулы изобретения в отношении строительного материала. Каждый из зависимых пунктов формулы изобретения описывает частные варианты осуществления изобретения.

Гидравлическое вяжущее вещество по данному изобретению представляет собой гидравлически активный силикат, содержащий кальций, кремний, кислород и водород. Другие элементы также могут быть составляющими частями вяжущего вещества и различаются в соответствии с типом их включения: щелочные металлы, в частности, натрий; щелочно-земельные металлы, в частности, магний или другие двухвалентные катионы, в частности, Fe^{+II} и марганец; трехвалентные катионы, в частности, Al^{+III} , включены как $\text{M}[6]^{x+}$, шестикратно или более координированные кислородом с $\text{M}[6]^{x+}$, частично замещающимися на кальций. Элементы, тетраэдрически координированные кислородом, в частности, фосфор, алюминий или Fe^{3+} образуют кислородные анионы и включены в виде фосфата, алюмината или феррата на тетраэдрических позициях в качестве $\text{M}[4]^{y+}$, частично замещаясь на кремний. Амфотерный алюминий, как и магний, пригоден для обоих вариантов. Показатели степени $x+$ и $y+$, соответственно, указывают заряд соответствующего катиона.

Стехиометрия гидравлического вяжущего вещества по данному изобретению определяется величиной молярного отношения $\text{Ca}:\text{Si}$, лежащей в пределах от 0,75 до 2,75, в частности, предпочтительными являются значения от 1,0 до ниже 2,0. В случае, когда часть атомов кальция или кремния замещена заместителями $\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2}$ и $\text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}$, соответственно, вместо простого молярного отношения $\text{Ca}:\text{Si}$, идентичного молярному отношению $(\text{CaO}):(\text{SiO}_2)$, будет указываться модифицированное молярное отношение $[\text{CaO}+(x/2)\cdot(\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2})]:[\text{SiO}_2+\text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}]$.

Однофазное гидравлическое вяжущее вещество по данному изобретению характеризуется низкой средней степенью сшивки силикатных структурных звеньев ($Q^{1,5}$ и менее). Эта величина указывает на присутствие низкомолекулярных силикатных структурных звеньев, т.е. от мономеров до тримеров (например, димеров в суолуните или тримеров в розенханите), с мономерными силикатными структурными звеньями, которые особенно предпочтительны и также относятся к островным силикатам или звеньям Q^0 . Еще одной характерной чертой однофазного гидравлического вяжущего вещества по данному изобретению является образование силанольных групп, которые могут образовывать слабые водородные мостики.

Силикатные структурные звенья определяют методом газовой хроматографии после триметилсилилирования. Однофазное гидравлическое вяжущее вещество по данному изобретению рентгеновски аморфно.

Настоящее изобретение относится к однофазному гидравлическому вяжущему веществу, которое включает гидравлически активный силикат кальция. По сравнению с портландцементом, данное вяжущее вещество включает меньше кальция и меньше элементов, замещающих кальций, так что молярное отношение $[\text{CaO}+(x/2)\cdot(\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2})]:[\text{SiO}_2+\text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}]$ является меньшим. Однофазное гидравлическое вяжущее вещество по данному изобретению может быть изготовлено качественно из тех же исходных материалов, что и портландцемент, однако, в отличие от него, исходные материалы применяют в других количествах. Кроме того, процесс изготовления требует более низких температур, что означает, что энергопотребление и выделения диоксида углерода будут снижены.

Кроме того, настоящее изобретение относится к смеси, включающей долю однофазного гидравлического вяжущего вещества по данному изобретению. Предпочтительно эта доля составляет по меньшей мере 10 мас.%, в частности предпочтительно по меньшей мере 25 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 50 мас.%.

Как известно для портландцемента, схватывание, а также затвердевание протекает при перемешивании с водой и, факультативно, происходит под водой. Гидратация создает механически твердый строительный материал. Гидравлическая реакция гидравлического вяжущего вещества по данному изобретению, не приводит к образованию портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и ни при каких условиях его не удастся обнаружить методом рентгеновской дифракции. Кроме того, реакция схватывания протекает с выделением меньшего количества тепла, чем при гидратации портландцемента. Как уже известно, для случая портландцемента, скорость схватывания может быть отрегулирована в широком диапазоне путем замещения различных элементов, варьирования условий обработки (т.е. измельчения), а также поверхностно-активными добавками, например, органическими добавками. Максимум тепла гидратации, таким образом, будет достигнут через несколько минут, либо только через несколько дней.

При схватывании гидравлическое вяжущее вещество по данному изобретению реагирует до гидрата силиката кальция (фаза C-S-H), имеющего молярное отношение $\text{Ca}:\text{Si}$ менее 1,5. В данном процессе связность силикатных структурных звеньев изменяется на молекулярном уровне, а застывание происхо-

дит на макроскопическом уровне.

В зависимости от состава исходного материала, продукт гидратации факультативно может включать дополнительные щелочные металлы, щелочноземельные металлы или другие элементы, так что образовывается гидрат силиката кальция с модифицированным молярным отношением $[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+} \text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+} \text{O}_{y/2}]$ менее 1,5. В отличие от этого, схватившийся портландцемент включает гель C-S-H (цементный гель) с молярным отношением Ca:Si от 1,7 до 1,8 и дополнительно включает портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Благодаря отсутствию портландита и меньшему, чем у цементного камня из портландцемента молярному отношению Ca:Si, строительный материал, изготовленный путем реакции схватывания согласно данному изобретению, химически более стоек, чем цементный камень из портландцемента. Его прочность на сжатие, измеренная через 28 дней, превышает 20 Н/мм^2 . Это значение по порядку величины соответствует Европейскому стандарту EN 197 для цементов, который выделяет три различных класса прочности: 32,5, 42,5 и 52,5 Н/мм^2 .

Если вяжущее вещество по данному изобретению включает менее 1% Na_2O , его можно прореагировать до строительного материала по данному изобретению совместно с чувствительными к щелочам добавками, такими как органические и неорганические волокна с низкой устойчивостью к щелочам.

Изготовление вяжущего вещества по данному изобретению осуществляется путем двухстадийного процесса.

На первой стадии (а) смесь твердых исходных материалов, с водой или без воды, переводят в гидроксосиликат кальция. Данная смесь включает кальций, кремний, кислород и водород. Кремний в гидроксосиликате кальция присутствует в форме низкомолекулярных силикатных структурных звеньев, включающих силанольные группы. Низкомолекулярные силикатные структурные звенья, а именно мономеры, несущие силанольные группы, наиболее предпочтительны. Превращение осуществляется с использованием механической, термической или химической энергии.

Гидроксосиликат кальция, изготовленный на стадии (а), стабилизирован системой водородных связей. Таблица 1 показывает компиляцию общеизвестных гидроксосиликатов кальция, которые частично включают кристаллизационную воду и являются подходящими для изготовления однофазного гидравлического вяжущего вещества по данному изобретению.

Таблица 1

| | |
|---|------------------------------|
| $\text{Ca}_{1,5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0,5 (\text{Ca}(\text{OH})_2)$ | $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ |
| $\text{Ca}_{1,5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0,5 \text{CaF}$ | |
| $\text{Ca}_{1,5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0,5 (\text{Mn}(\text{OH})_2)$ | Польдерваарит |
| $\text{NaCa}[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ | |
| $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Афвиллит |
| $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaF}_2$ | Булфонтейнит |
| $\text{MnCaO}[(\text{SiO}_3(\text{OH})]$ | Моцартит |
| $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$ | Розенханит |
| $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Суолунит |

Согласно стадии (b) в результате измельчения гидроксосиликата кальция, преимущественно, при усиленных воздействиях сдвига и давления, например, в дисковой вибрационной мельнице, шаровой мельнице или вальцовой мельнице, получают вяжущее вещество по данному изобретению. При измельчении водородные связи реорганизуются и частично или полностью уничтожаются при удалении молекулярной воды. Изменение водородных связей и превращение в молекулярную воду можно обнаружить при помощи колебательной спектроскопии.

В заключение, при необходимости, содержание H_2O (содержание воды) в однофазном вяжущем веществе на уровне от 3,5 до 20 мас.% регулируют на стадии (с). Для этой цели вначале долю вяжущего вещества, связанного кислородными/водородными связями, определяют как содержание H_2O . До тех пор, пока содержание H_2O вяжущего вещества превышает 20 мас.%, производят его регулировку путем высушивания.

Смесь, содержащая вяжущее силикатное вещество по данному изобретению, изготавливают аналогично по двухстадийному способу.

На первой стадии (а') смесь силикатсодержащего и кальцийсодержащего сырья, которая включает атомы кремния, кальция, кислорода и водорода снабжается или не снабжается водой и превращается в полупродукт, который частично включает гидроксосиликат кальция с силанольными группами.

В качестве кальцийсодержащего сырья наиболее пригодны CaO , CaCO_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В качестве кремнийсодержащего сырья в первую очередь будут рассматривать кварц, кремнезем, слюду, полевой шпат, стекла и шлаки.

В частном варианте осуществления на стадии (а') применяют один исходный материал, который

либо уже содержит все необходимые элементы, либо может быть соответственно отрегулирован при помощи добавок. Для этой цели в наибольшей степени подходят старые бетоны, включающие силикатсодержащее и кальцийсодержащее сырье.

Затем, согласно стадии (b') полупродукт будут измельчать до образования из гидроксосиликата кальция однофазного гидравлического вяжущего вещества.

В частном варианте осуществления гидравлическое вяжущее вещество по данному изобретению в твердом состоянии проявляет замещение в различных положениях. Замещающие элементы либо уже содержатся в исходном материале, либо вводятся в процесс изготовления в виде присадок к исходному материалу.

Вяжущее вещество содержит силикатные структурные звенья, имеющие силанольные группы, которые, с одной стороны, благодаря специфическому составу и обработке, находятся в состоянии, допускающем хранение, а с другой стороны, реагируют гидравлически при перемешивании вяжущего вещества с водой и приводят к его схватыванию, т.е. застыванию. Помимо параметров обработки, точный состав, структура и гидравлическая реакционная способность вяжущего вещества определяется типом и составом смеси из исходных материалов.

Продукты гидротермального синтеза, осуществленного, на стадиях (a) и (a'), соответственно, или в механохимическом синтезе, факультативно в комбинации с гидротермическим многостадийным процессом, являются подходящими в качестве исходных синтетических материалов для проведения стадий (b) и (b'), соответственно.

При проведении стадий (a) и (a'), соответственно, гидротермально в автоклаве под давлением при от 140 до 300°C кальцийсодержащее (CaO , CaCO_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и кремнийсодержащее сырье (кварц, кремнезем, слюда, полевой шпат, старый бетон, стекла или шлаки), а также факультативные участники реакции будут непосредственно прореагированы с водой или водяным паром в автоклаве под давлением при 140-300°C. Возможно добавление щелока, предпочтительно NaOH или KOH . Щелок регулирует значение pH на уровне от 11 до 13, увеличивает скорость реакции и позволяет использовать в качестве сырья медленно реагирующие соединения кремния.

При проведении стадий (a) и (a'), соответственно, механохимическим изготовлением кальцийсодержащее сырье (CaO , CaCO_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и кремнийсодержащее сырье будут измельчать в мельнице, вновь факультативно с добавлением щелока. В случае нерекционноспособных систем, таких как, например, CaO с кварцевым песком, вслед за измельчением необходимо будет осуществить вышеописанную стадию гидротермальной обработки.

В другом варианте осуществления возможно изготовление композитных вяжущих веществ с применением доменного шлака, зольных пылей, природных пуццолановых веществ или традиционного портландцемента. Последний представляет особенный интерес, если цемент, изготовленный согласно данному изобретению, реагирует очень быстро (регулирование реакции) или смесь исходных материалов включает больше кальция, чем требуется.

Продукты гидратации гидравлического вяжущего вещества по данному изобретению включают гидраты силиката кальция с низким молярным отношением $\text{Ca}:\text{Si}$ и поэтому более устойчивы химически, чем гели C-S-H в цементном камне из портландцемента, поскольку портландит не образуется, а силикатные структурные звенья обладают более высокой связностью, чем в цементном камне из портландцемента. Более того, поскольку чувствительный к выщелачиванию портландит отсутствует в точках контакта вяжущего вещества с заполнителем в строительных растворах и бетонах, ослабленные места на стыках строительных растворов и бетонов не образуются.

Если вяжущее вещество по данному изобретению включает менее 1% Na_2O , то сделанная из него основа вяжущего вещества, является менее чувствительной к вторично происходящим реакциям кремнезема с щелочами, что допускает загрузку веществ, чувствительных к щелочам.

Ниже изобретение будет разъяснено более подробно через отнесение к вариантам его осуществления.

Пример 1. Кислый силикат кальция как исходный материал.

Кислый силикат кальция $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ изготовили гидротермально в соответствии с патентом Германии №102005037771 A1 из исходных материалов, таких как кварц, песок, известняк, старый бетон, стекло или шлаки, при температурах от 140 до 220°C в присутствии затравочных кристаллов, а также с добавлением или без добавления NaOH (pH 11-13). Время обработки составляло от 6 часов до 3 дней. Гидравлическое вяжущее вещество получили из полупродукта $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ путем измельчения, как описано в двух нижеследующих вариантах. Система водородных связей в ходе данного процесса была уничтожена, и вода частично удалена. Вопреки патенту Германии №102005037771 A1 осуществляли только частичную дегидратацию; полная дегидратация, приводящая к переходу в фазу, сходную с Ca_2SiO_4 , не является необходимой.

Пример 1.1. Синтез беспримесного $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ и его превращение путем измельчения в гидравлическое вяжущее вещество составляющее предмет данного изобретения.

Гидротермальный синтез $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ из исходных материалов песка, портландита, H_2O и NaOH (мо-

лярное отношение $\text{Ca}:\text{Si}=2,0$) осуществляли путем затравливания затравочными кристаллами из $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ при 200°C в течение 72 ч с промывкой смесью H_2O /этанол и последующим высушиванием при 100°C в течение 24 ч. В ходе измельчения в дисковой вибрационной мельнице на протяжении от 60 до 300 с полупродукт обрабатывали в вяжущее вещество по данному изобретению с частичной дегидратацией и перестройкой ОН-групп.

Этот эффект можно обнаружить и проследить при помощи ИК-спектроскопии. При увеличении времени измельчения интенсивность линий ν_1 ОН(Ca) при 3540 см^{-1} и δ ОН(Si) при 1270 см^{-1} уменьшается, в то время как появляется широкая полоса поглощения в интервале $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к колебаниям ν_1 ОН. Другие полосы, которые также могут быть прослежены назад к колебаниям ОН-групп, а именно при 678 см^{-1} и 713 см^{-1} (обе - ν_1 ОН), а также при 747 см^{-1} и 754 см^{-1} (обе - ν_1 Si-O(H)), также подвергаются влиянию процесса измельчения. Наконец, две полосы ν_1 ОН(O) при 2450 см^{-1} и 2840 см^{-1} , обычно относимые к валентным колебаниям ОН-групп, участвующих в образовании водородных связей, изменяются как функция времени измельчения. Обе полосы уменьшаются по интенсивности, становятся асимметричными и сдвигаются в область более высоких волновых чисел к 2470 см^{-1} и 2930 см^{-1} , соответственно, что указывает на образование новых удлинённых водородных связей.

Вяжущее вещество по данному изобретению является рентгеновски аморфным и проявляется на порошковой рентгеновской дифрактограмме только в виде повышенной базовой линии в интервале от $0,4\text{ нм}$ до $0,23\text{ нм}$ с наложением чрезвычайно слабых отражений фазы $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$.

Перестроенные ОН-группы свободно доступны для новой реакции с водой. В гидравлической реакции вяжущего вещества эта реакция приводила к поликонденсации звеньев $[\text{SiO}_3(\text{OH})]$, т.е. к образованию фаз C-S-H и нарастанию прочности. При отношении воды к вяжущему веществу $0,3$ и при добавлении к одной части вяжущего вещества трех частей песка, прочность на сжатие 20 Н/мм^2 была превышена через 28 дней.

Выделение тепла в ходе гидратации отслеживали посредством калориметра для измерения теплопроводности. Для этой цели вяжущее вещество гидратировали путем добавления воды (массовое отношение вода:вяжущее=1,0). В первые несколько секунд после дозирования воды (для затворения) наблюдали выделение теплоты смачивания. После выделения очень небольшого количества чистой теплоты в течение некоторого времени (т.н. период спячки), начинался собственно процесс гидратации. В ходе этого процесса вначале чистое тепловыделение нарастает экспоненциально, затем убывающим образом вплоть до достижения максимума спустя 12 ч. В последующие 5-10 ч оно сначала постепенно уменьшается, затем - убывающим образом до тех пор, пока наконец асимптотически не достигнет приближения к нулевой линии.

Образование фаз C-S-H обнаружили посредством порошковой рентгеновской дифракции: в интервале от $2,0\text{ нм}$ до $1,0\text{ нм}$: появляется широкое рассеяние (базисное отражение), а также характерные широкие отражения при $0,31\text{ нм}$, $0,28\text{ нм}$ и $0,18\text{ нм}$.

Пример 1.2. Изготовление гидросиликата кальция, замещенного алюминием и серой, и его превращение в гидравлическое вяжущее вещество по данному изобретению.

Исходные материалы песок, портландит, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{ H}_2\text{O}$, H_2O , 1M NaOH (молярные отношения были $\text{CaO}:[\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SO}_3]=2,0$; $\text{SiO}_2:[\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SO}_3]=7$; $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SO}_3=1$), перемешивали с затравочными кристаллами из $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ и подвергали гидротермальной обработке при 200°C в течение 72 ч.

Изготовленный гидросиликат кальция имеет композицию $\text{Ca}_2[\text{H Al}_{0,08}\text{S}_{0,04}\text{Si}_{0,88}\text{O}_4](\text{OH})$, что означает включение элементов алюминия и фосфора в структуру гидрата α -двухкальциевого силиката $\text{Ca}_2[\text{HSiO}_4](\text{OH})$. Вхождение происходит в тетраэдрические положения и понижает симметрию от орторомбической к моноклинной, которую обнаружили по расщеплению отражений на порошковой дифрактограмме. В ИК-спектрах монокристаллов алюминий- и серазамещенного $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ обнаружили смещение антисимметричных валентных колебаний Si-O от 974 см^{-1} к 980 см^{-1} . Дальнейшим следствием замещения является изменение частоты удвоенных полос колебаний γ -ОН от 929 см^{-1} к 940 см^{-1} , а также от 955 см^{-1} к 947 см^{-1} , соответственно. Дополнительно, при сопоставлении беспримесной и замещенной фаз $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ обнаружили различия в интенсивностях, в частности полос, относящихся к водороду. Точечные дефекты образуются на атомном уровне. Данные точечные дефекты приводят к образованию малоугловых границ, парных и доменных структур, что подтвердили при помощи ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии).

После промывки гидросиликата кальция H_2O и этанолом и высушивания при 100°C в течение 24 ч, осуществляли измельчение в дисковой вибрационной мельнице на протяжении 60 с.

После того как вяжущее вещество, изготовленное согласно изобретению данным способом, перемешали с водой, гидратация и нарастание прочности происходили очевидно быстрее, чем в примере 1.1. Максимум теплоты гидратации достигли через 10 ч. При отношении воды к вяжущему веществу $0,3$ и при добавлении к одной части вяжущего вещества трех частей песка, прочность на сжатие 20 Н/мм^2 была превышена через 28 дней. Алюминий и сера в гидросиликате кальция $\text{Ca}_2[\text{H Al}_{0,08}\text{S}_{0,04}\text{Si}_{0,88}\text{O}_4](\text{OH})$, изготовленного по данному изобретению, облегчают прохождение реакции вяжущего вещества по данному изобретению и представляют собой реакционные центры для более поздней гидратации вяжущего

вещества, которые контролируют скорость реакции с водой. Таким образом, можно ускорить процесс реакции.

Пример 1.3. Сокращенная гидротермальная обработка.

Гидротермальный синтез полупродукта из исходных материалов песка, портландита, H_2O и $NaOH$ (молярное отношение $Ca:Si=2,0$), проводили путем добавления затравочных кристаллов из $\alpha-C_2SH$ при $190^\circ C$ в течение 6 ч. Полученную водную суспензию отфильтровывали и затем высушивали в течение 48 ч при $70^\circ C$.

По причине короткой гидротермальной обработки полупродукт представлял собой неоднородную смесь гидроксосиликата кальция и других компонентов. Основные компоненты этой смеси были $\alpha-C_2SH$, джаффеит ($Ca_6[Si_2O_7](OH)_6$) и аморфная часть. Портландит, кальцит и кварц присутствуют в качестве попутных компонентов.

На следующей стадии полупродукт перемешивали с песком в молярном отношении 1:1 и измельчали в дисковом вибрационном истирателе в течение 360 с (смесь 1 по данному изобретению) и 720 с (смесь 2 по данному изобретению), соответственно.

В табл. 2 приведены компоненты двух смесей по данному изобретению, содержащих аморфное однофазное гидравлическое вяжущее вещество, которые определяли количественным анализом по методу Ритвелда и внутренним стандартом.

Таблица 2

| Компонент | Смесь 1 по данному изобретению | Смесь 2 по данному изобретению |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| $\alpha-C_2SH$ | 12,9 масс. % | 12,0 масс. % |
| Джаффеит | 13,0 масс. % | 10,4 масс. % |
| Портландит | не обнаружен | не обнаружен |
| Кальцит | 0,2 масс. % | 0,3 масс. % |
| Кварц | 47,7 масс. % | 49,0 масс. % |
| Аморфное однофазное гидравлическое вяжущее вещество | 26,2 масс. % | 28,3 масс. % |

Гидроксосиликат кальция лишь частично реагировал до вяжущего вещества по данному изобретению. Это явление также подтвердили с помощью ИК-спектроскопии по снижению интенсивности полос, характерных для $\alpha-C_2SH$.

Помимо изменения размеров зерен, процесс измельчения оказывал значительное влияние на реакцию между исходными материалами, ведущую к гидравлическому вяжущему веществу по данному изобретению. Поверхность, определенная по методу БЭТ, составляла для полупродукта $30 \text{ м}^2/\text{г}$, для кварца - $2 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для продуктов размолта - $6,6 \text{ м}^2/\text{г}$ (смесь 1) и $5,8 \text{ м}^2/\text{г}$ (смесь 2 по данному изобретению).

После добавления воды смеси 1 и 2 по данному изобретению вступали в гидравлическую реакцию с образованием фаз C-S-H и нарастанием прочности. Образование фаз C-S-H устанавливали посредством порошковой рентгеновской дифракции по появлению широкого отражения в интервале от 2 до 1 нм (базисное отражение), а также широких отражений при 0,31, 0,28 и 0,18 нм. Также наблюдали образование фаз C-S-H в ИК-спектре гидратированных продуктов.

Исследования с использованием калориметров для измерения проводимости показали, что, в целом, более короткий период измельчения приводил к меньшему выделению чистого тепла. Максимум тепло-выделения был заметно понижен, а время его достижения было сокращено.

Пример 2. Кислый силикат кальция натрия в качестве исходного материала.

В качестве исходных материалов служили кварцевый песок (SiO_2), $CaCO_3$, вода и гранулированный $NaOH$ (молярное отношение $Ca:Si=1,0$).

Исходные вещества кварцевый песок и $CaCO_3$, измельчали совместно или по отдельности для достижения подходящего для данной реакции взаимного перемешивания и небольшого размера зерен (менее 25 мкм). Затем к смеси добавляли $NaOH$ и воду и всю полученную смесь гидротермально обрабатывали в Тefлоновых автоклавах со стальным корпусом при $220^\circ C$ в течение 87 ч. После гидротермальной обработки осуществляли фильтрацию, продукт отделяли от раствора, регенерировали $NaOH$. Затем липкий $NaOH$, а также избыток Na_2CO_3 отделили путем промывания водой и этанолом. Полученный полупродукт, как видно из порошковой дифрактограммы, почти полностью состоит из $NaCa[HSiO_4]$.

Тщательное промывание водой может заменить часть натрия в $NaCa[HSiO_4]$ водородом. Полученный продукт будет иметь состав $Na_{(1-x)}Ca[H_{(1+x)}SiO_4]$, где $x=[0, \dots, 1]$. 30 г $NaCa[HSiO_4]$ были по отдельности промыты увеличивающимися объемами воды (300, 1000, 3000 и 5000 мл, соответственно). На заме-

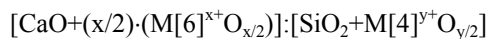
шение водорода на натрий указывают увеличивающиеся различия в ИК-спектрах. Возникает широкая полоса при приблизительно 1300 см^{-1} , подтверждающая появление дополнительных ОН-групп, т.е. δ -ОН(Si) у Si тетраэдров. Кроме того, изменяются некоторые полосы в области $750\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания Si-O). По мере промывания, две полосы при 865 и 930 см^{-1} , которые вначале имеют почти одинаковую интенсивность, переходят в интенсивную полосу при 942 см^{-1} .

На второй стадии изготовления вяжущего вещества по данному изобретению полупродукты композиции $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$, где $x=[0, \dots, 1]$, превращали в гидравлическое вяжущее вещество по данному изобретению путем измельчения в дисковой вибрационной мельнице в течение 120 с. Процесс измельчения вызывает частичную дегидратацию и перестройку ОН-групп. В качестве функции периода измельчения полоса при 1397 см^{-1} (δ -ОН(Si)) теряет интенсивность. Та же участь постигает широкие полосы при 2435 см^{-1} и 2820 см^{-1} (валентные колебания ОН групп, включая водородные связи (ν_1 ОН(О))). Полосы уменьшаются, становятся более асимметричными и смещаются в область больших волновых чисел, что подтверждает образование новой системы водородных связей. Таким образом, структура полупродукта является уничтоженной. Вновь образовавшееся гидравлическое вяжущее вещество по данному изобретению является рентгеновски аморфным и однофазным.

Вяжущее вещество гидратировали путем добавления воды (массовое отношение вода:вяжущее=1,0). В течение первых секунд после дозирования воды (для затворения) наблюдали выделение теплоты смачивания. После выделения очень небольшого количества чистой теплоты в течение некоторого времени, от нескольких минут до нескольких часов (т.н. период спячки), начинался собственно процесс гидратации, достигающий максимума раньше, чем в примерах с низким содержанием натрия. При отношении воды к вяжущему веществу 0,3 и при добавлении к одной части вяжущего вещества трех частей песка, прочность на сжатие 20 Н/мм^2 была превышена через 28 дней.

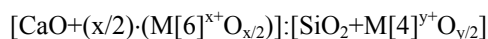
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Однофазное гидравлическое вяжущее вещество, которое содержит атомы кремния, кальция, кислорода и водорода в таком расположении, что включает силикатные структурные звенья, со степенью сшивки, менее или равной $Q^{1,5}$, и силанольные группы; при этом атомы кальция не замещены или частично замещены атомом металла $\text{M}[6]^{x+}$ с зарядом x соответствующего катиона, шестикоординированным с кислородом, и/или атомы кремния не замещены или частично замещены атомом металла $\text{M}[4]^{y+}$ с зарядом y соответствующего катиона, тетраэдрически координированным с кислородом, при этом молярное отношение



имеет значение 0,75-2,75, а вяжущее вещество включает от 3,5 до 20 мас.% H_2O .

2. Однофазное гидравлическое вяжущее вещество по п.1, отличающееся тем, что указанное молярное отношение



имеет значение от 1,0 до 2,0.

3. Однофазное гидравлическое вяжущее вещество по п.1 или 2, отличающееся тем, что часть атомов кальция замещена атомами Na, K, Li, Mg, Sr, Ba, Mn, Fe[+II] или Al[+III].

4. Однофазное гидравлическое вяжущее вещество по любому из пп.1-3, отличающееся тем, что часть атомов кремния замещена атомами Al, Ge, B, P, Fe, Be или Ti.

5. Способ получения однофазного гидравлического вяжущего вещества по любому из пп.1-4, включающий стадии, на которых:

(а) получают смесь твердых материалов, включающих атомы кремния, кальция, кислорода и водорода, и эту смесь превращают в гидросиликат кальция, который включает силанольные группы;

(б) измельчают гидросиликат кальция до образования однофазного гидравлического вяжущего вещества и

(с) если содержание H_2O превышает 20 мас.%, то однофазное гидравлическое вяжущее вещество высушивают до содержания H_2O от 3,5 до 20 мас.%.

6. Способ получения однофазного гидравлического вяжущего вещества по любому из пп.1-4, включающий стадии, на которых:

(а') получают смесь силикатсодержащего сырья и кальцийсодержащего сырья, включающую атомы кремния, кальция, кислорода и водорода, и эту смесь превращают в полупродукт, который частично включает гидросиликат кальция, содержащий силанольные группы;

(б') измельчают полупродукт до образования из гидросиликата кальция однофазного гидравлического вяжущего вещества и

(с') если содержание воды в нем превышает 20 мас.%, то смесь, включающую образовавшееся однофазное гидравлическое вяжущее вещество, высушивают до содержания воды в однофазном гидравлическом вяжущем веществе от 3,5 до 20 мас.%.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что для проведения стадии (а') используют кварц, кремнезем, слюду, полевой шпат, стекла или шлаки в качестве силикатсодержащего сырья и CaO, CaCO_3 или

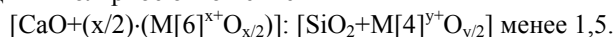
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ в качестве кальцийсодержащего сырья, или старые бетоны, включающие как силикатсодержащее, так и кальцийсодержащее сырье.

8. Способ по любому из пп.5-7, отличающийся тем, что на стадии (а) или (а') получают гидроксисиликат кальция с мономерными силикатными структурными звеньями, имеющими силанольные группы.

9. Способ по любому из пп.5-8, отличающийся тем, что твердые исходные материалы на стадии (а) или кальцийсодержащее и силикатсодержащее сырье на стадии (а') реагируют с водяным паром при температуре от 140 до 300°C.

10. Способ по любому из пп.5-9, отличающийся тем, что добавляют щелок до достижения значения pH 11-13.

11. Строительный материал, изготовленный путем схватывания с водой однофазного гидравлического вяжущего вещества по любому из пп.1-4 и последующего затвердевания, где после добавления воды вяжущее вещество реагирует до гидратов, при этом более 50 мас.% гидратов являются гидратами силиката кальция, имеющими молярное отношение



12. Строительный материал по п.11, отличающийся тем, что содержит добавки, чувствительные к щелочам.

