

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

В.Н. Вернигорова, К.Н. Махамбетова

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

ЧАСТЬ 2

Химия компонентов неорганических вяжущих веществ
Химия неорганических вяжущих веществ

Пенза 2014

УДК 54:69(035.3)

ББК 24:38

В35

Рецензенты: проректор по непрерывному образованию Пензенского технологического университета, кандидат технических наук, профессор В.А. Худяков;
доктор химических наук, профессор кафедры «Информационно-вычислительные системы» А.Н. Кошев (ПГУАС)

Вернигорова В.Н.

В35

Химия в строительстве: моногр. / В.Н. Вернигорова, К.Н. Махамбетова. – Пенза: ПГУАС, 2014. – Ч.2. – 124 с.

ISBN 978-5-9282-1100-4 (Ч.2)

ISBN 978-5-9282-1091-5

Во второй части монографии изложена химия основных компонентов строительных материалов: оксида кальция, диоксида кремния, минералов портландцемента и дефекты их структуры. Рассмотрена химия неорганических вяжущих веществ – воздушных и гидравлических: их получение и применение. Гидратация этих материалов.

Монография подготовлена на кафедре «Технология строительных материалов и деревообработки» и предназначена для студентов, обучающихся по направлению 08.03.01, 08.04.01 «Строительство» аспирантов, преподавателей, научных работников, занимающихся вопросами химии в строительстве.

ISBN 978-5-9282-1100-4 (Ч.2)

ISBN 978-5-9282-1091-5

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2014

© Вернигорова В.Н., Махамбетова К.Н., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 3. ХИМИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	5
3.1. Химия кальция и оксида кальция	5
3.2. Природа химической связи кремний-кислород	6
3.3. Растворимость кремнезема.....	11
3.4. Химия поверхности кремнезема	15
3.5. Химическая организация трехкальцевого силиката C_3S	21
3.6. Химическая организация двухкальцевого силиката $\beta-C_2S$ (белита)	24
3.7. Трёхкальцевый алюминат C_3A (целит).....	27
3.8. Алюмоферритная фаза браунмиллерита C_4AF	28
3.9. Неравновесные фазы и комплексные соединения	29
Глава 4. ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ	35
4.1. Неорганические воздушные вяжущие вещества.....	35
4.1.1. Известь строительная воздушная. Получение и применение извести	35
4.1.2. Гипсовые вяжущие вещества. Строительный, ангидритовый и эстрих-гипс	38
4.1.3. Магнезиальные вяжущие вещества	40
4.2. Гидравлические вяжущие вещества.....	41
4.2.1. Гидравлическая известь. Получение. Схватывание и твердение.....	41
4.2.2. Романцемент	42
4.2.3. Общие сведения	44
4.2.3.1. Портландцемент. Химический и минералогический состав портландцемента. Фазовый состав портландцементного клинкера	44
4.2.4. Мокрый способ получения портландцемента. Реакции клинкерообразования.....	50
4.2.5. Помол портландцементного клинкера и других горных пород	53
4.2.5.1. Гранулометрический состав портландцемента	59
4.2.5.2. Химический и гранулометрический состав мелкого заполнителя – песка	65
4.2.5.3. Химический и зерновой состав крупного заполнителя.....	70
4.2.6. Механохимические превращения при помоле клинкера и других горных пород при помоле	77

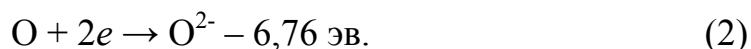
4.2.7. Разновидности портландцемента.....	88
4.2.7.1. Сульфатостойкий цемент	88
4.2.7.2. Портландцемент с умеренной экзотермией	88
4.2.7.3. Быстротвердеющий портландцемент.....	89
4.2.7.4. Гидрофобный портландцемент.....	89
4.2.7.5. Пластифицированный портландцемент.....	90
4.2.7.6. Белый портландцемент	90
4.2.7.7. Пуццолановый портландцемент	90
4.2.7.8. Шлакопортландцемент	91
4.2.7.9. Кислотоупорный цемент	92
4.2.7.10. Глиноземистый цемент.....	93
4.2.8. Жидкое стекло $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	95
4.3. Дефекты структуры компонентов строительных материалов.	
Классификация дефектов	96
4.3.1. Дефекты кремнезема	104
4.3.2. Дефекты двухкальциевого силиката $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (белита).....	105
4.3.3. Дефекты трехкальциевого силиката C_3S (алита)	106
4.3.4. Влияние дефектов на диффузию в твердом теле	108
4.3.5. Влияние дефектов на механическую прочность	111
4.3.6. Дефекты структуры диоксида кремния и минералов портландцемента $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	120

Глава 3. ХИМИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

3.1. Химия кальция и оксида кальция

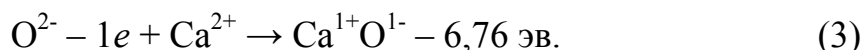
Кальций – элемент четвертого периода периодической системы Менделеева. Соединения кальция многочисленны. Академик Ферсман отводит кальцию ведущую роль в мироздании. Этому отвечает значительная прочность постройки атома кальция, четкой, делящейся на 4, отвечающей всем основным чертам устойчиво построенных атомов. Кальций дает бесцветные, весьма устойчивые сферические ионы без выраженных свойств поляризации. Внедрение ионов кальция в кристаллическую решетку SiO_2 приводит к возникновению в кремнекислородном каркасе напряжений, к его деформации вследствие изменения размеров и формы околосатионных многогранников. Последние образуются благодаря способности катионов кальция, находящихся в возбужденном состоянии, давать повышенные координационные числа. В таких ионах кальция после отрыва внешних s -электронов увеличен эффективный заряд ядра, а потому облегчено заполнение $3d$ -орбиталей, прижимаемых к ядру. Щукарев показывает [14] это количественно. При переходе от Ca^0 к Ca^{1+} терм $3d$ опускается от значения 3,59 эв до 10,13 эв, т.е. на 5,76 эв. В кальции термы $3d$ и $4s$ не сильно сближены, поэтому при натекании электронной плотности от лиганда терм $3d$ и играет некоторую роль в конфигурационном взаимодействии свободного иона кальция. При переходе от Ca^{1+} к Ca^{2+} терм $3d$ опускается от 10,18 эв до 25,94 эв, т.е. на 15,76 эв, а уровень $4s$ от 11,87 эв до 21,12 эв, т.е. только на 9,25 эв. В результате терм $3d$ в Ca^{2+} лежит на 4,82 эв глубже терма $4s$ и является первым надзаполненным термом $3p$. При перетекании электронной плотности от лиганда заселению подвергается в первую очередь терм $3d$, поэтому ион Ca^{2+} способен образовывать с кислородом прочные октаэдры, в которых связь Ca-O прочнее связи Si-O. Участие $3d$ -орбиталей в образовании химических связей является причиной того, что координационное число и валентность атомов кальция в структурах твердых веществ способны изменяться в широких пределах. Например, в минерале портландцемента белите $\beta\text{-C}_2\text{S}$ кальций находится в двух валентных состояниях, а в минерале алите C_3S – в трех валентных состояниях. Оксид кальция CaO – основной оксид, имеет кубическую кристаллическую решетку, с расстоянием между центрами ионов, равным 2,401 Å. CaO жадно взаимодействует с водой с выделением энергии, равной 65,2 кДж/моль. Капранов полагает, что процесс взаимодействия оксида кальция с водой

обусловлен неустойчивостью двухзарядного иона кислорода. Так, сродство атома кислорода к электрону равно:



Как видно, сродство атома кислорода ко второму электрону является величиной отрицательной и процесс $\text{O}^{2-} - e \rightarrow \text{O}^{1-}$ сопровождается выделением энергии в количестве 9,09 эв или 873,62 кДж/моль.

В объеме кристалла ионная пара $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$ является устойчивой. На поверхности для отдельно взятой ионной пары характерен электронный переход:



Такой электронный переход изменяет состояние ионов на поверхности и снижает энергию их связи с кристаллом ввиду уменьшения величины заряда. Так, уменьшение заряда катиона Ca^{2+} на единицу снижает энергию его связи с кристаллом в 2 раза.

Однако энергии, выделяемой при адсорбции молекулы воды, недостаточно для преодоления энергетического барьера электронного перехода (3). При адсорбции молекул H_2O на поверхности CaO происходит ее ионизация на ионы H^{1+} и OH^{1-} , которые адсорбируются на ионах O^{2-} и Ca^{2+} . Хемосорбция протона на ионах O^{2-} энергетически более выгодна, чем присоединение его к молекуле H_2O , с образованием иона H_3O^{1+} . Сродство к протону молекулы воды равно 760,78 кДж/моль, а сродство протона H^{1+} к электрону составляет 1308,34 Дж/моль. Поэтому при адсорбции протонов на ионах O^{2-} происходит перенос электрона от кристалла CaO к хемосорбированному иону H^{1+} . Это понижает отрицательный заряд на атоме кислорода, вследствие чего энергия связи иона Ca^{2+} с кристаллом уменьшается, и он переходит в жидкую фазу. Адсорбция ионов OH^{1-} на ионах кальция Ca^{2+} может сопровождаться переносом электрона от Ca^{2+} , но может и не сопровождаться этим переносом. Сродство к электрону радикала OH составляет 167,2 кДж/моль и зависит от влияния окружающих ионов. Таким образом, взаимодействие CaO с H_2O обуславливается неустойчивостью двухзарядного иона O^{2-} и разрыхляющим действием ионов H^{1+} .

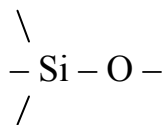
3.2. Природа химической связи кремний-кислород

Особенности кислородных соединений кремния и природа силикатов связаны со своеобразным электронным строением его атомов.

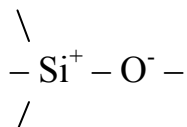
Теоретические термодинамические расчёты Лебедева показали, что в SiO_2 наиболее выгодным энергетическим состоянием кислорода и кремния

является такое, когда кремний имеет заряд Si^{++} , а кислород, O^- . Позднее Бакинский и Нефедов, Баринский, Урусов и Маракушев [41] показали, что в силикатах кислород находится в отрицательно однозарядном состоянии. Все другие элементы, связанные с кислородом, кроме щелочных металлов, как правило, не имеют той зарядности, которая отвечает группе периодической системы элементов Менделеева. Эффективные заряды, рассчитанные Баринским и Нефедовым для элементов третьего периода и для кислорода, следует считать наиболее близкими к истинным.

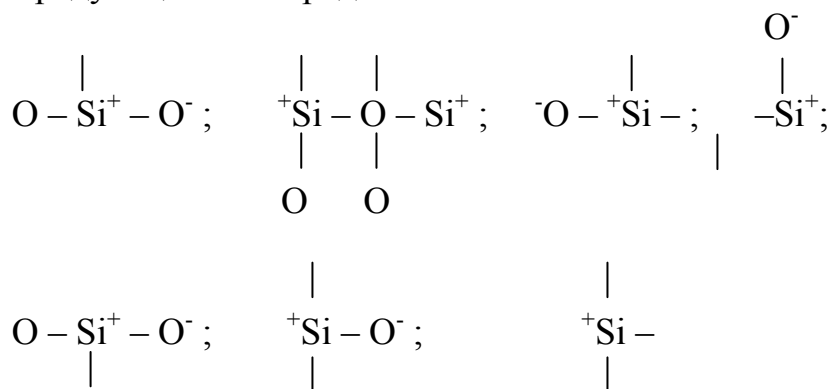
Термохимические расчеты Яцимирского также показывают, что в SiO_2 кислород однозаряден и одновалентен. Сыркин и Дяткина полагают, что в SiO_2 связи не чисто ковалентные и что в связи



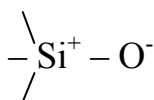
представлено ионное состояние



Структура с чередующимися зарядами типа



энергетически очень выгодна. Дополнительным подтверждением того, что в связи

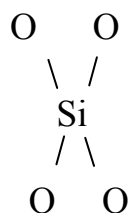


представлено ионное состояние, является величина угла связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, достигающая 180° , что значительно больше валентного угла кислорода.

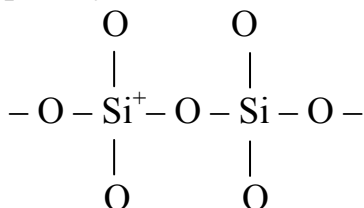
Таким образом, из литературных данных следует, что в SiO_2 кремний двухвалентен и заряжен положительно, а кислород одновалентен и заряжен отрицательно. В зависимости от вида кремнекислородного иона валентность его меняется от 0 до 3 и, чтобы в сумме степень окисления кремния была равна четырем, остальные доли связи осуществляются ковалентно. В силикатах кислород связан с кремнием целой ковалентной

связью и расположен на близком расстоянии от него, дробной ионной связью и на большом расстоянии кислород связан с катионами. По Полингу связь Si-O ковалентна на 50%, по другим данным на 63 %.

Всё разнообразие структур силикатов (образование изолированных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, сдвоенных тетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, колец, трех-, четырех- и шестичленных цепочек, поясов, листов, двойных колец и, наконец, вязей) является не случайным, а определяется стремлением кислорода к однозарядному и одновалентному состоянию. Если в решётке имеются изолированные группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$, то каждый атом кислорода имеет отрицательный заряд и связан только с одним атомом кремния:



Группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ стягиваются катионами. Кроме предельных структур, когда атом кислорода связан либо с двумя атомами кремния, либо только с одним, возможны промежуточные случаи, когда только часть атомов кислорода принадлежит одновременно двум тетраэдрам. Так, в группе два тетраэдра имеют общую вершину:



При этом не все атомы кислорода равноценны. Шесть внешних активных атомов несут по одному отрицательному заряду и взаимодействуют с катионами. Седьмой насыщает свои валентности с двумя атомами кремния. Такой атом кислорода называется неактивным. Для кремния характерна sp^3 -гибридизация, так как значения энергии s - и p -подуровней близки ($\Delta=6$ эВ). Кроме того, для тетраэдрических анионов кремния характерна большая устойчивость. Это объясняется участием в образовании химической связи $3d$ -орбиталей. Кремний в sp^3 -четырёхвалентных соединениях имеет свободные d -орбитали симметрии π относительно тетраэдрических σ -связей. Кислород, действуя как лиганд, притягивает к себе p - и sp^3 -облака σ -связи. Это приводит к тому, что эффективный ядерный заряд атома кремния увеличивается и d -облако будет сильнее притягиваться к ядру и оно уменьшится в объеме. После сжатия $3d$ -облака оно может хорошо перекрываться с $2p_x^2 2p_y^2$ электронными парами кислородных лигандов и конкурировать в перекрывании с гибридными sp^3 -облаками атома кремния. В результате такого перекрывания возникает дополнительная $d_{\pi}-p_{\pi}$ связь донорно-акцепторного

типа, которая и упрочняет структуру. Эти связи делокализованы между атомами кремния и кислорода в группировке Si–O–Si. У кремния этот эффект очень значителен и проявляется в сокращении длин связей Si–O.

Т а б л и ц а 3.1

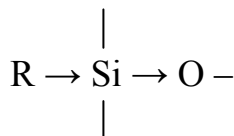
Длина связи Si–O

Связь в ионах XO_4^{4-}	Вычисленное из ковалентных радиусов Si и O ₂ , А	Экспериментально найденное, А
Si-O	1,87	1,60-1,65

Частичное двоевязывание вызывает уменьшение угла Si–O–Si. Кратность связи зависит от природы внедренных катионов. В случае сильно основных катионов порядок связи Si–O–Si повышается за счет донорно-акцепторной составляющей (накопление электронной плотности на атоме кислорода). При этом связи Si–O–Si соответствуют чистым *p*-связям и угол Si–O–Si равен 90°. В случае менее основных катионов кратность связи уменьшается и угол Si–O–Si возрастает. Кальций занимает промежуточное положение и характер его поведения определяется конкретными условиями. Степень ионности связи в Ca-полиэдрах составляет 80-85 %. Это меньше, чем в NaCl, но больше, чем в CaO и MgO. В присутствии неиндифферентной щелочной среды остов активного кремнезема подвергается существенной перестройке, деформаций, под действием сорбированных катионов металла, а также подвергается деструкции.

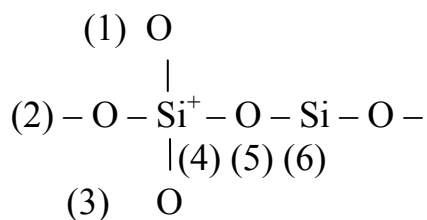
Степень $d_{\pi-p_{\pi}}$ связывания между атомами Si и O определяется электроноакцепторными свойствами атома кремния, зависящими от заместителей, с ним соединенных, а также электронодонорными свойствами кислорода. Нахождение у атома кремния притягивающих электроны атомов, например, хлора, повышает порядок связи Si–O за счет чего сильно понижаются нуклеофильные свойства кислородного атома.

Нахождение у атомов кремния электроноотталкивающих групп приводит к понижению двоевязности связи Si–O благодаря уменьшению электроноакцепторных свойств атома кремния и повышает ее ионный характер:



Заместителями, обладающими мощными электроноотталкивающими свойствами, являются отрицательно заряженные «активные¹» ионоатомы

кислорода O^- . Кратность связи $Si-O-Si$ зависит также от положения анионных атомов кислорода при атоме кремния. Это показано ниже на схеме:



Атомы кислорода, находящиеся в положении (1), (2), (3) имеют избыточную электронную плотность и образуют дативную связь с атомом кремния, находящегося в положении (4). При этом расстояние $Si(4)-O(5)$ увеличивается и возникающая на мостиковом кислороде избыточная электронная плотность приводит к донорно-акцепторному взаимодействию его с атомом кремния (6). Таким образом, наблюдается неэквивалентность связи $Si-O$. Воронков делит связи $Si-O$ на три группы:

- «длинные» мостиковые связи ($1,73 \pm 0,1A$) со значительной долей ионности;
- «короткие» ($1,53 \pm 0,5A$), приближающиеся по своей кратности к двойным;
- «средние» ($1,63 \pm 0,05A$) с кратностью 1,2-1,3 (40 %) ионности.

Необходимо остановиться на величине радиусов атомов кремния и кислорода, образующих SiO_2 . Считается, что радиус иона кремния Si^{4+} равен $0,39A$, а иона кислорода O^{2-} равен $1,32A$. Это по Гольдшмидту. По системам Полинга и Захариасена эти радиусы несколько иные. Считается, что соотношение этих радиусов (первый кристаллохимический закон Гольдшмидта) R_K/R_A обуславливает тетраэдрическую координацию. Однако ионный радиус не является константой и величина его зависит от координационного числа. В 1965 г. Уэбер и Кромер в своей работе представили расчеты радиальных расстояний максимумов электронных плотностей, произведенных на основе квантово-механических уравнений Дирака. В 1966г. Братцев также рассчитал атомные волновые функции атомов. В 1969г. Лебедев, в своей работе обобщил большой теоретический материал по атомным и ионным радиусам я предложил свою систему ионно-атомных радиусов. Лебедев дает размеры для O^- $0,50A$, а для Si^{++} $1,16A$. Причем, эти радиусы рассчитаны по линиям химической связи. По линиям отсутствия такой связи, например, между анионами, где действуют слабые вандерваальсовы силы, размеры оказываются совсем иными и не очень строго определяемыми. Лебедев приводит в своей работе распределение электронных плотностей в кварце, SiO_2 .

Кварц (SiO_2) при радиусах, равных $1,16A$ (Si) и $0,50A$ (O), оказывается сложенным на 86,4 % из Si и только на 13,6% из O, хотя по линии

отсутствия связи объем Si должен быть заметно меньшим, а объем O заметно большим. Поскольку размеры атомов и ионов по линиям отсутствия связи определяются внешними частями электронных оболочек атомов, электронная плотность которых незначительна (она, особенно у анионов, после максимума быстро снижается), а в случае существенно ионных соединений внешние электроны металлов практически сняты и включены в оболочки анионов и потому как таковые оказывается весьма мелкими (обычно меньше анионов), постольку кристаллическое вещество представляется менее плотным – ажурным.

Таким образом, по Лебедеву SiO₂ (кварц) не является соединением с плотной упаковкой атомов, не является непроницаемым для других атомов и ионов. Если говорить о геле кремнезема, где есть только ближний порядок, то это соединение, безусловно, не является плотно упакованным.

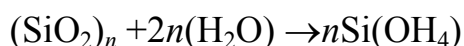
Изложенные представления о природе химической связи кремний-кислород, о размерах атомов Si и O, о характере кристаллической решетки SiO₂ могут служить теоретической основой для объяснения координационной ненасыщенности атомов кремний и кислорода и их адсорбционной способности, а также способности тетраэдрических групп кремния приспособляться к структурному мотиву металлокислородных полиэдров. Известно, что кремний обладает свободной 3d-орбиталью, находящейся довольно низко, поэтому он может образовывать координационные соединения, в которых координационное число может быть равно 5 и 6. Координационное число кремния может быть еще больше за счет участия в химической связи 4s-орбитали. В работе показано, что при созревании геля поликремниевой кислоты координационное число кремния меняется от 5,8 до 4. Стишову и Белову удалось получить рутилоподобную SiO₂ с координационным числом 5 и 6 для кремния (*sp³d*- и *sp³d²*-гибридизация) [44]. На поверхности атомы всегда ненасыщенны, поэтому атомы кремния, имеющие свободные 3d-орбитали, обладающие акцепторными свойствами, способны образовывать донорно-акцепторные связи. Основные центры разной силы (атомы кислорода), имеющиеся на поверхности SiO₂ также способны образовывать донорно-акцепторные связи. Таким образом, атомы кремния и кислорода способны изменять свое валентное состояние.

3.3. Растворимость кремнезема

Кремнезем используется во многих отраслях народного хозяйства. В хроматографии и катализе кремнезем используется как адсорбент, катализатор и носитель. Как показано в работе, кремнезем – это неорганический катионит. В производстве легкого бетона кремнезем в виде кварцевого песка используется как наполнитель. В производстве

автоклавного бетона кремнезем – главный активный компонент известково-песчаной смеси. В пуццолановых цементах кремнеземы в активной форме: трепел, диатомит, инфузорная земля, опока – активные компоненты, взаимодействующие с известью и водой. Требования к химической активности кремнезёмов разные. В производстве песчаных и автоклавных бетонов кремнезем должен быть активным, реакционноспособным компонентом. Одним из способов, которым можно оценивать состояние поверхности частиц измельченного оксида кремния-силикагеля или кварцевого песка, является растворимость, определяющая его химическую активность. Обстоятельное исследование растворимости тонкоизмельченного кварца в воде было произведено Ходаковым и Плуцисом. Работа посвящена [49] исследованию влияния процесса измельчения на растворимость кварца особенно в области высокой дисперсности. Порошки кварцевого песка приготавливались в вибрационной мельнице. Аномально высокая растворимость тонкомолотого кварца в воде и резкий рост ее с увеличением продолжительности помола авторы приведенной работы объясняют разупорядочиванием кристаллической решетки частиц кварцевого песка и образованием аморфизированных слоев на поверхности частиц, обладающих повышенной свободной энергией. В работе [49] рассматривается процесс растворения различных форм кремнезема: геля диоксида кремния, кварцевого стекла, кварца с термодинамической точки зрения. Метастабильная фаза при растворении может прийти в равновесие с раствором при условии, что не происходит самопроизвольного зарождения более стабильных фаз. Вследствие этого между стеклом и раствором не может быть достигнуто равновесие. Гель диоксида кремния можно рассматривать как метастабильную кристаллитоподобную фазу с ограниченным дальним порядком. Хотя гель диоксида кремния и характеризуется более высокой свободной энергией, чем кварц, при низких температурах он может находиться в состоянии метастабильного равновесия с водным раствором, так как зарождение и кристаллизация кварца происходят очень медленно. Растворимость геля диоксида кремния выше растворимости кварца. Растворимость стекла диоксида кремния занимает промежуточное положение. Растворимость же силикатных стекол выше растворимости чистой стеклообразной кремнекислоты. В интервале рН, характеризующемся отсутствием заметной зависимости растворимости кварца в воде от кислотности, концентрации других компонентов раствора оказывают определённое влияние на растворимость SiO_2 . При увеличении концентрации CO_2 в растворе растворимость SiO_2 уменьшается. Растворимость любой из форм диоксида кремния в воде возрастает при увеличении рН. При рН меньше 9 и температуре 20 °С растворимость SiO_2 не зависит от рН. Айлер [35] подробно исследовал систему $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Согласно Айлеру растворение твёрдого кремнезема в воде влечет за собой одновременно гидратацию и деполимеризацию:



Если кремнезем переходит в раствор, то имеет место химическое взаимодействие поверхности кремнезема с водой. Вследствие этого взаимодействия поверхностные слои SiO_2 гидратируются и тогда, когда каждый атом кремния с окружающими его атомами кислорода отделяется от поверхности, происходит дальнейшая реакция с водой и образуется растворимая ортокремниевая кислота. Большинство изменений, которые происходят с кремнеземом в природе, вызываются взаимодействием с водой. Айлер высказывает предположение, что растворимость различных форм кремнезёма зависит от плотности, как кремнезема, так и воды. Аморфный кремнезём с плотностью, равной $2,2 \text{ г/см}^3$, более растворим в воде, чем кварц с плотностью $2,65 \text{ г/см}^3$. В кремнеземе атомы кремния окружены атомами кислорода по принципу плотной упаковки. При повышении температуры от 30 до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ плотность воды уменьшается и атом кислорода располагается еще менее плотно. При этих условиях атомы кислорода имеют тенденцию переходить из более плотной фазы твердого кремнезема в менее плотную водную фазу. Если твердый кремнезем привести в контакт с водой, то кремнезем должен переходить в раствор, если расстояние между атомами кислорода в воде увеличивается выше определённого предела по мере повышения температуры. Чем более плотен и устойчив тип кремнезема, тем менее плотной должна быть вода, чтобы растворить его. Так, кварц начинает растворяться при $145 \text{ }^\circ\text{C}$, а аморфный кремнезем начинает растворяться примерно при температуре выше $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Вблизи нейтральной точки растворимость кремнезема не слишком зависит от pH, но при pH больше 9 растворимость быстро повышается с увеличением щёлочности среды. Мамонтов в своём исследовании показал, что растворимость кварцевого порошка в воде при нормальных и гидротермальных условиях зависит не только от дисперсности, но и от наличия примесей в исходном сырье и степени активизации поверхности частиц, приобретаемой в процессе измельчения. Наибольшую растворимость имеют частицы кварцевого песка, измельченного в вибрационной мельнице, затем – в шаровой. Автор объясняет это более сильными нарушениями кристаллической структуры поверхностных слоев кварца вследствие деформационных напряжений, возникающих при измельчении в вибрационной и шаровой мельницах [39]. Кинетику взаимодействия кварцевого песка с водой при температуре $175 \text{ }^\circ\text{C}$ исследовали авторы работы [50]. Авторы показали, что при малых количествах жидкой фазы, близких к тем, которые имеются в сформированных силикатных изделиях, уже через 14 часов устанавливалась

постоянная концентрация SiO_2 , равная 160 мг/дм^3 . При увеличении количества воды равновесная концентрация SiO_2 в жидкой фазе не достигалась. Ганеев и Пахомов обстоятельно исследовали механизм растворимости кварца в чистой воде в широком диапазоне температур и давлений [51]. Авторы работы установили функциональную связь: растворимость кремнезема – ионное произведение воды. Из этого следует, что механизм перехода труднорастворимых соединений в растворенное состояние связан с процессами гидролитического расщепления. Химически активной частью воды при взаимодействии с труднорастворимыми веществами является диссоциированная ее часть. Вода является типичным амфотерным соединением. Она способна вступать в реакции присоединения как в роли акцептора, так и донора электронов. Ганеев и Пахомов полагают, что процесс растворения труднорастворимых оксидов типа SiO_2 в условиях нормальных температур и давлений можно представить, как взаимодействие кристаллической решетки с диполями H_2O . Процесс последовательной гидратации приводит к разрыву силоксанных связей и переходу кремнезема в растворенное состояние. Авторы работы [51] полагают, что взаимодействие гидратированной поверхности кварца происходит не с молекулами воды, а с более активными частицами – диссоциированной частью H_2O , т.е. ионами H^{1+} и OH^{1-} . В связи с тем, что ионное произведение воды K_w при низких температурах очень мало (K_w при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ равно $1 \cdot 10^{-14}$), количество растворенного кремнезема также невелико и составляет $0,0006 \%$. Таким образом, при температурах до $100 \text{ }^\circ\text{C}$, когда вода проявляет свойства сильнополярного растворителя, первым этапом в механизме растворения кварца является гидролиз поверхностного слоя кристалла с последующим взаимодействием гидратированной поверхности с ионами H^{1+} и OH^{1-} . В конечном счете величина растворимости кварца определяется активностью диссоциированной части воды. При повышении температуры до $260\text{-}265 \text{ }^\circ\text{C}$ плотность воды уменьшается до $0,7\text{-}0,8 \text{ г/см}^3$, а ионное произведение воды увеличивается. Вследствие чего растворимость кварца увеличивается в 100 раз (до $0,06 \%$). Авторы работы [51] также связывают растворимость кварца со свойствами воды, особенно с ее плотностью и ионным произведением K_w . При высоких давлениях и температурах вода из сильно полярного растворителя превращается в сильный электролит, увеличивается концентрация ионов H^{1+} и OH^{1-} и растворимость кварца резко повышается.

Пирютко исследовал растворимость геля кремниевой кислоты в водных растворах. Автор исследования показал, что скорость растворения зависит от способа приготовления геля, от температуры его предварительного прокалывания и от концентрации примесей [52]. Поваренных считает, что растворимость твердого вещества есть одна из форм диспергирования, заключающаяся в разрушении его кристаллической

решетки под активным воздействием полярных молекул воды. Молекулы воды разъединяют ионы кристаллического тела и пытаются окружить их стремятся проникнуть между ними. Если вещество вступает в химическое взаимодействие с водой, то такое разъединение возможно [52].

Обобщая приведенные литературные данные, можно сделать вывод, что растворимость кремнезема зависит от многих факторов и является важным физико-химическим свойством, характеризующим его реакционную способность. Исследуя растворимость SiO_2 в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, можно судить об изменении состояния поверхности кремнеземистой составляющей, о ее реакционной способности в ходе синтеза.

3.4. Химия поверхности кремнезема

Поверхность и поверхностные явления играют большую роль во многих отраслях промышленности. Интенсификация производства строительных материалов упирается в величину и свойства поверхности кремнеземистой составляющей.

Элементный состав и химическое строение твердого тела в первую очередь определяют химические свойства поверхности.

Рассмотрим химические свойства поверхности кремнезема, в основном компоненте системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, обуславливающих процессы образования гидросиликатов кальция.

По Алесковскому диоксид кремния и поликремниевая кислота (различные кристаллические модификации и безводный аморфный кремнезем) представляет собой высокомолекулярное соединение общего состава Si_nO_{2n} [45]. Диоксид кремния, построенный на основе силиконовой связи, относится к гетероцепным полимерам типа (-M-X-), в которых разделяющим элементом X является кислород. Считается, что соотношение ионных радиусов Si^{4+} (0,39А) обуславливает четверную координацию по отношению к кислороду и в качестве основного структурного элемента - тетраэдрическую группу $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Эти тетраэдры соединяются между собой вершинами посредством общего атома кислорода, образуя устойчивую структуру. Считается, что все связи между соседними атомами внутри частицы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ валентнонасыщены за счёт валентностей кремния и кислорода. По Щукареву высокомолекулярные соединения любого вида являются неопределенными соединениями [14]. Для аморфного кремнезёма эта неопределенность выражена очень резко. При разложении кислотой метасиликата натрия, из которого получается гель поликремниевой кислоты – силикагель, освобождаются не разрозненные молекулы кремнекислоты, а длинные кремнекислородные цепи,

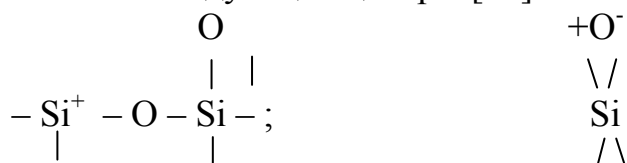
которые сталкиваются между собой, и при удачном столкновении идет реакция поликонденсации.

В процессе поликонденсации кремнекислородные цепи срастаются, но лишь в немногих точках, так как все они находятся в беспорядочном движении. Поэтому образуется не правильная кристаллическая решетка, а неупорядоченное, неплотное каркасное строение. В геле кремниевой кислоты имеется только ближний порядок. Это показано в монографии Алесковского [45].

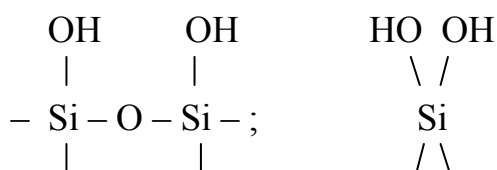
Так как структура геля кремнезема неупорядочена, то в ней имеются свободные ненасыщенные валентности, которые способны насыщаться за счет воды и растворенных веществ. Такое представление об аморфной поликремниевой кислоте согласуется с определением, данным Ормонтом аморфного состояния: аморфным называется агрегатное состояние, характеризующееся обрывками структуры твердого состояния и весьма развитой поверхностью [53]. На наличие свободных валентностей в любом твердом теле показано в работе Волькенштейна [54]. Отсутствие дальнего порядка в аморфном кремнеземе обуславливает наличие большого числа дефектов в структуре.

Однако адсорбция любым твердым телом начинается с поверхности. Природа и свойства поверхности активных твердых тел, к которым относится и аморфная поликремниевая кислота – силикагель, определяют свойства этих тел в целом. На природе же поверхности отражаются не только химический состав данного высокодисперсного тела, но и вся совокупность условий, при которых они получают (температура, примеси), то есть «биография» твердого тела.

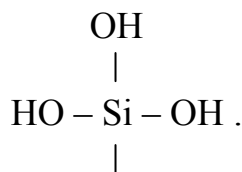
Поверхность кремнезема гидратирована [54], она содержит связанные гидроксильные группы. Теоретическим подходом к изучению структуры гидроксильного покрова является ее кристаллохимическое рассмотрение. Обычно рассматривается раскол кристалла вдоль той или иной его грани. Поверхность раскола диоксида кремния изучали во многих работах [24,25,26,27]. На поверхности свежего раскола кристалла кремнезема могут присутствовать следующие центры [33]:



которые взаимодействуют с водой и приводят к образованию гидроксильных групп:

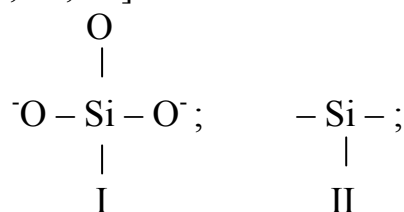


На ребрах и углах кристаллов могут присутствовать атомы, несущие по три гидроксила:

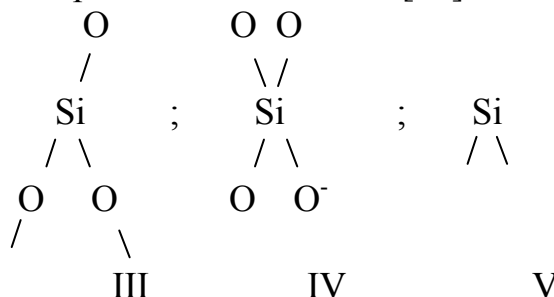


Считается, что гидроксильный покров аморфного SiO₂ построен аналогично.

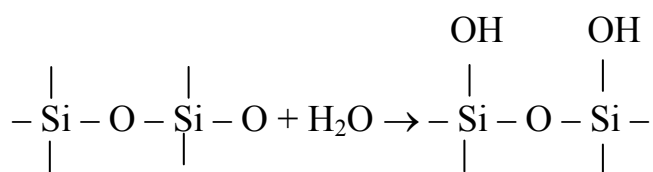
Раскол кристалла кварца в вакууме приводит к возникновению свободно-радикальной поверхности, состоящей в плоскости раскола [24, 25, 26, 27, 33] из элементов:



в плоскости гексагональной призмы из элементов [33]:



При соприкосновении с водой центр будет гидратироваться по схеме:



Гидратный покров является одной из основных причин неоднородности поверхности кремнезема [17]. В работе [17] приводятся данные о том, что на поверхности силикагеля существуют по крайней мере 3 возможных силанольных участка:

тип А: одиночные ОН-группы с расстоянием между протонами $d_p = 5,0 - 5,2 \text{ \AA}$. Эти группы составляют ~25 % от всей гидроксильной поверхности; тип Б: парные группы ОН, принадлежащие одному и тому же, либо соседним атомам Si с $d_p = 2,5 - 2,6 \text{ \AA}$, более далекие гидроксилы находятся на расстоянии $5,6 - 5,2 \text{ \AA}$. В этих группах находится ~30 % гидроксильных групп; тип В: силанольные группы, состоящие из трех и более

гидроксильных групп с $dp=2,5-2,6\text{Å}$. В этих группах находится ~ 45 % гидроксильных групп. Между этими гидроксильными группами возможно образование внутримолекулярной водородной связи. Этому мнению придерживается и Жданов [20,33]. Адсорбционные процессы на поверхности зависят от состояния гидратного покрова оксида. Степень гидратации поверхности кремнезема при одинаковой температуре подготовки образцов зависит от величины их удельной поверхности. С ростом размера частиц SiO_2 степень гидратации $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает. Большей удельной поверхности соответствует меньшая степень гидратации.

По Киселеву [17] гидратный покров кремнезема состоит из следующих видов воды:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}\alpha_{\text{OH}} + \alpha_k + \alpha_n, \quad (4)$$

где α_{OH} – гидратный покров, состоящий из свободных и валентно связанных гидроксильных групп; α_k – гидратный покров, состоящий из координационно-связанной воды; α_n – гидратный покров, состоящий из воды, связанной с поверхностью водородными связями.

Концентрация координационной воды составляет $3 \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$.

Определения кислот и оснований, сделанные Бренстедом и Льюисом Усановичем [48] не связывают кислотно-основные свойства вещества с их агрегатным состоянием. В частном случае кислотой и основанием может быть и поверхность твердого тела [48]. Вернадский впервые выдвинул представление о кислотных свойствах твердых алюмосиликатов [47]. Работа Танабе посвящена только твердым кислотам и основаниям [48].

В работе [48] показано, что для силикагеля величина кислотности находится между 4,0 и 6,8 pH, то есть кислотность его очень мала. Дзисько и Борисова показали, что Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2 имеют поверхность слабой кислотной силы с pH 4,0 [55]. Авторы указанной работы число кислотных центров определяли методом титрования бутиламином в присутствии различных индикаторов.

Указанный метод определения кислотных центров на поверхности не дает непосредственного указания об их природе. Некоторые авторы [56] измеренную таким образом кислотность связывают с наличием протона или подвижного водорода кислотной группы на поверхности твердых кислот, то есть кислотами типа Бренстеда. Считается, что подвижный протон не входит в состав OH-группы и обладает на поверхности высокой подвижностью [56].

В работе [56] предполагается, что на поверхности оксидов имеются кислотные центры двух типов, льюисовские кислотные центры, способные принимать электроны от молекул адсорбата и бренстедовские кислотные центры, которые могут отдавать протон молекуле адсорбата. Льюисов-

скими кислотными центрами являются координационно ненасыщенные атомы катионов на поверхности твердого тела.

Считают, что число этих двух типов центров взаимосвязано. Добавление небольших количеств воды к поверхности, содержащей льюисовские кислотные центры, будет превращать их в бренстедовские кислотные центры, которые способны отдавать протоны. Количество льюисовских и бренстедовских кислотных центров зависит от степени дегидроксилирования поверхности. На дегидроксилированной поверхности, вероятно, могут присутствовать только льюисовские кислотные центры. В работах [57] методом люминесценции показано, что на дегидратированной поверхности силикагеля присутствуют только кислотные центры по Льюису и только адсорбция паров воды в пределах монослоя приводит к образованию на поверхности SiO_2 протонных кислотных центров, с которыми взаимодействуют молекулы акридина.

Исследованиями Гороховского [21] показано, что на поверхности многокомпонентных силикатных стекол присутствуют кислотные центры четырех типов и основные центры трех типов.

Методы определения кислотности поверхности по адсорбции слабых оснований, аммиака, пиридина и др. дают суммарную кислотность, включающую ОН-группы, подвижные протоны, а также кислотные центры Льюиса. Из них ОН-группы являются каталитически неактивными или малоактивными. Большинство исследований кислотных свойств поверхности относится к смешанным оксидам и соединениям: алюмосиликатам, магнийсиликатам, цирконийсиликатам и др. Простые оксиды, как правило, обладают меньшей кислотностью, чем смешанные оксиды.

По Полингу кислотность тем больше, чем больше энергия связи элемента с кислородом.

Основные центры поверхности – это центры, обладающие протонно-акцепторными свойствами. В работе [58] показано, что при адсорбции фенола на поверхности силикагеля ОН-группы поверхности почти не испытывают возмущения, но происходит сильное возмущение ОН-групп фенола. Это вызвано, вероятно, взаимодействием кислотных ОН-групп фенола с кислородными атомами силикагеля.

В работе [58] сделаны выводы о наличии разных типов основных центров поверхности твердых оксидов и гидроксидов:

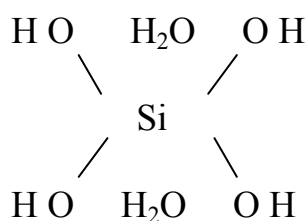
- а) сильноосновные центры – ионы O^{2-} ;
- б) основные центры средней силы – атомы кислорода, соседние с ОН-группами.
- в) слабоосновные центры – ОН-группы поверхности.

Таким образом, на основании литературных данных можно сделать предположение о том, что на поверхности кремнезема существуют активные центры различной химической природы: кислотные центры

Льюиса, кислотные центры типа Бренстеда разной силы и разные типы основных центров. Концентрация кислотных и основных центров, как показано в работе, на поверхности твердого тела зависит от чистоты методов их получения, термообработки, давления и облучения. Различные методы определения числа кислотных центров по Льюису показывают, что на алюмосиликатах, Al_2O_3 , SiO_2 число их составляет 10^{12} - 10^{14} см⁻², то есть значительно меньше общего числа поверхностных атомов.

Многие авторы считают, что единственными центрами адсорбции являются ОН-группы [17,40]. Киселев приводит многочисленные экспериментальные данные, которые говорят о том, что ОН-группы не являются основными центрами адсорбции воды, особенно для заполнений поверхности $\theta=0,5$ [17,40]. Сидоров и др. показали, что первые порции воды не приводят к сколько-нибудь заметному изменению интенсивности полосы поглощения Валентных колебаний ОН-группы, $\nu_{\text{OH}}=3665$ см⁻¹, которую Сидоров связывает с молекулами воды, адсорбированными на более активных центрах второго порядка. Такими центрами являются кислотные и основные центры по Льюису, координационно ненасыщенные атомы Si^{4+} и O^{2-} [59].

Фольман и Йетс показали, что адсорбция воды приводит не к сжатию, а к расширению образца пористого стекла, следовательно, адсорбция протекает не на свободных гидроксилах. Киселев, руководствуясь экспериментальными данными, приходит к выводу о двух механизмах взаимодействия адсорбированных молекул воды с гидратированной поверхностью кремнезема. В области малых заполнений превалирует механизм координационных связей. Но, как показано выше, концентрация координационно ненасыщенных центров адсорбции невелика. По мере их заполнения вступает в действие второй механизм адсорбции – механизм образования водородных связей. Но и на этой стадии одиночные и парные гидроксилы поверхности не являются основными центрами адсорбции воды. Центрами адсорбции становятся молекулы воды, адсорбированные по координационному механизму, которые сильно протонизированы. Каждая адсорбированная молекула образует одну водородную связь с протоном координационно-связанной воды и вторую – с близлежащей гидроксильной группой. Этому способствует высокая плотность ОН-групп вокруг первичных центров адсорбции. Киселев указывает, что способность к образованию координационных связей не ограничивается молекулами воды. Число нейтральных молекул – лигандов, вступающих в донорно-акцепторную связь с координационно-ненасыщенными центрами велико. В тетраэдрах $\text{Si}(\text{OH})_4$ четыре гидроксильных группы плохо экранируют ион Si^{4+} , поэтому возможно присоединение двух молекул воды по схеме:

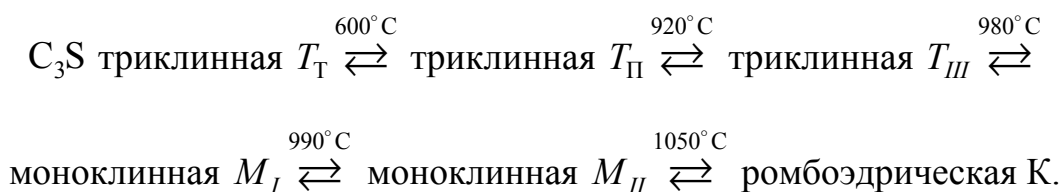


По Вейлю связь молекулы воды с ионом Si^{4+} осуществляется иондипольным притяжением. В одной из последних своих работ Киселев показал, что гидратация поверхностных тетраэдров и их деформация приводят к изменению эффективного заряда атомов кремния и к координационной их ненасыщенности.

Таким образом, склонность к образованию координационных соединений заложена в природе атома кремния.

3.5. Химическая организация трехкальцевого силиката C_3S

C_3S является основной фазой большинства портландцементных клинкеров. Чистый C_3S относится к тригональной сингонии, однако небольшие количества твёрдых растворов вызывают переход C_3S в моноклинную, тригональную сингонию и ромбоэдрические сингонии:



При комнатной температуре C_3S имеет триклинную форму T_I . В промышленных клинкерах из-за наличия примесных атомов при комнатной температуре обычно присутствует полиморфная модификация M_I или M_{II} , либо их смесь. Существует некоторая неопределённость числа и наименований этих модификаций. Джеффри показал, что формы R_1T_I и M_{II} имеют очень близкие структуры и определил псевдоструктуру, общую для всех трёх; она построена из ионов Ca^{2+} , SiO_4^{4-} и O^{2-} . Ион кислорода связан только с шестью катионами Ca^{2+} , как в CaO . Известные структуры похожи одна на другую близостью позиций ионов Ca^{2+} и O^{2-} и атомов кремния, но отличаются SiO_4^{4-} , которые в ряде случаев являются разупорядоченными. Координация ионов кальция и атомов кислорода в тетраэдрах SiO_4^{4-} зависит от структурных различий между полиморфными модификациями минерала C_3S .

Для каждой полиморфной формы имеется несколько кристаллографически определённых позиций атомов кальция, имеющего разную координацию и для данной позиции координация между отдельными атомами, может варьировать из-за ориентационного беспорядка в окружающих тетраэдрах SiO_4^{4-} . Как показано в [12], определение координационного числа кальция является иногда произвольным из-за вариаций в длинах связи; в *R*-форме, например, при 1200°C атомы кальция в одной из позиций можно считать имеющими координационное число 7, если учитывать связи с длиной 0,296 нм, и координационное число 5, если такие длинные связи не учитывать, то среднее координационное число кальция в *R*-модификации составляет 5,66, а в M_{II} – 6,15, в *T* – 6,21. Для активности по отношению к воде координация атомов кислорода более важна, чем координация кальция. Средние координационные числа кислорода увеличиваются с увеличением кальция.

В структуре C_3S прослеживается два основных мотива, соединённых между собой катионами кальция Ca^{2+} . Между мотивами существует ионная связь и основные мотивы представляют между собой сложные ионы. Первый мотив, как уже изложено, представляет собой обычные островные тетраэдры, характерные для ортосиликатов. Этот мотив упакован атомами весьма плотно. Длина связи $\text{Ca} - \text{O}$ составляет 0,235 нм. Второй мотив представляет собой соединение ионов кислорода, не принадлежащих кремнийкислородному тетраэдру, с катионами кальция. Наличие «свободных» ионов кислорода является характерной особенностью структуры C_3S . Это ионы кислорода имеют координационное число по кальцию, равное 6. Этот мотив является остатком решётки оксида кальция, внедрившимся в решётку минерала $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Оксид кальция CaO сохранил свою структуру, но в сильно искажённом виде. Характерной особенностью кристаллической решётки минерала C_3S является наличие довольно крупных пустот, достаточных для того, чтобы включить такие ионы, как Ba^{2+} , Mg^{2+} , OH^- и др.

При охлаждении ромбическая модификация постепенно переходит в моноклинную и заключается в небольшой деформации элементарной ячейки. Превращение же $M_{II} \rightarrow M_I$ – быстрое скачкообразное, решётка при этом только деформируется, но не изменяется. Переход $M_I \rightarrow T_{III}$ – энергоёмкий, сопровождаемый изменением симметрии решётки, объёма элементарной ячейки и появлением сверхструктуры.

При переходе $M_I \rightarrow T_{III}$ образуется сначала одна, затем и вторая сверхструктура, что является причиной появления большого числа триклинных модификаций C_3S , но изменения симметрии решётки и объёма ячейки не происходит. Следовательно, для C_3S характерна

легкость преобразований в атомных мотивах решётки, связанных с незначительными смещениями атомов от их положений равновесия.

При охлаждении полиморфные модификации чистого C_3S не стабилизируются и только растворённые в небольших количествах примесные элементы позволяют получать некоторые из модификаций.

Трёхкальциевый силикат C_3S образует твёрдые растворы с оксидами практически всех элементов периодической системы. В портландцементном клинкере C_3S находится в виде твёрдого раствора $C_3S+MgO+Al_2O_3$, который называется алитом. Алит образуется при следующих предельных концентрациях оксидов: $MgO - 2,2\%$, $Al_2O_3 - 1\%$.

MgO при растворении в решётке Ca_3SiO_5 одновременно с Al_2O_3 не изменяет характера процесса обмена $Ca^{2+} \rightleftharpoons Mg^{2+}$ и внедрение Mg^{2+} в пустоты. Включение катионов Mg^{2+} в решётку C_3S сопровождается выделением свободного CaO . Катионы Mg^{2+} стимулируют растворение Al_2O_3 в алите. Установлен следующий предельный состав твёрдого раствора MgO и Al_2O_3 в $3CaO \cdot SiO_2$:

$54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot MgO \cdot Al_2O_3$. При этом соблюдается обычная схема изоморфных замещений $2Si^{4+} \rightleftharpoons 2Al^{3+} + Mg^{2+}$. Однако некоторые другие исследователи не смогли получить соединение $C_{54}S_{16}MA$ без свободного CaO и, был предложен другой предельный состав $15CaO \cdot 16SiO_2 \cdot MgO \cdot Al_2O_3$. Решётка твёрдого раствора разупорядочена и способна растворять атомы других элементов, что предопределяет развитие сложных гетеровалентных замещений. Твёрдым раствором присущ беспорядок и замещение ионов. При образовании твёрдых растворов на степень упорядоченности строения их кристаллических решёток оказывает влияние химическая природа элемента, радиус его атома, концентрация, температура обжига, скорость охлаждения, газовая атмосфера. Алит в клинкере находится в виде моноклинной, тригональной и ромбической модификаций. Растворённые в решётке алита различные элементы стабилизируют его структуру. Состав алита в клинкере непостоянен и зависит от ряда факторов. По данным Ямагучи и Тагаки [2] алит в промышленных клинкерах имеет состав $Ca_{106}Mg_2(Na_{1/4} \cdot K_{1/4} \cdot Fe_{1/2})O_{36}(Al_2Si_{34} \cdot O_{44})$. Некоторые исследователи установили переменное содержание оксидов Fe_2O_3 и MgO в алите, зависящее от количества этих оксидов в исходном сырье. С высоким содержанием MgO алит имеет моноклинную кристаллическую решётку, а с малым – тригональную. Миджлей также отмечает значительные колеба-

ния в содержаниях железа и алюминия в алите: Al_2O_3 – 0,92-1,68%; Fe_2O_3 – 0,43-1,62%. Кроме Al и Fe в алите в виде твёрдого раствора содержатся Na, K, Mn, Ti, P, S, Sr и др. Твёрдые растворы в C_3S в оптическом микроскопе часто имеют характерные признаки. Кристаллы алита, содержащие Na_2O , имеют включения зёрен белита; содержащие более 1% SO_3 – моноклинные кристаллы с большим числом пор; содержащие более 1% Cr_2O_3 – голубовато-зелёные кристаллы с повышенным светопреломлением; более 1% P_2O_5 – кристалл с признаками распада, содержащие много включений; O_1 – 5% MgO – преобладание сростков кристаллов; O – 3,0% TiO_2 – без особых изменений; 3-4% ZnO – кристаллы тригональной сингонии, округлой формы с повышенным светопреломлением.

Количество алита в клинкере при наличии в нём различных примесей изменяется в результате торможения процесса его образования и вследствие частичного разложения.

3.6. Химическая организация двухкальциевого силиката $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (белита)

Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, он же ортосиликат кальция в химическом плане представляет собой соль очень слабой ортокремневой кислоты H_2SiO_4 и сильного основания $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Такие соли в воде неустойчивы и полностью ею разлагаются. $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$ претерпевают полиморфные превращения в ряду $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$. Полиморфные модификации подробно описаны C_3S Ранкиным, Ралтом, Васениным, Бредигом, Тило, Функом, Рой и др. [24,25]. Гидравлически активной, однако, является модификация $\beta\text{-C}_2\text{S}$, поэтому наиболее изучена. Решётка $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ моноклинная. По Регуру и др. параметры решётки следующие: $a=0,5506$ нм; $b=0,6749$ нм; $c=0,9304$ нм (если взят порошок $\beta\text{-C}_2\text{S}$). В кристаллической решётке $\beta\text{-C}_2\text{S}$ изолированные SiO_4^{4-} соединены между собой двумя разновидностями ионов Ca^{2+} . Четыре из 8 атомов $\text{Ca}(\text{Ca}_I)$ расположены выше и ниже тетраэдров SiO_4 , образуя цепи или колонки. Эти колонки связаны между собой другими четырьмя атомами $\text{Ca}(\text{Ca}_{II})$, расположенными в пустотах структуры между тетраэдрами. Координация атомов Ca_I нерегулярная, а расстояние $\text{Ca}-\text{O}$ в многогранниках CaO_n , где координационное число изменяется в пределах 6-9, изменяется в пределах: в одних их видах от 0,230 нм до 0,275 нм, а

в других видах – от 0,298 нм до 0,356 нм. Координация Ca_{II} также нерегулярна и расстояние $Ca - O$ колеблется в пределах 0,236-0,280 нм.

По сравнению с другими модификациями в кристаллической решётке $\beta - C_2S$ наблюдается более высокая деформация и анизотропия внутрискристаллического окружения SiO_4 -групп.

В решётке $\beta - C_2S$ отмечается наибольшее колебание длины связи $Si - O$: $\beta - C_2S$ – от 0,151 до 0,170 нм ($\Delta l = 0,019$); $\gamma - C_2S$ – от 0,159 до 0,172 нм ($\Delta l = 0,013$); $\alpha^1 - C_2S$ – от 0,167 до 0,177 нм ($\Delta l = 0,010$ нм). По возрастанию степени искажённости многогранников CaO_n комплексов в кристаллической решётках Ca_2SiO_4 , можно расположить в следующий ряд: $\alpha \rightarrow \alpha_n^1 \rightarrow \alpha_L^1 \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$. Возрастание степени ионности связи $Ca \div O$ происходит в последовательности $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha^1 \rightarrow \alpha$.

Ионность связи $Ca - O$ изменяется в пределах 81-92%. Высокие значения ионности связи $Ca - O$ в ортосиликатах свидетельствуют о значительном смещении электронной плотности на связи $Si - O$, то есть кислородные атомы цепочек $-Ca - O - Si$ имеют неравноценные связи – более ковалентные с атомами кремния и более ионные с атомами кальция.

Минерал $\beta - C_2S$ соединение не устойчивое. Кристалл $\beta - C_2S$ любого размера, содержащий хотя бы один зародыш $\gamma - C_2S$, преобразуется в эту фазу при охлаждении полностью. Если кристаллы $\beta - C_2S$ менее 5 мкм, то в них не возникает зародыша $\gamma - C_2S$ и при охлаждении они не испытывают превращения. Механическое воздействие, такое как дробление, встряхивание, понижают устойчивость $\beta - C_2S$, так как на сколах возникают зародыши кристалла $\gamma - C_2S$.

Стабилизация $\beta - C_2S$ осуществляется многими элементами. По данным работы [60] стабилизация достигается в следующих случаях: 1. Ионы Ca^{2+} замещается определённым количеством катионов, имеющих больший радиус. 2. Анионы SiO_4 замещаются меньшими по размеру комплексными анионами. Стабилизаторы способны прерывать рост зародышей кристаллов новой модификации ещё до достижения или кристаллической величины, равной примерно 1,5 нм, что стабилизирует образовавшийся твёрдый раствор. Различная величина зарядов анионов приводит к изменениям в структуре координационных многогранников CaO_n . Если в решётке C_2S присутствует анион VO_4^{5-} , то лишний отрицательный заряд компенсируется внедрением в пустоты решётки избыточных катионов Ca^{2+} . При комнатной температуре в решётке эти пустоты малы, в связи, с чем внедрение избыточных катионов Ca^{2+} возможно только при высоких

температурах, следствием чего является стабилизация β - C_2S бором. Содержание 0,5-3,0% Cr_2O_3 стабилизирует β - C_2S . Комбинированные добавки, $(0,12 - 0,5\%Cr_2O_3 + 0,12 - 0,5\%Fe_2O_3)$, $(0,5\%Cr_2O_3 + 0,5\%Fe_2O_3 + 0,5\%Mn_2O_3)$ и смесей Cr_2O_3 с другими оксидами переходных металлов преимущественно стабилизируют β - C_2S , но одновременно образуется небольшое количество γ - C_2S . Окорочков с сотрудниками показали, что сульфаты Ca, Mg, K, Na, Zn, Ba, Al в количестве 0,05 г-экв стабилизируют β - C_2S при этом основная роль принадлежит аниону SO_4^{2-} . Наиболее эффективное стабилизирующее действие оказывает сульфат кальция $CaSiO_4$.

На процесс стабилизации β - C_2S оказывает влияние замещение $Ca^{2+} \rightleftharpoons Me^{n+}$. Если замещаются катионы Ca_{II} , находящиеся в пустотах, то решётка β - C_2S стабилизируется.

Оксиды Na_2O и K_2O стабилизируют структуру β - C_2S в результате образования соединения $CaNa_2SiO_4$ [60]. Структуру β - C_2S можно стабилизировать углеродом, оксидом молибдена MoO_3 , соединением $CaNaBO_3$, метасиликатом натрия Na_2SiO_3 .

Стабилизация структуры β - C_2S может быть достигнута введением в систему избыточного оксида кальция CaO (~1%), избыточного оксида SiO_2 (~0,9%). Исследования стабилизированных ортосиликатов кальция с общей формулой $Ca_2Me_xSi_{1-x}O_{4-x/2}$, где в роли Me могут быть Al, Fe, B, а $0 \leq x \leq 0,1$ показали дефектную природу их по кислороду вследствие ионного обмена: $2Si^{4+} + O_2^{2-} \rightarrow 2Me^{3+}$.

Потеря кислородных ионов создаёт вакансии в решётке C_2S . Нелишне будет сказать, что одни и те же химические соединения могут стабилизировать не только β - C_2S , но и α^1 - α формы C_2S . Все соединения, которые стабилизируют α - C_2S , одновременно предотвращают переходы $\alpha^1 \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$. Соединения-стабилизаторы способны не только растворяться в β - C_2S , образуя твёрдые растворы, но и реагировать с матрицей с образованием новых соединений и новой матрицы типа «смешанные кристаллы».

В порландцементных клинкерах β - C_2S находится в виде твёрдого раствора стабилизирующих его добавок и называется белитом. Белит преимущественно представлен β - C_2S , в решётке которого в значительном количестве присутствуют инородные ионы. Ион Ca^{2+} чаще всего замещён на Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , а тетраэдр SiO_4^{4-} - на анионы PO_4^{3-} и

SiO_4^{2-} . Электронный микроанализ установил следующий состав белита в клинкере: $\text{Ca}_{87}\text{MgAlFe}(\text{Na}_{1/2}, \text{K}_{1/2}) \cdot (\text{Al}_3\text{Si}_{42}\text{O}_{180})$, который отличается от стехиометрического состава по содержанию CaO и SiO_2 . Миджлей обнаружил в составе белита промышленных клинкеров следующие элементы: Fe, Al, K, Mg, P, Cr, Ti и следы Co и S. Среднее содержание в мол. % примесных элементов составляет: $\text{Na}_2\text{O} - 0,008$; $\text{K}_2\text{O} - 0,008$; $\text{MgO} - 0,01$; $\text{TiO}_2 - 0,002$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,026$. Флетчер методом электронного микроанализа рядового и сульфатостойкого портландцементов установил следующие концентрации ионов в белите (мол.%):

$\text{K} - 0,04 - 0,07$; $\text{Na} - 0,06 - 0,07$; $\text{Mg} - 0,03 - 0,07$; $\text{Al} - 0,13 - 0,23$;
 $\text{Fe}^{3+} - 0,07 - 0,13$; $\text{Ti} - 0,02 - 0,03$; $\text{Mn} - 0,003 - 0,005$

K, Mg, Na занимают место Ca, а Fe, Al, Ti и Mn – место Si. Ti и Mn в значительном количестве концентрируются в ферритовой фазе [60].

Между кристаллами алита и белита в клинкере концентрируется промежуточная фаза, представляющая собой поликристаллический и полиминеральный материал. Основными составляющими фазами являются кристаллы $3\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), $4\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) и стекло.

3.7. Трёхкальциевый алюминат C_3A (целит)

Трёхкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) относится к кубической сингонии с постоянной решётки $a=1,522$ нм. Кристаллическая решётка выполнена симметрично расположенными многогранниками (Al_2O_4), (AlO_6), (CaO_6) и (CaO_{12}). Связующим в структуре является катион Ca^{2+} в координации, равной 12. Тетраэдрические и октаэдрические многогранники соединяются в решётке только вершинами, образуя бесконечные цепочки $-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-$ и $-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ и связи в цепи $-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$.

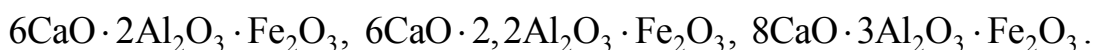
Кислородно-алюминиевый каркас решётки C_3A жёсткий и прочный, но в трехмерной сетке имеются свободные промежутки, доступные для различных катионов.

Чистый C_3A не имеет полиморфизма. В портландцементе кристаллы кубического C_3A вырастают до 10-15 мкм. При обжиге высокощелочных сырьевых смесей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) наряду с кристаллами C_3A вырастают ортомбические кристаллы $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (NC_8A_3) и

$K_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ (KC_8A_3). Преобладает NC_8A_3 , KC_8A_3 образуется при большом избытке K_2O над SO_3 . В клинкере C_3A содержит большое количество примесей: K_2O , Na_2O , MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 , при этом происходит сжатие решётки твёрдого раствора. Ямагучи и Такагачи установили следующий состав твёрдого раствора C_3A : $Na_6K_2Ca_{78}Mg_4(Al_{44}Fe_8Si_8O_{180})$. Терье и Хорнайн при предполагаемых замещениях $Ca^{2+} \rightleftharpoons Mg^{2+}$; $Al^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$; $Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+} + \square$ установили состав $Ca_{3-x}(Al_{2-2(x+y)} \cdot Si_{2x} \cdot Fe_{2y})O_6$, а Флетчер – $(Ca_{2,78} \cdot Na_{0,16} \cdot K_{0,02}) \times (Al_{1,75} \cdot Fe_{0,16} \cdot Mg_{0,07} \cdot Si_{0,10} \cdot T_{0,003})O_6$. Количество C_3A в клинкере не всегда близко к расчётному. Образование твёрдых растворов, разложение C_3A приводят к снижению фактического содержания C_3A в клинкере.

3.8. Алюмоферритная фаза браунмиллерита C_4AF

Алюмоферритная составляющая промежуточной фазы представляет собой твёрдые растворы различного состава в системе $5CaO \cdot 3Al_2O_3 - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 - CaO$. При правильном ведении обжига в системе формируется твёрдый раствор состава $6CaO \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot 1,5Fe_2O_3$ ($C_6A_{1,5}F_{1,5}$), который больше известен как четырёхкальциевый алюмоферрит $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C_4AF) и был синтезирован Браунмиллером, Хансеном и Боггом. Предельными составами высокоглинозёмистого твёрдого раствора идентифицированы составы:



Минимальная концентрация Fe_2O_3 в составе $C_8A_3F - 17,47\%$, а максимальная в составе $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 - 42,15\%$. Такие составы алюмоферритов кальция, как C_8A_3F , C_6A_2F , $C_6A_{1,5}F_{1,5}$, C_8AF_2 укладываются в гипотетический ряд $C_2F - C_2A$, вследствие чего общую формулу алюмоферритов твёрдых растворов записывают как $C_2F_{1-x}A_x$ (где $x = 0 \dots 0,7$).

Твёрдые растворы имеют орторомбическую сингонию. Для $2CaO \cdot Fe_2O_3$ характерны полиморфные превращения.

В портландцементном клинкере состав алюмоферритовых растворов непостоянен: меняется отношение $Al_2O_3:Fe_2O_3$ и это отношение непостоянно по всей массе кристалла. Кроме того, алюмоферриты кальция в определённой степени испытывают термическую диссоциацию и образуют с различными элементами твёрдые растворы. В различных клинкерах рентгеновским методом были идентифицированы составы

твёрдых растворов $C_6A_xF_y$: из 15 английских клинкеров в двух был C_6AF_2 . в четырёх – между $C_4AF-C_6AF_2$, в остальных семи – между C_6AF_2 и C_6A_2F (данные Минджлей). В отечественных клинкерах состав алюмоферритной фазы не выходил за пределы $C_4AF-C_6AF_2$. Торопов и Бойкова указывают на образование АФ-фазы состава $C_4AF-C_8A_3F$. Малинин и другие дают более широкий состав – от C_6AF_2 до C_6A_2F . Методом электронного зонда Флетчер установил следующий состав АФ-фазы в рядовом клинкере:



а Ямагучи –



Содержание растворённых примесей в АФ-фазе промышленных клинкеров составляет:



Минералы алит, белит, трёхкальциевый алюминат и четырёхкальциевый алюмоферрит являются равновесными фазами клинкера. В клинкерах присутствуют и неравновесные минералы.

3.9. Неравновесные фазы и комплексные соединения

$3CaO \cdot Fe_2O_3$ трёхкальциевый феррат имеет параметр элементарной ячейки, равный 1,5435 нм. Хенниг и Герстнер не могли получить стабильный C_3F ни при каких условиях, хотя Румянцев и Хотимченко считают, что C_3F можно получить дегидратацией $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ при $800^\circ C$.

$2CaO \cdot Fe_2O_3$ – двухкальциевый феррат C_2F имеет плотность 4,01-4,06 г/см³. Растворяет до 1% MgO и 4,8% Cr₂O₃ [18].

$CaO \cdot Fe_2O_3$ – монокальциевый феррат CF имеет ромбическую сингонию и плотность 4,53 г/см³. Кристаллы игольчатые.

$CaO \cdot Fe_2O_3$ – монокальциевый алюминат СА имеет структуру β-тридимита, в которой все атомы кремния Si замещены на алюминий Al, а пустоты заполнены атомами кальция Ca. Структура сильно неупорядочена. СА с CaF₂ образует соединение состава $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaF_2$ и твёрдые растворы с FeO, P₂O₅, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, TiO₂.

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ – монокальциевый алюминат CA_2 имеет плотность 2,86 г/см³. Кристаллизуется в виде игл или призм.

В CA_2 растворяются катионы Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} .

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – монокальциевый силикат CS – псевдоволластонит $\alpha - \text{C}_2\text{S}$ имеет триклинную элементарную ячейку; кристаллическая решётка построена из колец $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ и октаэдров $(\text{CaO}_6)^{10-}$. Характеризуется активным взаимодействием ионов в фрагментах $(\text{O}^- - \text{Si} - \text{O}^-)$ и $(\text{Si} - \text{O} - \text{Si})$ решётки. В стекловидной форме CS наблюдается определённая упорядоченность строения.

В портландцементных клинкерах минералы более сложного состава – комплексные соединения.

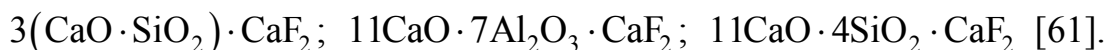
По данным Торопова, Бредига и др. исследователей, фосфор P способствует образованию в клинкере соединений: $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$; $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$; $5\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$; $5,3\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$; $7,3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$; $27\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{SiO}_2$;

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{F}$ – фторопатит. Эти соединения при температурах 1450-1500°C растворяются в расплаве и перекристаллизовывается в C_2S и C_3S , но некоторая часть этих фаз остаётся в клинкере без разложения. Эти фазы являются твёрдыми растворами. Если общее количество P_2O_5 в клинкере превышает 0,5%, то возможно присутствие в нём C_3P и C_4P .

При температурах 1000-1400°C хром принимает участие в образовании следующих твёрдых растворов и соединений: $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (хромит); $\text{CaO} \cdot \text{CrO}_3$ (хромат); $2\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_5$ (оксихромит); $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_5$ (оксихромит); $9\text{CaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (хроматохромит); $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$; $18\text{CaO} \cdot 10\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; $7\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ (хроматоалюминат).

Стабильность этих соединений неодинакова и зависит от температуры, длительности обжига. В клинкере хром существует в разных валентных состояниях: Cr^{3+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} и очень редко – Cr^{2+} . Присутствие в сырьевом материале большого количества оксидов щелочных металлов Na_2O , K_2O приводит к образованию в обжигаемом материале различных двойных смесей. Авторы работы [28], а также Торопов, Ставицкая, и другие идентифицировали в обжигаемых смесях промежуточные соединения: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Эти соединения плавятся при 780-830°C. При температурах 1100-1200°C разлагаются. Оксид магния MgO может

образовать промежуточные соединения, но при температуре 1400°C они разлагаются, и MgO кристаллизуется из расплава в виде периклаза. Наличие в сырьевой смеси фторида кальция CaF₂ приводит к образованию при температурах 950-1170°C следующих фаз:



Минерал C₁₁Si₄O₁₉CaF₂ имеет элементарную ячейку орторомбической сингонии, плотность 3,13 г/см³. При температуре 1185°C он плавится с разложением на C₃S, C₂S и жидкую фазу. C₃S кристаллизуется через жидкую промежуточную фазу при более низкой температуре (на 150-200°C ниже), чем в обычной сырьевой смеси. C₁₁Si₄O₁₉CaF₂ по (107) представляет собой твёрдый раствор CaF₂ в C₃S и ему приписывается формула 3(C₃S) · CaF₂.

В шихту в качестве минерализатора добавляется хлорид кальция CaCl₂. CaCl₂ приводит к образованию соединения 2CaO · SiO₂ · CaCl₂. Это соединение по [30] имеет моноклинную элементарную ячейку, с параметрами $a = 0,979$ нм; $b = 0,679$ нм; $c = 1,096$ нм и $\beta = 105^{\circ}24'$.

В системе CaO – SiO₂ – CaCl₂ установлено образование хлорсиликатов низкой и высокой основности: хлорсиликата – Ca_{2,15} · SiO_{4,15+(0...0,035)} · Cl_(0...0,07) при отношении CaO:SiO₂ = 2 и хлорсиликата – Ca_{3,06-(0...0,1)} · Mg_(0...0,1) · Al_{0,09}SiO_{5,2+(0...0,01)-(0...0,4)} · Cl_(0...0,08) при CaO:SiO₂ = 3. В решётке этих силикатов возможно частичное изоморфное замещение ионов O²⁻ на Cl⁻. Возможно внедрение ионов Cl⁻ в алюминаты и алюмоферриты кальция с образованием твёрдых растворов. При температуре 1084-1100°C минерал Ca₂SiO₄ · CaCl₂ разлагается на α¹ – Ca₂SiO₄ + CaCl₂. CaCl₂ плавится и жидкость вытесняется из кристалла. Образующийся α¹ – C₂S при охлаждении в интервале температур 300-675°C превращается в β – и γ – C₂S.

В интервале температур 680-1000°C образуется промежуточное соединение 2(Ca₂SiO₄) · CaCO₃. Это соединение, разлагаясь, приводит к кристаллизации C₂S при низких температурах. При температуре 750°C образуется минерал «спуррит» Ca₅(SiO₄)₂ · CO₃. Образование этого минерала катализируют хлориды: MgCl₂, FeCl₃, KCl. Минерал синтезировали многие исследователи (Эйгель, Крёгер, Лучинина, Херр, Хеннит, Шольце и др.).

При температуре выше 800°C спуррит разлагается, выделяя реакционноспособный C_2S .

Таким образом, при высоких температурах синтез твёрдых растворов алита, белита, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ протекает через образование промежуточных неустойчивых соединений, образуемых добавками, выполняющими роль катализаторов. Кроме того, перечисленные твёрдые растворы требуют стабилизации структуры.

В термодинамическом отношении между твёрдыми и жидкими растворами можно провести полную аналогию. Тогда твёрдые растворы в клинкере можно определить как фазы переменного состава, находящиеся в состоянии химического (термодинамического) равновесия.

Однако специфика взаимодействия в твёрдом состоянии отличает твёрдые растворы от жидких.

В структуре твёрдых растворов наблюдается дальний порядок и более сильное химическое взаимодействие между атомами. По этой причине состояние равновесия в твёрдых растворах достигается медленно со значительными кинетическими затруднениями. Твёрдые растворы в клинкерах образованы неметаллическими элементами, взаимодействие компонентов в них определяется преимущественно ковалентной составляющей связи, для которой характерны жёсткость и пространственная направленность, затрудняющие диффузионные процессы в твёрдом состоянии. Поэтому твёрдые растворы клинкеров скорее находятся в состоянии «кажущегося» равновесия. При образовании твёрдых растворов происходит деформационное искажение кристаллической решётки, обусловленное различием в размерах атомов растворителя и растворённого вещества. Деформация решётки приводит к возрастанию внутренней энергии твёрдого раствора U или энтальпии $H = U + pV$, то есть процесс образования твёрдых растворов эндотермической ($+\Delta H_{\text{дефор}}$). С другой стороны, перекрывание электронных орбиталей атомов при образовании твёрдых растворов приводит к возникновению химических связей между ними, что связано с уменьшением энтальпии ($-\Delta H_{\text{св}}$).

В результате суммарное изменение энтальпии при образовании твёрдых растворов $\Delta H = -\Delta H_{\text{св}} + \Delta H_{\text{дефор}}$ (62). Термодинамически образование твёрдого раствора будет возможно при условии, если изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ будет отрицательным. Если $\Delta H < 0$, то есть энергия химического взаимодействия преобладает над энергией деформации решётки, то всегда $\Delta G < 0$ (так как ΔS при образовании раствора всегда положительно вследствие увеличения неупорядоченности в системе). Если деформационный эффект преобладает над химическим $\Delta H > 0$, то возможность образования твёрдых растворов определяется соотношением между ΔH и

$T \cdot \Delta S$. Изменение свободной энергии будет отрицательным только тогда, когда $T \cdot \Delta S > \Delta H$. Уже при малой растворимости резко возрастает энтропия смешения и образование твёрдого раствора всегда термодинамически выгодно, поскольку в этих условиях $T \cdot \Delta S \gg \Delta H$ независимо от абсолютной величины ΔH . Это значит, что абсолютно не растворимых в твёрдом состоянии веществ в природе не существует. При значительном деформационном эффекте ($T \cdot \Delta S \gg 0$) предельная концентрация твёрдого раствора должна быть очень малой.

Соотношения между энтальпийным и энтропийным членами позволяет объяснить уменьшение растворимости в твёрдом состоянии при понижении температуры. При понижении температуры член $T \cdot \Delta S$ уменьшается, в результате чего свободная энергия образования раствора становится отрицательной при меньшей концентрации растворённого вещества, поскольку для сохранения неравенства $T \cdot \Delta S > \Delta H$ при понижении температуры необходимо более резкое возрастание энтропии, что и наблюдается при меньших концентрациях растворённого вещества.

Растворённость в твёрдом состоянии в первую очередь определяется характером химической связи. Однако заметную роль при этом играют подобие кристаллических решёток и размерный фактор – соотношение атомных радиусов взаимодействующих компонентов. Согласно эмпирическому правилу Руайе различие в размерах атомов компонентов не должно превышать 8-15%. Последний критерий необходим, но не достаточен для образования твёрдых растворов. Однако близость физико-химических свойств компонентов является главной при образовании твёрдых растворов. Различают твёрдые растворы замещения, внедрения и вычитания. В портландцементном клинкере образуются все три типа растворов. Алит-твёрдый раствор как изовалентного замещения ($\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$), так и гетеровалентного замещения с ($2\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$). Белит – твёрдый раствор, замещения с гетеровалентным замещением катионов Ca^{2+} на катионы с большим зарядом ($\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$) и анионов SiO_4^4 на анионы PO_4^{3-} и SiO_4^{2-} . Трёхкальциевый алюминат C_3A – твёрдый раствор с изовалентным ($\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$); ($\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{32+}$) замещением и гетеровалентным замещением $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \square$.

Четырёхкальциевый алюмоферрит C_4AF в действительности представляет собой $\text{C}_6\text{A}_{1,5}\text{F}_{1,5}$. Общая формула алюмоферритовых твёрдых растворов записывается как $\text{C}_2\text{F}_{1-x}\text{A}_x$, что позволяет утверждать, что алюмоферритные фазы – это твёрдые растворы вычитания. Кроме того, все

перечисленные твёрдые растворы – это одновременно и твёрдые растворы внедрения с внедрившимися в тетраэдрические и октаэдрические пустоты катионами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др. Твёрдые растворы образованы на основе химических соединений $\beta-C_2A$, C_3A , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Твёрдые растворы портландцементного клинкера являются ограниченными, с несовершенными дефектными кристаллическими решётками. Поскольку они образованы на основе химических соединений, то являются фазами переменного состава или бертоллидами в широком смысле [8].

Глава 4. ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

4.1. Неорганические воздушные вяжущие вещества

4.1.1. Известь строительная воздушная.

Получение и применение извести

Известь строительная воздушная – это продукт, получаемый из известковых и известково-магнезиальных карбонатных пород обжигом их до возможно полного удаления CO_2 и состоящий преимущественно из CaO . Содержание примесей глины, кварцевого песка не должно превышать 6-8 %. При большом количестве этих примесей в результате обжига получают гидравлическую известь.

Воздушная известь при обычных температурах твердеет только на воздухе. Различают следующие виды воздушной извести:

- известь негашеная комовая;
- известь негашеная молотая;
- известь гидратная (пушонка)
- известковое тесто.

Известь негашеная комовая представляют собой смесь кусков различной величины, почти полностью состоит из CaO и содержит примеси MgO . В небольшом количестве в ней может присутствовать неразложившийся CaCO_3 , а также силикаты, алюминаты и ферриты кальция и магния, образовавшиеся во время обжига при взаимодействии глины и кварцевого песка с оксидами CaO и MgO .

Известь негашеная молотая – порошкообразный продукт тонкого измельчения комовой извести. По химическому составу подобно комовой.

Гидратная известь – высокодисперсный сухой порошок, получаемый гашением комовой или молотой негашеной извести соответствующим количеством жидкой или парообразной воды, обеспечивающим переход CaO и MgO в Ca(OH)_2 и Mg(OH)_2 . Гидратная известь состоит преимущественно из Ca(OH)_2 , а также Mg(OH)_2 и небольшого количества примесей CaCO_3 и др.

Известковое тесто – продукт, получаемый гашением комовой или молотой негашеной извести количеством воды, обеспечивающим переход CaO и MgO в Ca(OH)_2 и Mg(OH)_2 и образование пластичной тестообразной массы. Выдержанное тесто содержит 50-55 % Ca(OH)_2 и Mg(OH)_2 и 50-45 % механически и адсорбционно связанной воды. Оксид MgO обычно в карбонатных породах содержится в пределах от 0,5-3,0 до 10-20 % и более. Присутствуя в извести в количестве до 5-8% MgO мало влияет на свойства продукта. При повышенном содержании MgO известь приобретает слабые

гидравлические свойства. В зависимости от содержания MgO различают следующие виды воздушной извести:

- кальциевую – MgO не более 5 %;
- магнезиальную – MgO от 5 до 20 %;
- доломитовую – MgO от 20 до 40 %;

Качество воздушной извести оценивается по разным показателям, главным из которых является содержание в ней свободных CaO и MgO (активность извести), чем выше их содержание, тем выше качество извести.

В зависимости от суммарного количества CaO и MgO известь делят на три сорта:

- 1 сорт – содержание активных CaO и MgO должно быть не менее 90 %;
- 2 сорт – не менее 80 %;
- 3 сорт – не менее 70 %.

В магнезиальной и доломитовой извести количество свободных CaO и MgO:

- в 1 сорте – не менее 85 %;
- во 2 сорте – не менее 75 %;
- в 3 сорте – не менее 65 %.

Известь, предназначенная для производства автоклавных изделий, не должна содержать более 5 % MgO. Активность высококачественных сортов маломagneзиальных известей достигает 93-97 %.

Важным показателем строительных свойств воздушной извести является выход теста. Он определяется количеством известкового теста в литрах, получаемого при гашении 1 кг извести. Чем выше выход теста, тем оно пластичнее и тем больше его пескостойкость, то есть тем больше песка оно может принять при изготовлении удобообрабатываемых пластичных растворов. Высококачественные сорта извести при правильном гашении характеризуются выходом теста в 2,5-3,5 л и больше. Такие извести называют жирными. Известь с меньшим выходом теста считают тощей.

Известь различают также по скорости гашения.

К быстрогасящимся относятся извести со скоростью гашения не более 8 минут, к среднегасящимся – не более 25 минут, к медленногасящимся – не менее 25 минут. За скорость гашения принимается время, от момента смешивания порошка извести с водой до момента достижения максимальной температуры и начала ее снижения. К молотой негашеной извести предъявляются требования и по тонкости измельчения. Основным показателем гидратной извести пушонки, а также известкового теста является содержание активных CaO и MgO. По такому признаку эти виды извести делят на два сорта:

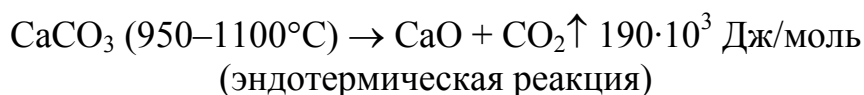
- минимально допустимое содержание активных CaO и MgO в высушенном продукте 1 сорта – 67 %, 2 сорта – 60 %.

В молотую негашеную известь, а также в гидратную известь допускается вводить тонкоизмельченные минеральные добавки (доменные и топливные шлаки, золы, вулканические породы, кварцевые пески, трепел и др.) в таком количестве, чтобы содержание CaO+MgO в извести 1 сорта было не менее 64 %, а 2 сорта – 52 %. При введении тех же добавок в гидратную известь активность должна быть не менее 50 % (1 сорт) и 40 % (2 сорт), допускается введение гипса в количестве до 2-5 %.

В строительстве известь применяют для низкомарочных кладочных растворов, для штукатурных растворов по кирпичным поверхностям и как пластификатор цементных растворов. Особое значение известь приобретает как вяжущее для силикатных бетонов и кирпича автоклавного твердения.

Сырьем для получения извести являются карбонатные породы (известняк, мел, ракушечник, отходы мрамора).

Получение извести основано на процессах разложения породы содержащей CaCO₃ и MgCO₃ на CaO и MgO и CO₂ при нагревании до температуры выше 825 °С:



При обжиге известняк теряет 44 % по весу, уменьшается в объеме до 12-14 %. Приведенная реакция обратима и диссоциация CaCO₃ достигает заметной величины, начиная от температур выше 600 °С.

Обжиг известняковых пород ведут в шахтных печах непрерывного действия. Однако более рациональными для получения извести являются вращающиеся печи и печи кипящего слоя. Шахтные печи бывают двух видов – пересыпные и с выносными топками. Печь по высоте имеет постоянные зоны:

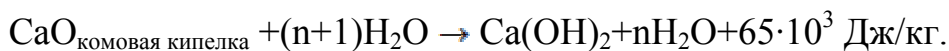
- загрузки;
- подогрева;
- сушки;
- обжига;
- охлаждения;
- выгрузки.

В пересыпных шахтных печах известняк кусками размером до 120-150 мм и топливо (антрацит) послойно засыпают в печь. Расход условного топлива составляет 180-200 кг на 1 тонну извести.

Вращающиеся печи дают равномерно обожженную известь, содержащую мало недожога и пережога. Из полученной извести кипелки путем помола получают молотую негашеную известь. Ее транспортируют в

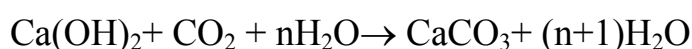
герметически закрытых металлических контейнерах или в бумажных битуминизированных мешках. Срок хранения 10-15 суток в сухих складах.

Комовую известь-кипелку гасят:



Если гасят комовую известь малым количеством воды (35-50%) получится порошок, называемый известью-пушонкой.

При гашении известь-кипелька увеличивается в объеме в 1,5-3,0 раза. Твердение извести в растворах происходит в результате одновременного протекания нескольких процессов: выпадение из пересыщенного раствора микроскопических кристаллов $(\text{CaOH})_2$ и образования CaCO_3 с CO_2 воздуха по реакции:

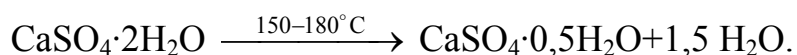


Вначале образуется аморфный $(\text{CaOH})_2$. Переход $(\text{CaOH})_2$ в CaCO_3 называется карбонизацией.

4.1.2. Гипсовые вяжущие вещества.

Строительный, ангидритовый и эстрих-гипс

Гипсовые вяжущие вещества получают из осадочной горной породы, называемой гипсом и состоящей из минерала гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реже гипсовые вяжущие вещества изготавливают из другой осадочной породы – ангидрита CaSO_4 . Все гипсовые вяжущие вещества являются воздушными вяжущими, то есть твердеют только на воздухе. Гипсовый камень подвергают термической обработке в печах или варочных котлах, а затем размалывают. Часто гипсовый камень сначала размалывают, а затем в виде порошка нагревают в котлах. Сульфат кальция CaSO_4 способен образовывать два гидрата: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Строительный гипс получают путем тепловой обработки гипсового камня при температуре 150-180°C. Происходит дегидратация гипсового порошка:



При этих условиях образуются мелкие кристаллы β -модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Такой гипс обладает повышенной водопотребностью (60-65 % воды). Избыточная вода (15%) испаряется, образуя поры, вследствие чего затвердевший гипс имеет высокую пористость (до 40%) и небольшую прочность. При затворении порошка гипса водой $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ растворяется до образования насыщенного раствора и одновременно гидратируется по реакции:



Быстрое схватывание гипса в ряде случаев его использование и вызывает необходимость применения замедлителей схватывания: кератинового, известково-кератинового клея, сульфино-дрожжевой бражки в количестве 0,1-0,3% от массы гипса. Разновидностью полуводного гипса является высокопрочный гипс, который получают путем нагревания природного гипса паром под давлением 0,2-0,3 МПа с последующей сушкой при температуре 160÷180°С. При этом получается α -модификация полуводного гипса, которая имеет более крупные кристаллы с меньшей водопотребностью гипса (40-45% воды), что позволяет получать гипсовый камень с большей плотностью и прочностью.

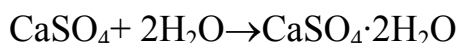
Гипсовое вещество является быстросхватывающимся и быстротвердеющим воздушным вяжущим. По срокам схватывания гипсовые вяжущие делятся на: быстротвердеющие (индекс А) с началом схватывания не ранее 2 мин, концом – не позднее 15 минут; нормальнотвердеющие (индекс Б) с началом схватывания не ранее 6 минут, концом – не позднее 30 минут; медленнотвердеющие (индекс В) с началом схватывания не ранее 20 минут (конец схватывания не нормируется).

Марку гипсовых вяжущих характеризуют по прочности при сжатии образцов – балочек 40×40×160 мм в возрасте 2 часов после затворения водой. Например, марка гипсового вяжущего Г-7 означает прочность при сжатии 7 МПа, а прочность при изгибе 3,5 или Г-25 – $R_{сж}=25$ МПа, а $R_{изб}=8,0$.

Гипсовые вяжущие применяют при производстве гипсовой штукатурки, перегородочных стеновых плит и панелей, вентиляционных коробов. Для гипсовых строительных изделий всех видов рекомендуются марки Г-2 ($R_{сж}=2$; $R_{изб}=1,2$) – Г-7 всех сроков твердения и помола.

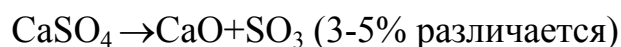
Ангидритовое вяжущее

Получают обжигом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 600-700°С с последующим его измельчением с добавками – катализаторами твердения (известью, смесью Na_2SO_4 с медным или железным купоросом, обожженным доломитом, основным гранулированным шлаком. Это медленно схватывающееся вяжущее вещество с началом схватывания не ранее 30 минут, концом не позднее 24 часов. Марки по прочности ангидритового вяжущего $R_{сж}=M50, 100, 150$ и 200.



Применяют для приготовления кладочных и отделочных растворов, бетонов, искусственного мрамора.

Высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) получают обжигом природного $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ при $800-1000^\circ\text{C}$ с последующим тонким измельчением. При этом происходит не только обезвоживание, но и разложение по реакции:

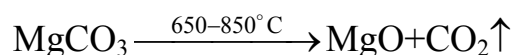


При затворении водой CaO действует как катализатор по схеме твердения ангидритового цемента. Эстрих-гипс медленно твердеет, но водостойкость и прочность при сжатии ($10-20\text{МПа}$) позволяют его применять при устройстве мозаичных полов, искусственного мрамора.

4.1.3. Магнезиальные вяжущие вещества

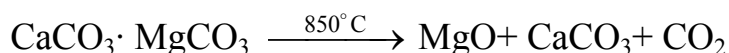
К ним относятся каустический магнезит – MgO и каустический доломит (смесь MgO и CaCO_3).

MgO получают обжигом магнезита MgCO_3 :



MgO измельчают в тонкий порошок.

Каустический доломит получают обжигом природного доломита



CaCO_3 не разлагается и остается балластом, что снижает вяжущую активность каустического доломита по сравнению с каустическим магнезитом.

Магнезиальные вяжущие затворяют не водой, а водными растворами солей MgSO_4 и $\text{Mg}(\text{Cl})_2$. Магнезиальные вяжущие, затворенные водным 30 % раствором $\text{Mg}(\text{Cl})_2$ дает большую прочность, чем с MgSO_4 .

Магнезиальное вяжущее называют цементом Сореля. Его получают обработкой смеси MgO и заполнителя концентрированным раствором $\text{Mg}(\text{Cl})_2$. В результате образуется продукт с высокой активностью. Цемент Сореля твердеет, но он не водостоек и нуждается в защите. Его используют в качестве материала для полов, натираемых раствором воска в скипидаре.

Первоначальным продуктом взаимодействия MgO с $\text{Mg}(\text{Cl})_2$ является $\text{Mg}_6(\text{OH})_{10}\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который медленно переходит в $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, структура его отдаленно напоминает структуру гидросиликатов кальция.

Смесь цемента Сореля с опилками – ксилолит – теплоизоляционные материалы для полов.

Смесь цемента Сореля со стружками – фибролит.

4.2. Гидравлические вяжущие вещества

4.2.1. Гидравлическая известь. Получение.

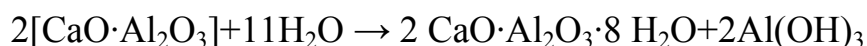
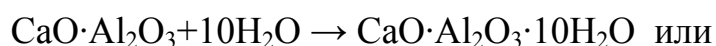
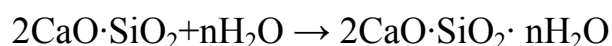
Схватывание и твердение

Гидравлическая известь – это известь, которая способна схватываться и твердеть и на воздухе, и в воде.

Сырьем для получения гидравлической извести являются мергелистые известняки и известняки, содержащие глинистые вещества, причем в таком количестве, которое придает продуктам обжига этих известняков специфические свойства. Кроме глинистых примесей самого разнообразного состава, в известняках могут содержаться примеси песка, а также примеси доломитизированных известняков ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), что оказывает влияние на свойства конечного продукта.

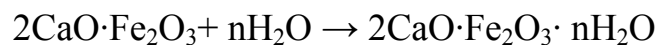
Производство гидравлической извести складывается из обжига сырья и хранения продукта обжига, отделения непогасившихся частиц и их помола и смешения непогашенных зерен с погасившимся материалом. Иногда смешение измельченной и погасившейся части материала не производится, а выпускается два отдельных продукта.

Обжиг сырья для получения гидравлической извести ведут при температуре 900-1100°C. Чем больше в сырье глинистых и магнезиальных примесей, тем ниже температура обжига. Обожженная гидравлическая известь состоит из образовавшихся путем реакции в твердом состоянии двухкальциевого силиката кальция – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; алюмината кальция – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; феррита кальция – $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, из свободной извести, не вошедшей в реакцию с кислотными оксидами CaO , а также MgO и непрореагировавших зерен кварца. Гашение гидравлической извести более затруднительно, чем гашение воздушной извести, так как вследствие значительного содержания негасящихся частиц, гасится медленнее, имеет более плотную структуру и в процессе гашения выделяет меньше тепла. Так как в гидравлической извести содержится в значительном количестве свободный оксид CaO и он гасится только в воде, то гидравлическая известь сначала схватывается и твердеет на воздухе, а затем в воде. В воде протекают реакции гидратации:



гель

Восьмиводный гидроалюминат выделяется в виде пластинчатых кристаллов гексагональной сингонии. Гидратация двухкальциевого феррита протекает по уравнению:



Причем, чем больше свободной извести CaO, тем меньше ее способность к гидравлическому твердению. Строительную гидравлическую известь выпускают в виде тонкоизмельченного порошка, при просеивании которого остаток частиц на сите №008 не должен превышать 15%. Для характеристики химического состава сырья, содержащего известняк и глину, пользуются гидравлическим или основным модулем, который для гидравлической извести составляет 1,7-9:

$$m = \frac{\% \text{CaO}}{\% (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Различают гидравлическую известь двух видов: слабогидравлическую с модулем 4,5-9 и сильногидравлическую с модулем 1,7-4,5. После предварительного твердения на воздухе гидравлическая известь, затворенная водой, продолжает твердеть и в воде, при этом физико-химические процессы воздушного твердения сочетаются с гидравлическими.

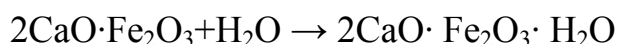
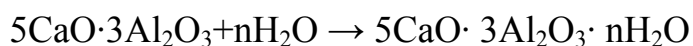
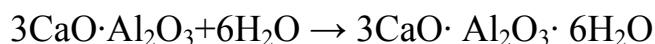
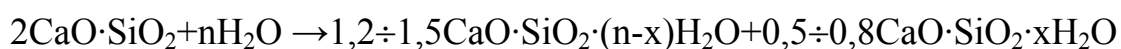
Гидравлическое твердение извести происходит в результате гидратации силикатов, алюминатов и ферритов кальция так же как и в портландцементе. Предел прочности образцов через 28 суток твердения должен быть не менее: для слабогидравлической и сильногидравлической извести при изгибе – 0,4 и 1,0 МПа и при сжатии – 1,7 и 5,0 МПа соответственно. Гидравлическая известь должна выдерживать испытание на равномерность измерения объема.

Гидравлическую известь применяют в тонкоизмельченном виде для приготовления строительных растворов, предназначенных для сухой и влажной среды, бетонов низких марок. Гидравлическая известь дает менее пластичные, чем воздушные, растворы, быстрее и равномернее твердеющие по всей толще стены и обладающие большой прочностью.

4.2.2. Романцемент

Романцемент – продукт тонкого помола обожженных не до спекания чистых и доломитизированных мергелей, содержащих не меньше 25% примесей глины. Мергель – это природная смесь карбоната кальция и глины. Для получения романцемента необходимы мергели с таким соотношением между известняковой и глинястой частями, при которых в процессе обжига не до спекания получается продукт, не содержащий свободного оксида кальция CaO, вся негашеная известь должна быть связана в силикаты, алюминаты и ферриты кальция: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и MgO. Такого состава романцемента

достигают при применении мергелей со сравнительно невысоким содержанием в них карбоната кальция CaCO_3 , характеризующихся гидравлическим модулем, равным 1,1-1,7. Это указывает на то, что романцемент содержит больше глинистых веществ, чем гидравлическая известь и портландцемент. Романцементы с повышенными вяжущими свойствами получают из мергелей с пониженным содержанием карбоната магния MgCO_3 (не более 5-8%). На качество романцемента большое влияние оказывают структура мергелей, характер и равномерность распределения в них различных примесей, а также дисперсность кварцевых и других включений. Производство романцемента основано на обжиге с последующим помолом обожженного продукта. Если магнизальных примесей в сырье незначительно, то температура обжига колеблется в пределах 1000-1100°C. Однако такая температура является высокой для обжига магнизальных мергелей, так как при этом магнезия будет пережжена и будет неспособна к реакции гидратации, поэтому при обжиге таких мергелей температуру мергелей снижают до 800-900°C. При температуре обжига 1000-1100°C стремятся к более полной декарбонизации карбоната кальция и образованию силикатов и алюминатов кальция. При температуре обжига 800-900°C стремятся к получению активной способной к гидратации магнезии. Обжиг ведут в шахтных печах (пересыпных или с выносными топками), а иногда и во вращающихся печах. Романцемент измельчают в шаровых мельницах, чаще совместно с гипсом (3-5%) и гидравлическими добавками (10-15%). Романцемент измельчают до прохождения через сито №02 не менее 9% материала и через сито №008 – не менее 75% массы просеиваемой пробы. Однако измельчение продукта до прохода через сито №008 не менее 93-95% материала способствует значительному увеличению вяжущих свойств. Схватывание и твердение романцемента обусловлено реакцией гидратации минералов романцемента.



Гипс CaSO_4 в романцементе взаимодействует с трехкальциевым алюминатом и переводят его в труднорастворимый этtringит, который замедляет схватывание.



Начало схватывания должно наступать не ранее, чем 20 минут, а конец схватывания – не позднее 24 часов после замешивания с водой.

Сроки схватывания зависят от содержания алюминатов кальция, тонкости помола и количества вводимого гипса. Романцемент начинает быстро схватываться, но замедленно твердеть. Равномерность изменения объема при твердении романцемента зависит от наличия в нем свободного оксида кальция СаО и пережженных частиц оксида магния MgO. Водопотребность романцемента колеблется в пределах 30-50%. По сравнению с гидравлической известью романцемент обладает более высокой гидравлической активностью по сравнению с портландцементом – меньшей.

Интенсивность твердения романцемента зависит от температуры и влажности воздуха. До 7 суток твердения наиболее благоприятны воздушно-влажные условия. Повышение температуры ускоряет твердение, а при температуре 5-10% – твердение резко замедляется. При длительном хранении романцемента на складе (более 2-3 месяцев) активность его значительно снижается. Плотность романцемента колеблется в пределах 2,6-3,0 г/см³. Насыпная плотность – 800-1000 кг/м³. Средняя плотность – 1000-1300 кг/м³. Романцемент выпускают четырех марок: М25, М50, М100 и М150.

Строительные бетоны и растворы на романцементе отличаются более высокой стойкостью во влажных условиях и при попеременном замораживании и оттаивании по сравнению с таковыми на основе гидравлической извести. В сухих условиях стойкость бетонов и растворов на романцементе меньше стойкости бетонов и растворов на гидравлической извести.

Романцемент применяют для каменной кладки, для изготовления бетона, идущего на неотчетственные части сооружения. Романцемент пригоден для возведения подземных частей небольших сооружений, подвергающихся действию грунтовых вод, например для фундаментов.

4.2.3. Общие сведения

4.2.3.1. Портландцемент. Химический и минералогический состав портландцемента. Фазовый состав портландцементного клинкера

Портландцемент – это многофазная гетерогенная с большой удельной поверхностью дисперсная система. В этой системе велика роль гетерогенных процессов массопереноса, протекающих при смешивании портландцемента с водой, транспортировании, уплотнении, деформации, плотном агрегировании, укладке цементного теста в формы, при которых происходит изменение объема и формы. При смешивании портландцемента с водой, уплотнении, вибрировании цементного теста протекают фазовые и химические превращения, которые завершаются формированием структуры цементного камня, являющегося также дисперсным

пористым материалом. Основное требование, предъявляемое к цементному камню, и бетону на его основе – это длительная прочность, максимально приближенная к прочности бездефектного твердого тела.

Огромный разрыв между прочностью бездефектных тел и реальных дисперсных материалов обусловлен несовершенством технологических процессов получения этих материалов. Несовершенство технологии является причиной появления в структуре дисперсного материала различных видов опасных дефектов и макронеоднородностей – источников их разрушения.

Однородность, плотность дисперсных систем, скорость и полнота фазовых и химических превращений, а также степень дефектности и длительная прочность или долговечность получающихся материалов, в значительной степени определяются эффективностью массопереноса дисперсных фаз под действием внешних сил на начальных стадиях технологического процесса и достигаемой на этих стадиях однородной структуры.

Основными задачами оптимизации и интенсификации химико-технологических процессов, протекающих в дисперсной системе «портландцемент – вода» являются:

1) Достижение предельной однородности распределения дисперсных фаз в высококонструированных системах с увеличением до максимума эффективной поверхности раздела между фазами и устранением диффузионных ограничений, что необходимо для интенсификации химических и фазовых превращений и созданием однородной, без опасных дефектов структуры.

Портландцемент – это гидравлическое вяжущее вещество – продукт тонкого измельчения клинкера, получаемого обжигом до спекания сырьевой смеси, состоящей из известняка (75-78%) и глины (25-22%). По микроструктуре клинкер, получаемый спеканием, представляет собой сложную тонкозернистую смесь нескольких кристаллических фаз и небольшого количества стекловидной фазы.

Химический состав клинкера выражают процентным содержанием оксидов:

CaO – 63-66%;

SiO₂ – 21-24%;

Al₂O₃ – 4-8%;

Fe₂O₃ – 2÷4%;

MgO – 0,5-5,0%;

SO₃ – 0,3-1,0%;

Na₂O+K₂O – 0,4-1,0%;

TiO₂+Cr₂O₃ – 0,2-0,5%;

P₂O₅ – 0,1÷0,3%.

Повышенное содержание оксида кальция CaO обуславливает повышенную скорость твердения портландцемента, его высокую конечную прочность, но пониженную водостойкость.

Повышенное содержание кремнезема SiO_2 обуславливает пониженную скорость твердения в начальные сроки при достаточно интенсивном нарастании прочности в длительные сроки. Цементы с повышенным содержанием кремнезема отличаются повышенной водостойкостью и сульфатостойкостью.

Цементы с повышенным содержанием Al_2O_3 и алюминатов, приобретают способность к ускоренному твердению в начальные сроки. Цементный камень с повышенным содержанием Al_2O_3 обладает меньшей водостойкостью, сульфатостойкостью и морозостойкостью. Оксид железа Fe_2O_3 способствует снижению температуры спекания клинкера.

Цементы с повышенным содержанием Fe_2O_3 , но при низком содержании глинозема Al_2O_3 , ведут себя подобно высокоглиноземистым цементам, которые медленно схватываются и твердеют в начальные сроки, в дальнейшем достигают высокой прочности. Цементный камень с повышенным содержанием Fe_2O_3 является сульфатостойким.

Повышенное содержание в клинкере оксида магния MgO вызывает неравномерность изменения объема цемента при твердении, поэтому по стандарту содержание MgO в клинкере должно быть не больше 5 %.

Оксид серы (VI) SO_3 в виде гипса является регулятором сроков схватывания портландцемента. Содержание SO_3 по ГОСТ №10178-62 ограничивается пределами $1,5 \div 3,5\%$. Более высокое содержание SO_3 вызывает неравномерное изменение объема цемента вследствие образования этtringита.

Оксид титана TiO_2 входит в клинкер с глинистым компонентом в количестве $0,1 \div 0,5\%$. При содержании диоксида титана 2-4%, он замещает часть кремнезема и способствует повышению прочности цементного камня.

Оксид фосфора P_2O_5 и оксид хрома Cr_2O_3 при содержании 0,1-0,3% оказывают легирующее действие на клинкер и увеличивают интенсивность твердения цемента в первые сроки и повышают конечную прочность. При содержании P_2O_5 и Cr_2O_3 , равном 1-2% скорость твердения замедляется, а прочность камня уменьшается.

Оксиды калия и натрия $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ содержатся в клинкере в количестве до 0,5-1%. K_2O больше Na_2O в несколько раз. Если $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ больше 1%, то эти оксиды вызывают непостоянство сроков схватывания цемента и образованием выцветов на поверхности растворов или бетонов. Соединения щелочей являются причиной опасных деформаций в гидротехнических бетонах, изготавливаемых на заполнителях, содержащих крем-

нистые сланцы, опаловидные и другие аморфные кремнеземы. Поэтому содержание щелочей не должно быть больше 0,6%.

В клинкере главные оксиды образуют силикаты, алюминаты, алюмоферриты кальция в виде минералов кристаллической структуры. Основными минералами цементного клинкера являются:

- алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 45-60%;
- белит β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 20-30%;
- трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – 4-12%;
- четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 12-25%;
- клинкерное стекло (CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , щелочи) – 5-15%.

Перечисленные материалы обуславливают качество цементного клинкера. Качество цементного клинкера может быть охарактеризовано численными значениями модулей, выражающих соотношения между количествами главных оксидов, взятых в процентах (%). Значения модулей численно одинаковы как для клинкера, так и для сырьевой смеси, из которой клинкер получен.

Первым для характеристики состава клинкера был использован основной или гидравлический модуль OM , выражающий отношение количества связанного оксида кальция CaO к количеству кислотных оксидов:

$$\text{OM} = \frac{(\text{CaO}_{\text{общ}} - \text{CaO}_{\text{своб}})\%}{\left[(\text{SiO}_{2\text{общ}} - \text{SiO}_{2\text{своб}}) + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \right]\%}$$

У современных цементных клинкеров величина OM колеблется в пределах $1,7 \div 2,4$. Характеристика качества цементных клинкеров только по значению OM недостаточно. Это потребовало введения двух модулей – силикатного CM и глиноземного GM .

Силикатный, он же кремнеземистый модуль CM показывает соотношение между количеством кремнезема, вступившего в реакцию с другими оксидами, и суммарным содержанием в клинкере глинозема Al_2O_3 и оксида железа:

$$\text{CM} = \frac{(\text{SiO}_{2\text{общ}} - \text{SiO}_{2\text{своб}})\%}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)\%}$$

Силикатный модуль определяет соотношение между минералами-силикатами и минералами-плавнями (алюминная и алюмоферритная составляющие клинкера). Численное значение CM портландцементного клинкера колеблется в пределах $1,7 \div 3,5$. Для сульфатостойкого портландцемента CM повышается до 4 и выше.

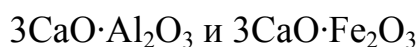
Глиноземный модуль ГМ представляет собой отношение содержания в % глинозема к содержанию в % оксида железа:

$$\text{ГМ} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3\%}{\text{Fe}_2\text{O}_3\%}$$

ГМ определяет в клинкере соотношение между трехкальциевым алюминатом C_3A и железосодержащими соединениями. Величина ГМ для обычных портландцементов колеблется в пределах 1-2,5.

При повышенном значении СМ сырьевая смесь трудно спекается, а цемент медленно схватывается и твердеет, но в последующие сроки обладает высокой прочностью. При малом значении ГМ цементный камень обладает повышенной стойкостью в минерализированных водах. Цементы же с высоким значением ГМ быстро схватываются и твердеют, но имеют пониженную конечную прочность.

По основной модули (ОМ), силикатной модули (СМ) и глиноземистой модули (ГМ) нельзя судить о тех соединениях, которые образуются в клинкере из оксидов и определяют свойства цементов. Кюль выдвинул понятие «идеального» клинкера, который характеризуется высокой прочностью и состоит только из таких высокоосновных соединений, как



По Кюлю весовые соотношения между главными оксидами должны определяться по формуле

$$\text{CaO}=\text{CH}(2,8 \text{ SiO}_2+1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3+0,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

Коэффициент СН Кюль назвал «степенью насыщения» оксидом кальция кислотных оксидов. При идеальном клинкере коэффициент $\text{CH}=1$. Так как идеальные клинкеры получить трудно, то СН меньше единицы. Чем ближе к единице значение СН, тем выше качество клинкера.

Фазовый состав портландцементного клинкера

Портландцементный клинкер представляет собой многоминеральный и поликристаллический материал. Минералы, входящие в его состав, склонны к полиморфизму и способны растворять в своих кристаллических решетках различные виды и количества примесных элементов. Кристаллы минералов выделяются в виде образований разного габитуса, размера и степени совершенства структуры. Система клинкера чувствительна к характеру газовой среды, режимам обжига и охлаждения, природе сырьевых материалов, что усложняет его фазовый состав и приводит к возникновению неравновесных химических соединений.

1. Ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 или $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – двухкальциевый силикат. Существует в нескольких полиморфных модификациях в ряду: $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ ($\alpha' - \text{C}_2\text{S}$) переходит в моноклинный $\beta - \text{C}_2\text{S}$, который метастабилен при нормальных условиях и полностью или частично переходит в $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ в температурном интервале 200-525°C. Из всех перечисленных дает $\beta - \text{C}_2\text{S}$. $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ кристаллизуется в моноклинный кристаллической решетке с параметрами по Ретуру и др.: $a=5,506$ Ангстрем, $b=6,749$ Ангстрем, $c=9,304$ Ангстрем, $\beta^\circ=94^\circ 62'$ (порошок $\beta - \text{C}_2\text{S}$).

Изолированные тетраэдры SiO_4^{4-} соединены двумя разновидностями ионов Ca^{2+} . Четыре из 8 атомов кальция (Ca_I) расположены выше и ниже тетраэдров SiO_4^{4-} образуя цепи и колонки. Эти колонки связаны между собой четырьмя атомами $\text{Ca}(\text{Ca}_{II})$, расположенными в пустотах структуры между тетраэдрами. Координация (Ca_I) нерегулярная, а расстояние $\text{Ca}-\text{O}$ в многогранниках CaO_n ($n=6-9$) изменяется в пределах: в одних их видах от 2,30 до 2,75 Ангстрем, а в других видах от 2,98 до 3,56 Ангстрем. Координация (Ca_{II}) также нерегулярна, расстояние $\text{Ca}-\text{O}$ колеблется в пределах 2,36-2,80 Ангстрем. В отличие от других модификаций в кристаллической решетке $\beta - \text{C}_2\text{S}$ наблюдается высокая деформация и анизотропия внутрикристаллического окружения SiO_4 групп. В решетке этой фазы отмечаются наибольшее колебание длины связи $\text{Si}-\text{O}$: $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ – от 1,51 до 1,70 Ангстрем ($\Delta l=0,19$ Ангстрем); $\gamma - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ – от 1,59 до 1,72 Ангстрем ($\Delta l=0,13$ Ангстрем); $\alpha' - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ – от 1,67 до 1,77 Ангстрем ($\Delta l=0,10$ Ангстрем). Химическая связь в цепочке – $\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$ – неравноценна. Ионность связи $-\text{Ca}-\text{O}$ – экспериментальная составляет 87 %. Связь $-\text{Si}-\text{O}$ – ковалентно-ионная связь. Данные ЭПР свидетельствуют о высокой дефектности структуры $\beta - \text{C}_2\text{S}$. Стабилизирующее действие зависит от их вида и количества. Стабилизация достигается в следующих случаях:

а) ионы Ca^{2+} замещаются определенным количеством большого по величине катиона;

б) анионы SiO_4^{4-} – замещаются меньшими по размеру анионными комплексами. Кристаллохимические стабилизаторы способны прерывать рост зародышей кристаллов новой модификации еще до достижения при критической величины (15 Ангстрем), что стабилизирует образовавшийся твердый раствор.

В портландцементном клинкере минерал белит, преимущественно представлен $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$, в решетке которого в значительном количестве присутствуют инородные ионы. Ион Ca^{2+} при этом чаще всего замещен на Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , а анионы SiO_4^{4-} на PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Электронный микроанализ показал следующий состав белита: $\text{Ca}_{87} \text{Mg} \text{Al} \text{Fe} (\text{Na}_{1/2}, \text{K}_{1/2}), (\text{Al}_3\text{Si}_{42}, \text{O}_{180})$. В состав белита промышленных клинкеров

входят следующие элементы: Fe, Al, K, Na, Mg, P, Cr, Ti и следы Co и S. Среднее содержание примесных элементов составляет (в мол/%):

$\text{Na}_2\text{O} - 0,008$; $\text{K}_2\text{O} - 0,008$; $\text{MgO} - 0,01$; $\text{TiO}_2 - 0,002$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,026$. Таким образом, в портландцементе $\beta\text{-C}_2\text{S}$ имеет большое содержание примесных атомов, неравновесную дефектную кристаллическую решетку.

2. Алит Ca_3SiO_5 . Кристаллическая решетка – триклинная. Параметры элементарной ячейки: $a=7$ Ангстрем; $c=25$ Ангстрем. В структуре C_3S прослеживаются два мотива, соединенных друг с другом через ионы Ca^{2+} . Первый мотив представляет собой обычные островные тетраэдры, характерные для ортосиликатов. Часть структуры C_3S , представленная этим мотивом упаковывается весьма плотно. Расстояние Ca-O составляет 2,35 Ангстрем. Второй мотив представляет собой соединение ионов кислорода, не принадлежащих кремнекислородному тетраэдру, с ионами Ca^{2+} . Наличие таких «свободных» ионов кислорода является характерной особенностью структуры C_3S . Эти ионы имеют координационное число по кальцию, равное 6. Этот мотив является как бы остатком решетки оксида кальция, в которой и кальций и кислород имеют шестерную координацию, при внедрении же третьей молекулы CaO в решетку C_2S , оксид кальция сохранил свою структуру, но в искаженном виде. Если в решетке CaO координационный многогранник октаэдр, но в структуре C_3S этот октаэдр искажен.

В портландцементном клинкере алит в действительности представляет собой композит:

$\text{C}_3\text{S} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (твердый раствор): $\text{MgO} - 2,2\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\%$.

В алите портландцемента содержатся следующие примеси:

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,6-1,1\%$

$\text{K}_2\text{O} - 0\%$

$\text{MgO} - 1,2-2,4\%$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,43-1,62\%$ кроме того твердые растворы N, K, Mn, Ti, P_4S_2 .
Формула алита: $\text{Ca}_{106} \text{Mg}_2(\text{Na}_{1/4} \cdot \text{K}_{1/4} \cdot \text{Fe}_{1/2}) \text{O}_{36}(\text{Al}_2\text{Si}_{34}\text{O}_{44})$.

C_3S образует твердые растворы с Co_2O_3 , SO_3 , CaF_2 , K_2O , MoO_3 , WO_3 , NiO .

4.2.4. Мокрый способ получения портландцемента.

Реакции клинкерообразования

Главными технологическими операциями при получении портландцемента являются:

- а) приготовление сырьевой смеси;
- б) высокотемпературный обжиг до спекания сырьевой смеси в клинкер;
- в) помол клинкера в порошок с добавкой природного гипса.

Сырьевую смесь готовят сухим или мокрым способом. При мокром способе смешение сырьевых материалов производят с добавкой значительного количества воды. Получающаяся смесь имеет вид сметанообразной жидкости, которая называется шламом. При сухом способе сырьевые материалы – известняк и глину перед смешиванием и измельчением подвергают высушиванию. Полученная в результате помола смесь представляет тонкий сухой порошок, называемой сырьевой мукой.

Для обжига сырьевой смеси как при мокром, так и при сухом способе производства применяются исключительно вращающиеся печи. Длина современных вращающихся печей при мокром способе производства достигает 150-185 м и более, а диаметр печи 4-7 м. При сухом способе производства иногда используются шахтные печи.

Обжиг сырьевой смеси, и получение клинкера сопровождается сложными физическими и физико-химическими процессами, в результате которых из исходных компонентов образуются спекшиеся зерна размером до 2-3 см, состоящие в основном из минералов C_3S , $\beta-C_2S$, C_3A , C_4AF и стекловидной фазы. Характер процессов, протекающих в сырьевой смеси, определяется температурой обжига.

Шлам, попадая в печь, подвергается воздействию дымовых газов, имеющих температуру 300-600°C. При котором происходит энергичное испарение воды, которое сопровождается загустеванием шлама. Когда большая часть воды уже испарилась, образуются крупные комья, которые распадаются на более мелкие частицы вследствие ухудшения связующих свойств глины. При движении шлама по длине печи он попадает в зону с температурой 400-500°C, при которой из материала выгорают органические примеси и начинается дегидратация каолинита и других глинистых минералов с образованием $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – каолинитового ангидрита. Удаление из глины гидратной воды сопровождается потерей пластичности и связующих свойств, что приводит к распаду комьев материала в подвижный порошок. Эти процессы протекают при температуре 600-700°C. При этой температуре вода окончательно испаряется и материал высыхает, поэтому этот участок печи называется зоной сушки.

Зона, где происходит нагревание сырьевой смеси до температуры 700-800°C называется зоной подогрева. Зона сушки и зона подогрева занимают 50-55 % длины печи. При температуре 900-1100°C происходит интенсивное разложение карбоната кальция $CaCO_3$: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$. Эта зона называется зоной декарбонизации. При температурах 750-800°C и выше в материале начинаются реакции в твердом состоянии.

В зоне декарбонизации частично образуются минералы $\beta-2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$. Реакции образования силикатов, алюминатов и ферритов кальция являются экзотермическими. Интенсивное образование перечисленных минералов сопровождается выделением тепла до

420 кДж/кг клинкера. Это приводит к интенсивному повышению температуры в печи на 150-200°C на коротком участке в несколько метров. Этот участок называется зоной экзотермических процессов. В этой зоне с повышением температуры увеличивается скорость образования минерала β -2CaO·SiO₂, а также происходит переход CaO·Al₂O₃ в 5CaO·3Al₂O₃ и далее в 3CaO·Al₂O₃. В конце зоны экзотермических процессов температура достигает 1300°C начинается спекание материала, вследствие образования в нем расплава в количестве 20-30 % объема начавшей спекаться массы. В начальный момент спекания, в расплав переходят 3CaO·Al₂O₃, MgO, CaO и 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃. В жидком расплаве создаются условия для образования основного минерала портландцемента 3CaO·SiO₂ из β -2CaO·SiO₂ и CaO. Минерал 3CaO·SiO₂ плохо растворяется в расплаве, поэтому выделяется из расплава в виде мелких кристаллов, которые впоследствии увеличивались в размерах. Выделение C₃S из расплава сопровождается уменьшением в нем концентрации C₂S и оксида кальция CaO и в расплав переходят новые порции C₂S и CaO, что обуславливает дальнейшее образование в расплаве и выделение из него C₃S. Процесс протекает до полного связывания CaO с 2CaO·SiO₂. Трехкальциевый силикат выделяется из расплава вместе с небольшими количествами Al₂O₃ и MgO и образует с ними твердый раствор, называемый алитом. Зона, где образуется алит называется зоной спекания. Температура в этой зоне – 1300 до 1450 °C. Большое значение для качества клинкера имеет время выдержки материала при оптимальной температуре спекания. Увеличение продолжительности выдержки материала в зоне спекания способствует более полному связыванию CaO, что улучшает качество клинкера, оно же может вызвать нежелательное укрупнению кристаллов алита, что отрицательно сказывается на его свойствах.

Портландцементы с высокими физико-механическими показателями получают из клинкеров, в которых алит и белит имеют благоприятную кристаллическую структуру, а содержание неусвоенного оксида кальция не более 0,5-1,0 %. При изготовлении клинкеров с высоким содержанием 3CaO·SiO₂ требуется ускорение процесса клинкерообразования применяют добавки – минерализаторы CaF₂, Na₂SiF₆, MgSiF₆, CaSO₄ и др. Минерализаторы понижают температуру спекания, уменьшают вязкость расплава, каталитически влияют на образование 3CaO·SiO₂ и β -2CaO·SiO₂. Введение указанных фтористых солей в количестве 0,5-1,0 % от массы клинкера понижает температуру спекания на 100-150°C и способствует уменьшению содержанию щелочей в клинкере, образуя фториды, которые улетучиваются в процессе обжига вместе с дымовыми газами. После зоны спекания или зоны ионного раствора материал поступает в зону охлаждения. До 1300 °C в зоне охлаждения присутствует еще жидкая фаза и продолжается реакция образования алита. Участок вращающейся печи, где клинкер охлаждается воздухом от 1300 °C до температуры, при

которой выходит из печи (1000-1100°C) называется зоной охлаждения. Степень закристаллизованности расплава зависит от скорости охлаждения материала после выхода его из зоны спекания. После охлаждения до комнатной температуры клинкер состоит из клинкерных минералов алита и белита и промежуточного вещества, в которое входит стекло и минералы-плавни: $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, а также CaO и MgO в виде кристаллов.

Скорость охлаждения оказывает влияние на содержание стекловидной фазы и на размеры кристаллов периклаза MgO . Охлажденные клинкеры медленно содержат крупные кристаллы MgO , размеры которых достигают до 30-40 мкм. Крупные кристаллы MgO вызывают неравномерность изменения объема цемента. Из медленно охлажденного клинкера получается цемент с пониженной активностью, что объясняется увеличенными размерами кристаллов алита и пониженным содержанием стекловидной фазы.

В быстроохлажденных клинкерах большое количество MgO находится в стекле, а остальная часть переходит в мелкокристаллическое состояние с размерами частиц от 8 до 10 мкм. Такой MgO почти не оказывает отрицательного влияния на равномерное изменение объема цемента при твердении. Цемент с высоким содержанием стекла обладает повышенной сульфатостойкостью вследствие того, что содержание $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в виде кристаллов снижается. Это следует учитывать при выборе клинкеров для изготовления сульфатостойких цементов и не ограничивается данными о количестве $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, получаемом по химическому расчету. Цементы с повышенным содержанием стекла в клинкере схватываются и твердеют с повышенной экзотермией.

4.2.5. Помол портландцементного клинкера и других горных пород

Разрушение пористых поликристаллических зерен портландцементного клинкера является сложным процессом, так как зависит от прочности химических связей между ионами в кристаллах и от характера сил сцепления между кристаллами в портландцементном конгломерате, зависящим от внешних воздействий. Если химическая связь в минералах имеет ионно-ковалентный характер (связь Si-O , например), то измельчение кристаллов условно можно рассматривать как химическую реакцию типа «плавления» или «растворения», сопровождающуюся разрывом старой и образованием новой ионной связи. Разрыв связей в объеме кристаллов приводит к появлению новых поверхностей, с присутствием на них ненасыщенных валентных связей или «поверхностных свободных радикалов». Измельчение слоистых и волокнистых кристаллов приводит к раскрытию менее химически активной новой поверхности. Разрыв химических связей в кристаллах клинкера происходит тогда, когда внешняя сила достигает

значений, равных прочности этих связей. Помол портландцементного клинкера – процесс энергоемкий. Для снижения расхода энергии на помол необходимо знать факторы, которые могли бы привести к ослаблению химических связей. В кристаллах. На измельчение возбужденных химических связей требуется меньше энергии. Кроме того, необходимо знание структуры минералов клинкера, а также типа и количества дефектов в ней, что является очень важным при прогнозировании эффективных путей измельчения клинкера. Кинетика диспергирования исследуется в зависимости от требуемого зернового состава цемента и от меняющихся технологических и механических факторов: кинетика измельчения в зависимости от фазового состава и кристаллической структуры клинкеров с получением кристаллов размера 1-5 мкм; и кинетика диспергирования кристаллов в зависимости от их атомарной структуры, вида и количества дефектов с созданием субмикроструктурной картины кристаллов с размером кристаллитов от 2 до 30 нм.

Эффективность процессов диспергирования клинкера и зерновой состав получаемого портландцемента в основном определяется сопротивляемостью размола клинкера. Сопротивляемость размолу клинкеров зависит от многих факторов, таких, как химико-минералогический состав, режимы обжига и охлаждения (скорость охлаждения), микроструктура, пористость зерен клинкеров, твердость и хрупкость клинкерных минералов, состав неравновесных промежуточных фаз.

Максимальной сопротивляемостью размолу характеризуются стеклокристаллические фазы, структура которых сформирована в период кристаллизации расплава в интервале температур 1330-1100°C. Более низкой сопротивляемостью обладают образцы, полученные при медленном охлаждении расплава до 900°C и при кристаллизации стеклофазы в твердом состоянии. Образующиеся при температуре 1300-1400°C стекловидные и стеклокристаллические фазы характеризуются высокой хрупкостью и твердостью. Высокая хрупкость обуславливает пониженную сопротивляемость измельчению быстроохлажденных стекол. При охлажденном охлаждении от 1300-1400°C до 1100°C количество стеклокристаллической фазы уменьшается, повышается твердость этой фазы, но вместе с тем понижается хрупкость, это и приводит к повышению сопротивляемости размолу.

Стеклокристаллические фазы, имеющие глиноземный модуль $p < 1$ характеризуется более высокой сопротивляемостью диспергированию, чем составы с $p > 1$. Размалываемость стеклообразных фаз с $p = 1-3,3$ зависит от режима охлаждения: для улучшения размалываемости стекла с $p = 2-3,3$ – медленно. Размалываемость стеклокристаллических фаз с $p = 1,4-2$ мало зависит от режима охлаждения.

Физическое строение зерен клинкера в общем случае одинаково. Различия в физической структуре зерен разного размера состоят в:

- а) неодинаковой плотности поверхностных слоев;
- б) в разной величине кристаллов;
- в) в неодинаковой степени дефектности кристаллов, обусловленной различной скоростью охлаждения зерен разного размера.

Как показали Мельницкий, Бутт, Колбасов, суммарная открытая пористость $V_{\text{откр}}$ заводских клинкеров, полученных обжигом во вращающихся печах, составляла 13-22 % объема зерна. Суммарная открытая пористость клинкеров, полученных в шахтных печах, составляла 27 % по объему, то есть в 1,5-2 раза выше. Объемы открытых пор по интервалам радиусов распределились следующим образом:

- 30-55 % их суммарного объема составляли поры V_I радиусами более 10 мкм;
- 15-30% – поры V_{II} радиусами 1-10 мкм;
- 6-18 % – поры V_{III} радиусами 0,1-1,0 мкм;
- и на поры V_{IV} радиусами 0,004-0,1 мкм, то есть 0,1-1,0 нм приходилось 15-35 % суммарной открытой пористости.

Исследования показали, что между размалываемостью и пористостью клинкеров существует определенная зависимость. Но эта зависимость подвержена некоторым изменениям под влиянием минералогического состава и кристаллической структуры клинкера. На первой стадии помола величина размалываемости R_I линейно зависит от объемного содержания пор с $r=1-10$ мкм. Меньшее, но существенное влияние на величину размалываемости R_I оказывает объемное содержание пор с $r>10$ мкм, но в основном в диапазоне $r=10-40$ мкм. Влияние пор с $r<1$ мкм проявляется в самом конце первой стадии при $S_{\text{уд}}=1300-1600$ см²/г. На второй стадии помола размалываемость R_{II} зависит от объемного содержания пор с $r=0,1-1$ мкм и 0,004-0,1 мкм. Для клинкеров одинакового химико-минералогического состава наблюдается уменьшение величины сопротивляемости размолу при увеличении макропористости. Обработка результатов, полученных методом ртутной порометрии, показала отсутствие связи между величиной сопротивляемости измельчению K и объемом пор радиусом 4-6 нм, 6-1000 нм, 6-10000 нм, 100-1000 нм, 10000-100000 нм и наличие корреляции между величиной K и количественным содержанием пор в клинкере радиусом 6-100 нм. Содержание таких пор в клинкере составляет до 10 абс. %. Поры данного вида соответствуют дефектам кристаллов минералов и межфазных границ, которые могут представлять собой поры, трещины, различного рода полости и каналы. Таким образом, решающее влияние на сопротивляемость измельчению клинкера оказывает его микроструктура. Влияние макропористости проявляются только на стадии грубого измельчения.

Клинкер измельчается в шаровых мельницах, поэтому показатели размалываемости клинкера и других материалов изучались применительно к этим аппаратам. При измельчении портландцементных клинкеров в шаровых мельницах до $S_{уд}=3000-3500$ см²/г ее прирост практически пропорционален по закону Риттингера затраченной работе. Лишь при более высоких степенях измельчения, когда наступает агломерация тончайших частичек, прирост удельной поверхности ($S_{уд}$) сопровождается повышенным расходом энергии.

Пападакис (Франция) исчисляет удельную поверхность в см²/г, а работу затраченную на измельчение в Джоулях (Дж), получая таким образом, показатели размалываемости в см²/Дж. Пападакис показал, что на разных ступенях измельчения некоторые материалы характеризуются разной размалываемостью, которая оценивается по величине $S_{уд}$, полученной при измельчении на 1 Дж работы. Так, клинкер, измельченный до $S_{уд}=3000$ см²/г, определенной по методу Ли и Нерса, имел показатель размалываемости 109 см²/Дж, а при более тонком измельчении – 39 см²/Дж. Для учета влияния агломерации Пападакис ввел коэффициент, учитывающий склонность материала к агломерации и зависящий также от энергии в момент удара, а значит, от материала и диаметра измельчающего тела и от диаметра барабана мельницы. Пападакис вывел ряд формул для определения изменений величины удельной поверхности при разной продолжительности измельчения и производительности мельницы с учетом длительности процесса измельчения и удельной поверхности продукта.

На размалываемость клинкеров сильное влияние оказывает среда измельчения, под которой понимают воздушную среду, в той или иной мере насыщенную парами поверхностно-активных веществ (ПАВ), или суспензии, эмульсии, аэрозоли, вводимые в небольших количествах в газовую атмосферу или в измельченный материал при работе помольной мельницы. Молекулы ПАВ имеют дифильное строение, поэтому могут адсорбироваться на границе раздела любой природы. Адсорбируясь на поверхности частичек измельчаемого клинкера молекулы ПАВ в соответствии с эффектом академика Ребиндера понижают прочность размалываемых частиц клинкера и предотвращают обратное агрегирование мелких частичек. Понижение прочности твердых тел при образовании на поверхности зерен моно- и полимолекулярных адсорбционных слоев молекул ПАВ связано с растеканием, двумерной миграцией адсорбционных слоев по свежесформированным поверхностям. При приложении неразрушающей нагрузки твердое тело испытывает деформацию, связанную с возникновением в его поверхностном слое зародышей трещин, которые при снятии нагрузки релаксируют. С добавкой ПАВ, соответствующий

мономолекулярный мигрирует по поверхности зародышевой трещины к ее устью и при снятии нагрузки предотвращает релаксацию дефекта.

Экспериментально установлены три характера влияния среды на процесс помола:

- а) пластификация частиц;
- б) повышение их хрупкости;
- в) самопроизвольное диспергирование.

Проявление того или иного характера последствия ПАВ связано с уровнем снижения поверхностной энергии зерен клинкера, а также с видом и концентрацией в зернах макро- и микродефектов. Увеличение концентрации дефектов и снижение поверхностной энергии до десятых долей эрг/см² приводит к самопроизвольному диспергированию твердого тела под воздействием среды. Максимальное ослабление структуры зерен происходит при таком количестве ПАВ, которое обеспечивает покрытие поверхности всех частиц твердого клинкера, включая и поры, мономолекулярным слоем. Эффективность действия ПАВ возрастает в случае измельчения наиболее твердых и хрупких твердых тел. В процессе помола наблюдается обратное явление – агрегирование мелких частиц. Механизм агрегирования может быть двояким:

1) образование капиллярно-коагуляционных структур, в которых отдельные частицы связаны прослойками жидкости толщиной в 5-10 мономолекулярных слоев;

2) электрическое притяжение разноименно заряженных в поверхностном слое частичек клинкера.

В результате разрыва валентных связей между атомами при разрушении кристаллических решеток частицы приобретают статический электрический заряд. Вероятность образования положительных и отрицательных зарядов одинакова, но распределение их не поддается управлению. Ходаков для предотвращения агрегирования рекомендует осуществлять следующие мероприятия, приводящих к стеканию зарядов в окружающую среду:

а) повышение влажности воздуха, что делает его более токопроводящим;

б) повышение электропроводности воздуха путем воздействия на него ультрафиолетового и ионизирующего излучений;

в) введение в материал веществ типа угля, сажи, канифоли и др., ослабляющих электрические силы взаимодействия между частицами, то есть вводить «антистатики»;

г) циркуляция материала по замкнутому циклу помола с сепаратором, когда введенные в результате трения дополнительные заряды компенсируют ранее возникшие.

Как показал Ходаков, даже небольшие количества сажи (0,32 %), коксовой пыли (2-3%), трепела (1-2 %) приводили к сокращению времени помола клинкера до $S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$, то есть на 20-50 %.

Мелкие частицы образуют капиллярно-коагуляционные агломераты в результате адсорбции на них молекул воды с образованием толстых пленок жидкости в контактных зонах. С добавками ПАВ такая агломерация частиц затрудняется вследствие дезагрегирующего действия ПАВ.

Исследованию влияния ПАВ на помол клинкера посвящено большое количество работ. Для интенсификации измельчения клинкера и регулирования гранулометрического состава цемента, на основе использования эффекта адсорбционного понижения прочности твердых материалов, используются следующие ПАВ:

- триэтаноламин;
- лигносульфонат кальция;
- ССБ;
- олеиновая кислота;
- осидол-мылонафт;
- соапстоки производства растительных масел;
- алкилароматические сульфонаты;
- оксиэтилированные жирные кислоты;
- стеарат натрия;
- алканфосфоновые кислоты;
- алкилфосфорные кислоты;
- высшие жирные спирты и их кубовые остатки;
- алкиламины;
- синтетические жирные кислоты и их кубовые остатки.

Однако наибольшее применение нашли в настоящее время так называемые суперпластификаторы (СП) и гиперпластификаторы (ГП). Главными из ЛСТ (лигносульфонаты технические), СП С-3 – смесь натриевых солей продуктов конденсации нафталинсульфокислот с формальдегидом, лигносульфатов и Na_2SO_4 .

Оптимальная дозировка добавок составляет 0,15-0,2 %.

Перечисленные интенсификаторы помола при благоприятных условиях их применения позволяют на 10-40 % снизить удельный расход электроэнергии при измельчении клинкера до $S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$ или достичь больших значений при том же расходе энергии. Введение при помолу воды в количестве 0,15-0,5 % также повышает удельную поверхность цемента до $S_{уд}=5043-5700 \text{ см}^2/\text{г}$.

4.2.5.1. Гранулометрический состав портландцемента

Портландцемент, применяемый для приготовления бетона и железобетона, представляет собой дисперсный, многоминеральный и поликристаллический материал. Это гидравлическое вяжущее, являющееся продуктом совместного тонкого помола клинкера и гипса.

Клинкер получают в результате обжига, доведенного до спекания сырьевой смеси запроектированного состава. Изучение динамики формирования зернового состава цементов проводилось многими исследователями в процессе помола клинкеров методами ситового и седиментационного анализов в содержании фракций >210 мкм; 85-210 мкм; 63-85 мкм; 40-63 мкм; 30-40 мкм; 10-20 мкм; и <10 мкм при удельной поверхности, равной: 1000, 2000, 2500, 3000 см²/г. Исследования показали, что при одинаковой удельной поверхности зерновые составы продуктов помола отличаются один от другого. Поэтому оценка дисперсности цементов одинакового химико-минералогического состава, сделанная только по результатам ситовых анализов или по величине удельной поверхности без учета зернового состава особенно в области фракций менее 40 мкм не может с достаточной полнотой характеризовать свойства цемента.

Фракционный состав частиц изменяется от клинкера к цементу. Между фракционным составом, удельной поверхностью цементов и величиной размалываемости клинкера прослеживается определенная взаимосвязь. При $S_{уд}=1000$ см²/г содержания отдельных фракций изменялось почти линейно. Процесс помола клинкера складывается из нескольких стадий. На первой стадии разрушение клинкеров происходит по структурным макродефектам – порам и капиллярам радиусом >1 мкм, но характерная для трудноразмалываемых клинкеров высокоразвитая сеть макронесплошностей приводит к расчленению блоков на более мелкие частицы. В результате в продуктах помола таких клинкеров самые крупные фракции размером >210 и 85-210 мкм содержались в меньшем количестве, а фракции – 63-85; 40-63; 30-40 мкм в большем количестве, чем в случае легкоразмалываемых клинкеров. Повышенное содержание частиц размером 30-85 мкм в трудноразмалываемых клинкерах объясняется отсутствием в них пор 1-10 мкм и небольшим содержанием пор размером 40 Å – 1 мкм, что делает такие зерна трудноизмельчаемыми. Поэтому в цементах из трудноизмельчаемых клинкеров содержание частиц размером менее 30 мкм понижено по сравнению с цементами из легкоразмалываемых клинкеров.

При $S_{уд}=2000$ см²/г в материале резко сокращается количество крупных частиц и возрастает содержание зерен размером менее 62 мкм и соблюдается механизм I стадии измельчения. Однако, существенно возрастает содержание тонких фракций менее 20 мкм в трудноразма-

льваемых клинкерах. Некоторые исследователи объясняют это хрупким взрывным разрушением малопористых частиц в таких материалах. На II стадии помола процесс формирования зернового состава определяется характером разрушения ранее образовавшихся фракций размерами более 40 мкм. Меньше содержание макронесплошностей в этих фракциях, полученных из трудноизмельчаемых клинкеров, особенно пор радиусами менее 0,1 мкм, по-видимому, приводит к преобладанию на II стадии помола процесса хрупкого разрушения, осуществляющегося с меньшим проявлением пластического скольжения, резкого, с большим количеством осколков.

При $S_{уд}=2500-3000 \text{ см}^2/\text{г}$ на кривых распределения частиц по размерам выявлялись одиночные максимумы при размерах частиц 30-40 мкм. Частиц размером менее 30 мкм больше в цементе с $S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$, полученном на основе трудноразмалываемых клинкеров. При этом содержание мелких частиц размером <30 мкм увеличивается с возрастанием сопротивления клинкеров измельчению. На формирование зернового состава цемента большое влияние оказывает блочная и дислокационная структура кристаллов алита, белита и минералов промежуточной фазы. Гильвар [8] представляет механизм разрушения единичного зерна как процесс активации дефектов кристаллической решетки под влиянием подведенной энергии, развивающейся до образования трещины и её раскрытия. При этом каждый вид дефекта – реберный, поверхностный, объёмный – способствуют дроблению кристалла на вполне определенные размеры частиц, что приводит к статистическому распределению частиц по величине. Размеры частиц приближаются к средним расстояниям между родственными дефектами. Минимальные размеры частиц, до которых может быть измельчен кристалл соответствуют величине его бездефектных участков. Размеры минимальных бездефектных частиц составляют $0,05 \div 0,1 \text{ мкм}$, но количество их крайне мало. У цементов обычных клинкеров независимо от их удельной поверхности минимальный размер частиц был равен $\sim 0,3 \text{ мкм}$, что соответствует размеру бездефектных блоков кристалла. Хрупкое измельчение кристаллов алита и белита происходит по границам зерен и блоков, вследствие чего минимальный размер бездефектных частиц алита меньше, а белита – больше. Мелкоблочная структура кристаллов алита является причиной сосредоточения этого минерала в самых тонких фракциях цемента.

Измельчение кристаллов алюмоферритной фазы, склонной к пластической деформации, носит сдвиговой характер, и размер блоков определяется величиной кристалла, а также числом и направлением развития трещин. В мелкокристаллических продуктах трещина преимущественно следует по межфазовым границам.

Высокодисперсные порошки не содержат очень больших и очень малых частиц. Предельно малые частицы термодинамически неустойчивы и взаимно слипаются, агрегируются. Если частицы однородны по составу, форме и структуре, то распределение их по размерам довольно полно характеризует особенности порошка. В реальных порошках такой однородности частиц нет, поэтому взаимосвязь их масс, площади поверхности S , размера X и объёма V осуществляется при условии их геометрического подобия.

В большинстве случаев функция распределения F частиц порошка по размерам X имеет один хорошо выраженный максимум ассиметричной формы – крутой спад в сторону мелких и пологий – в сторону крупных частиц. Кривая описывается неидеальным логарифмическим нормальным законом распределения, а также степенными зависимостями. Хорошо описывает такую кривую степенное уравнение Розина – Раммлера – Беннета (РРБ): $R = 100 \cdot e^{-bx^n}$, где R – содержание частиц размером больше X , % по массе; X – размер частиц, мкм; n – угловой коэффициент равномерности распределения; b – константа. Результаты расчетов по этому уравнению представляются в виде графика в координатах « $\lg\left(\lg\frac{100}{R}\right) - \lg x$ », то есть остаток фракций R в % – диаметр зерен в мкм.

Если график имеет вид прямой линии, то распределение зерен в порошке подчиняется логарифмически нормальному закону распределения. Если функция распределения F частиц по размерам X имеет два или три максимума, то для каждого из них справедливо уравнение РРБ, но при разных значениях n и b .

На формирование гранулометрического состава цемента оказывают влияние размер зерен клинкера, так как зерна имеют различную кристаллическую структуру и плотность; гранулометрический состав зависит от присутствия ПАВ и других добавок, типа помольного агрегата и других факторов. Зерновой состав клинкера влияет на дисперсность цемента. Наиболее легкоразмалываемых является клинкер, размер зерен которого колеблется в пределах 15-40 мкм. При измельчении клинкера, обожженного при нормальных условиях, содержание тонких фракций в цементе изменяется в зависимости от величины исходных зерен. Максимальное, ~23%, количество частиц размером 0-20 мкм содержалось в цементе, полученном из зерен клинкера диаметром менее 5 мкм. Для цементов, полученных из фракций клинкера, обожженного при повышенной температуре в зоне спекания, характерно высокое содержание частиц размером 0-20 мкм независимо от величины исходных зерен клинкера. Цементы, получающиеся помолом разных фракций клинкера, имеют неодинаковый гранулометрический состав в заводских условиях производится измельчение полизернистого клинкера и осуществляется смешива-

ние продукта, получаемых в различных мельницах. Это усложняет проблему регулирования гранулометрического состава цемента, но в то же время позволяет выпускать довольно стабильный в течение какого-то периода времени по дисперсности материал, но при этом качественный состав отдельных зерен даже в одной из фракций различный. Сравнение гранулометрических составов цементов, характеризующихся близкими значениями остатка на сите 008 и удельной поверхности, показало их различие даже при получении из клинкера одной и той же вращающейся печи.

Прослеживается зависимость между количественным содержанием фракций с размером частиц меньше 20 мкм и величиной общей сопротивляемости размолу: зерновой состав цемента, полученного измельчением клинкеров, обладающих высокой сопротивляемостью размолу, более однороден. Особенности кристаллической структуры, которые складываются в процессе образования и охлаждения разных по величине гранул клинкера, имеющих определенный минералогический состав, оказывают существенное влияние на гранулометрию цемента при одинаковых условиях измельчения и на стабильность свойств цемента.

Поверхностно-активные вещества оказывают сильное влияние на перераспределение зернового состава цементов. Адсорбция молекул ПАВ происходит преимущественно на дислокациях и активных участках поверхности. Микрорельеф алита очень тонок, поэтому он активнее, чем другие минералы, адсорбирует ПАВ. Алит и его мелкие частицы склонны к агрегированию, поэтому ПАВ по сравнению с другими добавками эффективно влияют на гранулометрию этого минерала.

Химико-минеральный состав зерен цемента разного размера неодинаков. Цементы с удельной поверхностью 1000, 2000, 2500, 3000 см²/г просеивались через сито 004 (20000 отв./см²) и полученная фракция размером 0-40 мкм рассеивалась на воздушном сепараторе на отдельные фракции. Для цемента на основе полизернистого клинкера Воскресенского завода фракции размером 0-10 мкм и особенно 0-2 мкм были обогащены алитом. Содержание белита в этих фракциях снижалось с 13 до 4-9%, количество С₃А уменьшилось на 0,5%, а С₄АФ возрастало на 1-2%.

Содержание С₃А и С₄АФ изменялось мало как в частицах фракции 0-10 мкм, так и в других фракциях цемента в пределах 0-40 мкм. Наиболее низкое содержание С₄АФ было в крупной фракции 28-40 мкм (14,5%), а самое высокое – в зернах размером 3-5 мкм (19,6%). В цементе на основе клинкера завода «Гигант» были следующие фракции: 0-7,5; 7,5-15; 15-25; 30-40 мкм. Химический и минералогический составы различных фракций цемента были неодинаковыми. В фракции размером 0-7,5 мкм наблюдалось повышенное содержание СаО и пониженное – SiO₂ и MgO. В этой фракции присутствовало почти всё количество содержащихся в цементе SO₃, Na₂O, K₂O. содержание алита было более высоким в тонких

фракциях цемента, чем в грубых. В составе фракций крупнее 20 мкм было пониженное содержание минерала C_3A . Это значит, что кристаллы C_3A при помоле легко измельчаются и этот минерал входит в состав наиболее тонких фракций цементов. Количество C_4AF в тонких фракциях также было повышенным.

Величина кристаллов алита в зернах клинкера колебалась в пределах 10-80 мкм, а средний размер кристаллов был равен 35-40 мкм. Вследствие чего во фракции с размером частиц 60-85 мкм алит представлен самостоятельными зернами, а промежуточная фаза распределена в виде тонких оболочек вокруг этих зерен. Во фракции с размером частиц меньше 20 мкм алит представлен осколками кристаллов.

В этой же фракции присутствуют и частички промежуточной фазы, образовавшиеся в самом начале процесса измельчения. Избирательность измельчения зависит от микротвердости кристаллов минералов в каждом зерне клинкера и изменяется в заметных пределах. Чем выше было сопротивление клинкера размолу, тем в большей степени тонкие фракции цемента обогащались минералом алитом.

Исследования показали, что при измельчении различных клинкеров в лабораторной размольной мельнице содержание алита во фракции с размерами частиц 0-20 мкм повышалось на 6-10%; содержание белита в этой же фракции было на 5-15% меньше, а C_3A – на 1-4% больше по сравнению со средним составом цемента. Содержание C_4AF во фракции 0-20 мкм было таким же, как и в средней пробе цемента. Во фракции с размерами частиц более 63 мкм содержание C_3S на 12-16% меньше, а C_2S – на 10÷20% больше. При этом максимальное количество C_3S во фракции 0-20 мкм было тогда, когда цемент имел небольшую удельную поверхность порядка 1000 см²/г. Для разных цементов количество алита C_3S составило 69-75%. С увеличением удельной поверхности цементов от 1000 до 3000 см²/г количество алита во фракции 0-20 мкм уменьшалось. Это объясняется увеличением количества фракции 0-20 мкм в цементе по мере возрастания его удельной поверхности и образованием более твердыми минералами C_2S и C_4AF тонкозернистых порошков. С повышением удельной поверхности цементов содержание минерала целлита C_3A во фракции 0-20 мкм также уменьшалось. Пониженное содержание C_3A во фракции 0-20 мкм более трудно измельчаемых цементов при $S_{уд}=2000$ см²/г объясняется началом дробления твердых и хрупких кристаллов, то есть транскристаллитным разрушением, что «защищает» мелкие кристаллы C_3A от выщелушивания из матрицы промежуточной фазы и измельчения. В клинкерах с меньшим сопротивлением измельчению при таких же значениях удельной поверхности продолжает превалировать распространение трещин раскола по межфазовым границам, что приводит к

отделению промежуточной фазы от кристаллов силикатов и вследствие пониженной её твердости к избирательному измельчению.

Цемент был разделен с помощью воздушного сепаратора на фракции различного размера: 0-7, 7-22, 22-35, 35-55 и > 55 мкм. Исследования показали, что эти фракции неодинаковы по минералогическому составу. Содержание C_3S превышено в тонких фракциях, что объясняется более легкой размалываемостью его по сравнению с C_2S .

Содержание C_3A и C_4AF во всех фракциях было приблизительно одинаково. Гипс концентрировался во фракциях 0-7 и 7-22 мкм. По данным Коупленда, Кантро, Венюа, Иванова-Городова и др. в мелкой фракции цемента повышалось содержание C_3S , понижалось C_2S , C_3A и C_4AF и резко увеличивалось содержание щелочей Na_2O и K_2O . приближение грубодисперсных частиц по составу к тонким объясняется наличием в крупных зернах агломератов из слипшихся мелких частиц. Было установлено в иных тонких фракциях повышенное содержание SO_3 и нерастворимого остатка в тонких фракциях цемента. Во фракции 0-3 мкм содержание потерь при прокаливании было в 8 раз больше, в 30 раз больше нерастворимого остатка, в 2,5 раза больше SO_3 , почти в 2 раза меньше C_3S , в 3 раза меньше C_2S и несколько меньше C_3A и C_4AF . Это объясняется тем, что по-видимому, тонкая фракция была обогащена гипсом, золой и другими примесями, что привело к снижению абсолютных количеств всех минералов. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. установили, что потери при прокаливании и содержание SO_3 и MgO возрастают при уменьшении размера частиц до 0-5 мкм: потери при прокаливании были в 3 раза, SO_3 – в 2 раза, MgO – в 1,5 раза больше, чем в исходном цементе. Наибольшее количество C_3S и наименьшее количество C_2S содержалось во фракции с размерами частиц 20÷40 мкм, а не в самой тонкой с размерами частиц 0-5 мкм. Во фракции 20-40 мкм содержание C_4AF было больше, чем C_3A .

Сепарирование цементов приводит к изменению характера распределения минералов по фракциям. Из сепарированных цементов с удельной поверхностью $S_{уд}$, равной 3000, 4000 и 5000 $см^2/г$, были выделены и исследованы три фракции с размерами частиц: 0-20; 0-40 и 0-60 мкм. Величина потерь при прокаливании в мелкой фракции 0-20 мкм была почти в 3 раза, SO_3 – в 2 раза, MgO – в 1,5 раза больше, чем в исходном цементе. Содержание K_2O возрастало по мере увеличения степени дисперсности фракции, а количество Na_2O не изменялось. Все три фракции были обогащены алитом и объединены белитом. Распределение C_3A и C_4AF по фракциям было неоднородным, незакономерным. C_3S и гипс легко размалываются и переходят в тонкие фракции, MgO также переходит в эти фракции, но из твердого раствора C_3S , а повышенная величина потерь при прокаливании у мелких частиц обуславливается частичной гидратацией их парами воды, находящимися в воздухе. Если работать с

двумя сепараторами, то на основе одного и того же клинкера можно получить цементы отличающиеся один от другого содержанием минералов в следующих пределах: C_3S – 5÷15%; C_3A – 10÷20%; MgO – 10÷20%; C_2S – 10÷30% [8].

4.2.5.2. Химический и гранулометрический состав мелкого заполнителя – песка

Песок как природный, так и искусственный (дробленый) состоит из кварца SiO_2 полевых шпатов, известняка и доломита и содержит примеси глинистых минералов и карбонатов. Песок является активной структурообразующей составляющей бетона. При его введении в щебенистые смеси повышается удобоукладываемость и плотность бетона. Количество песка в бетоне меняется в значительных пределах, что связано с составом бетона, требуемыми свойствами. К песку для растворов, применяемым в кладке и штукатурных работах, предъявляются требования, учитывающие состав раствора, а, следовательно, количество песка, его природу, чистоту, зерновой состав, шероховатость, форму и органику зерен. В бетоне песок используется как мелкий заполнитель. В бетонной смеси песок наиболее тесно связан с цементным тестом, составляя с последним растворную часть её. Чем больше песка вводится в бетонную смесь, тем большей при прочих равных условиях, оказывается вязкость растворной части смеси. Вязкость необходима для поддержания крупного заполнителя во взвешенном состоянии во избежание расслаивания бетонной смеси, что приводит к меньшему расходу цемента. Однако чрезмерное содержание песка приводит к снижению прочности бетона. Количество песка должно быть оптимальным. Оптимум связан с конкретными качественными показателями того или иного песка.

Зерновой или гранулометрический состав песка отражает содержание в нем зерен различной крупности и определяется просеиванием средней пробы через стандартные сита с размерами отверстий сверху вниз: 10; 5; 2,5; 0,63; 0,315; 0,14 мм. Сита с отверстиями 10 и 5 мм служат для выявления засоренности песка зернами гравия или щебня. Зерна размером более 10 мм в песке не допускаются, а размером от 5 до 10 мм допускаются в количестве не более 5% по весу. Пробу сухого песка массой 1000 г высыпают на сито с отверстиями 2,5 мм, под которым располагаются остальные сита в порядке последовательного уменьшения размеров отверстий, и поддон. После просеивания песка встряхиванием вручную или механически определяют частные остатки на ситах, выражаемые в процентах к общему весу пробы, и полные остатки, которые получились бы на каждом сите, если бы всю пробу песка просеивали только сквозь это сито. Полные остатки находят суммированием частных остатков на данном

сите и всех ситах с более крупными отверстиями. Сквозь мелкое сито с отверстиями 0,14 мм должно пройти не более 10% от веса пробы.

Зерновой состав песка характеризуется модулем крупности:

$$M_k = \frac{\sum A}{100}, \quad (5)$$

где $\sum A$ – сумма полных остатков на контрольных ситах, %.

$$\sum A = A_{2,5} + A_{1,25} + A_{0,63} + A_{0,315} + A_{0,14} = 5a_{2,5} + 4a_{1,25} + 3a_{0,63} + 2a_{0,315} + a_{0,14};$$

$a_{2,5}, a_{1,25} \dots$ – частные остатки на ситах с большим размером отверстий, начиная с сита с размером 2,5 мм., %. Для получения качественного бетона зерновой (гранулометрический) состав имеет особое значение. Песок для бетона должен состоять из зерен различной величины (0,14-5 мм), чтобы объем пустот в нем был минимальным; чем меньше объем пустот в песке, тем меньше требуется цемента для получения плотного бетона. Для обеспечения качественного зернового состава и его постоянства в составе бетонной смеси применяют фракционированный песок, составленный из двух фракций: крупной и мелкой, отдельно дозируемых при приготовлении бетонной смеси. Удельный вес песка при данном минералогическом составе меняется мало. Обычно он равен $2,5 \div 2,7$ г/см³. с зерновым составом песка связана его пустотность. Так как удельный вес песка практически не меняется, то пустотность в основном связана с объемным насыпным весом песка: чем больше объемный насыпной вес, тем меньше пустотность. Объемный насыпной вес сухого природного кварцевого песка примерно составляет 1500-1600 кг/м³, пустотность – 30-40%.

В бетонной смеси цементное тесто обволакивает зерна песка, покрывая их поверхность тонким слоем толщиной от 0,01 до 0,1 мм. Чем больше удельная поверхность зерен песка, тем большим будет расход цемента на их обволакивание и раздвижку. Поэтому удельная поверхность составляет для фракции 2,5–5 мм около 10 см²/г, а для самых мелких фракций песка 100÷300 см²/г, для средnezернистых природных песков – 40÷70 см²/г или 4–7 м²/кг. На качество бетона большое влияние оказывают содержащиеся в нем примеси: пылевидные, илистые, глинистые и органические. Количество их не должно превышать 3% в природном песке и 4% – в дробленом. Содержание перечисленных примесей определяют отмучиванием, состоящим в промывке песка водой по определенной стандартной методике. При значительном содержании в песке отмучиваемых примесей возможно снижение прочности и долговечности бетона. Наиболее вредной в песке является примесь глины, которая обволакивает отдельные зерна песка и препятствует сцеплению их с цементным камнем, понижая прочность бетона. Глинистые и пылевидные примеси в песке превышают водопотребность бетонных смесей и приводят к понижению прочности и морозостойкости бетона. Особенно жесткие требования предъявляет ГОСТ

к пескам, предназначенным для гидротехнического бетона зоны переменного горизонта воды: отмучиваемых примесей должно быть не более 2% по весу, в том числе глинистых не более 1%. В природных песках могут содержаться в большом количестве органические примеси – гуминовые кислоты, остатки растений, перегной, которые вступают в реакцию с твердеющим цементом и понижают прочность бетона. Содержание органических примесей определяют с помощью цветовой пробы, для чего в песок в мерном цилиндре заливают 3%-м раствором гидроксида натрия NaOH и после перемешивания оставляют в покое на 24 часа. В зависимости от содержания органических примесей раствор окрашивается в желтый или коричневый цвет. Этот цвет сравнивают с цветом специально приготовленного эталона. Если органические примеси сильно окрашивают раствор NaOH и не растворимы в воде, то есть песок исследуют с целью проверки влияния органических примесей на прочность бетона. Для этого приготавливают на исследуемом песке две бетонные смеси одинакового состава, но в одной из них применяют песок промытый в известковом молоке (раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$), нейтрализующим органические кислоты, а затем в воде. Сравнение прочности бетона на промытом и непромытом песке показывает действительно ли вредны содержащиеся в песке примеси.

В песке содержатся аморфные разновидности кремнезема, рудные минералы, слюды, сернокислые и сернистые соединения. Их определяют петрографическим исследованием с разборкой зерен под микроскопом и использованием для распознавания минералов химических реактивов. Аморфные разновидности кремнезема реагируют со щелочами цемента и могут явиться причиной разрушения бетона вследствие объемного расширения новообразований. Со щелочами взаимодействуют следующие минералы и горные породы: опал, халцедон, кремни, игловатые излившиеся породы. Опал – аморфный минерал состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащий от 1 до 15% воды. Цвет белый, серый со стекляннм опалесцирующим блеском. Халцедон – скрытокристаллическая разновидность кремнезема SiO_2 тонковолокнистого строения, белого, серого, голубого, желтого или красноватого цветов. Кремни – сланцеватые осадочные породы, содержащие опал, халцедон и кварц с глинистыми и известковыми примесями. Если в песке имеется наличие перечисленных минералов и горных пород, то проводится специальное исследование заполнителя на реакционную способность. Реакционную способность песка определяют следующим образом. Пробу песка выдерживают в подогретом гидроксида натрия NaOH, затем титрованием 0,1 н раствором соляной кислоты HCl определяют снижение щелочности раствора, а также количество перешедшего в раствор кремнезема.

Если в силу обстоятельств, приходится использовать песок, содержащий реакционно-способные разновидности кремнезема, то необходимо предъявлять особые требования к цементу.

В таких случаях для гидротехнического бетона допускаются к применению цементы с содержанием щелочей не более 0,6% в пересчете на Na_2O . Содержание и допустимость в песке других вредных примесей определяются аналогичным образом.

Нестойкие рудные минералы, такие как оксиды железа, вследствие дальнейшего окисления и гидратации могут вызывать внутренние напряжения в бетоне, а также бурые пятна на поверхности конструкций. Чешуйки слюды вредны, так как не сцепляются с цементным камнем, и являются в бетоне зачаточными трещинами, где при нагрузке неизбежна концентрация напряжений. Для гидротехнического бетона содержание слюды в песке не должно превышать 1 - 3%.

Соединения серы в песке встречаются в виде гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или пирита FeS_2 . Гипс вступает в реакцию с трёхкальциевым алюминатом $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ портландцемента и водой и образует «цементную бациллу» – гидросульфоалюминат кальция. Эта реакция сопровождается значительным увеличением объема новообразований, что вызывает расширение бетона и трещинообразование. Пирит в бетоне со временем окисляется и гидратируется с образованием гидроксида железа (III) и серной кислоты, что сопровождается увеличением объема и коррозией цементного камня. Госстандарт ограничивает содержание сернокислых и сернистых соединений в песке до 1% в пересчете на SO_3 . Песок, добываемый на побережье морей, может содержать примеси солей, содержащихся в морской воде. Эти соли не вредны для бетона, но образуют высолы на поверхности конструкций. Эти соли могут вызывать коррозию стальной арматуры в железобетоне. В связи с этим песок лучше добывать непосредственно из воды, ниже черты отлива.

Таким образом, выбор песка для бетона следует по госстандартам по зерновому составу и модулю крупности, содержанию пылевидных и глинистых частиц, петрографическому составу, в том числе содержанию вредных примесей, включая органические примеси и потенциально реакционноспособные породы и минералы, а при применении дробленых песков – по пределу прочности исходной породы при сжатии в насыщенном водой состоянии.

Для получения асфальтобетона применяется минеральный порошок. Он представляет собой продукт тонкого измельчения известняков, доломитов, доломитизированных известняков и других карбонатных горных пород прочностью не менее 20 МПа или основных доменных шлаков. Основой минерального порошка являются карбонаты кальция и магния CaCO_3 и MgCO_3 .

Используют активированные порошки, которые получают путем помола горных пород в присутствии активирующей смеси битума и поверхностно-активного вещества. Минеральный порошок в асфальтобетоне играет роль добавки, структурирующей битум и образующей с ним асфальтовязующее вещество, которое во многом определяет прочность асфальтобетона, его плотность и теплоустойчивость.

Качество минерального порошка характеризуется минералогическим составом, тонкостью помола, удельной поверхностью, степенью набухания смеси порошка с битумом, битумоёмкостью, влажностью. Тонкость помола минерального порошка считается удовлетворительной, если на сите с размером 1,25 мм частицы не задержались, на сите с размером отверстий 0,315 мм полный остаток неактивированного порошка не превышает 10%, а активированного – 5%; на сите с размером отверстий 0,071 мм полный остаток неактивированного порошка составит не более 30%, а активированного – не более 20%.

Набухание смеси битума с минеральным порошком является характеристикой, косвенно определяющей содержание глинистых частиц в порошке и устойчивость асфальтобетона при переменном увлажнении и высушении. За величину набухания минерального порошка с битумом принимают приращение объема порошка из этой смеси после насыщения водой в вакуум-приборе и последующего выдерживания в горячей воде. Набухание качественного неактивированного порошка не должно превышать 2,5% по объему, набухание активированного порошка не должно превышать 1,5%.

Битумоёмкость минерального порошка характеризует его адсорбционную способность. За величину битумоёмкости принимают массовое количество минерального масла, при котором смесь его с порошком (100 см³ абсолютного объема) имеет определенную консистенцию, измеряемую глубиной погружения металлического пластика цилиндрической формы диаметром 10±0,1 мм. Показатель битумоёмкости ПБ в г/см³, абсолютного объема порошка вычисляют по формуле

$$\text{ПБ} = \frac{15 \cdot \rho_{\text{м.п.}}}{Q} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где $\rho_{\text{м.п.}}$ – плотность минерального порошка, г/см³; Q – количество порошка установленной консистенции, г.

Для неактивированных минеральных порошков показатель битумоёмкости не должен превышать 0,65 г/см³, а для активированных порошков – 50 г/см³.

Влажность порошка характеризует его способность поглощать влагу в естественном состоянии. При наличии влаги в порошке повышается его способность к комкованию на стадии хранения и ухудшается прилипание

битума к поверхности минеральных составляющих. Влажность активированного минерального порошка не должна превышать 0,5%, а обычного порошка – 1%.

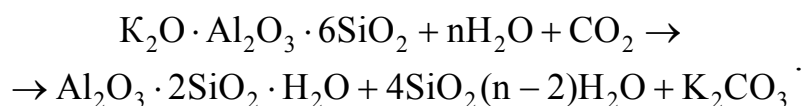
4.2.5.3. Химический и зерновой состав крупного заполнителя

В качестве крупного заполнителя для тяжелого бетона применяют гравий и щебень из горных пород или щебень из гравия с размером зерен 5–70 мм.

Гравием называют обломки каменных пород, в разной степени окатанные, крупностью от 5 до 70 мм и более. Наиболее окатанными бывают крупные зерна гравия в руслах рек и на побережьях морей (галька) – до формы яйца или овального диска – с гладкой поверхностью, с которой цементный камень в бетоне имеет плохое сцепление. Из-за недостаточного сцепления гравий не применяется в бетонах марки выше 300. крупные фракции гравия используются для дробления на щебень. Преобладающими породами, из которых состоят зерна гравия, являются граниты, гнейсы, диабазы, известняки, песчаники.

Граниты являются кислыми глубинными породами, имеющими кристаллическую структуру, преимущественно крупно- и среднезернистую. Породообразующими минералами являются полевые шпаты, в основном ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ («прямораскалывающийся»); – до 70%; кварц – кристаллический кремнезем SiO_2 – более 20%; светлая калиевая слюда – мусковит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $KAl_2[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2$; темная железистомагнезиальная слюда биотит $K(Mg,Fe)_3 \cdot [AlSi_3O_{10}] \cdot (OH,F)_2$ – непрерывный ряд твердых растворов, крайними членами которых являются минералы флогопит $KMg_3[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2$ - около 5% и др.

Из перечисленных породообразующих минералов полевые шпаты постепенно разрушаются при действии воды и CO_2 :



Гнейсы – метаморфизированные каолинит граниты. Отличаются от гранитов слоистым строением. Если слоистость или сланцеватость сильно выражены, то при дроблении такая порода образует пластинчатые зерна, что нежелательно.

Диабаз состоит из плагиоклазов – альбита $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; авгита – цепочечного пироксента $Ca(Mg,Fe,Al) \cdot [(Si,Al)_2O_6]$ с радикалом $[SiO_6]^{8-}$. Известняки состоят из

кальцита CaCO_3 . Содержат примеси глины. Известняки плотные имеют аморфное строение, стойки против выветривания, стойки против щелочей в порландцементе, хорошо сцепляются с цементным камнем.

Песчаники состоят из кварцевого песка SiO_2 сцементированного природным цементом, например, CaCO_3 , на кремнеземе SiO_2 , гипсом, оксидами железа, глинистыми минералами. Метаморфизированные кремнеземистые песчаники – кварциты представляют собой высокопрочную горную породу из сросшихся между собой кристаллов кварца.

Стойки против действия щелочей и кислот. Однако сцепление их с цементным камнем недостаточное.

Для бетона более пригодна малоокатанная (щебневидная) форма зерен, хуже окатанная (яйцевидная), еще хуже пластинчатая и игловатая, понижающие прочность бетона. Гравий, как и песок, может содержать вредные примеси пыли, ила, глины, органических кислот. Количество примесей определяется отмучиванием и должно превышать 1% по массе. Содержание органических примесей определяют с помощью «цветной реакции». Перед использованием гравия в качестве заполнителя проводят предварительную оценку прочности гравия испытанием на дробимость в цилиндре. Дробимость определяется путем раздавливания пробы гравия в цилиндре статистической нагрузкой. После этого пробу просеивают через сито с размером отверстия, соответствующим наименьшему размеру зерна в исходной пробе гравия, и устанавливают величину потери в массе. В зависимости от этой величины гравий, а также и щебень делятся на следующие марки:

1. Др8 – при потере в массе 8%;
2. Др12 – при потере в массе 9-12%;
3. Др16 – при потере в массе 13-16%.

При строительстве промышленных и гражданских зданий прочность зерен гравия должна быть более чем в 1,5÷2 раза выше прочности бетона. Гравий для бетона характеризуют также петрографическим составом с указанием в нем зерен слабых пород, а также механической прочности на износ. Показателем износа считают потерю (в %) гравия в массе от первоначальной массы. По износу гравий делят на четыре марки: И-I, И-II, И-III и И-IV. Гравий, предназначенный для бетонных сооружений, эксплуатируемых при низких температурах и под воздействием воды, должен обладать определенной степенью морозостойкости. По степени морозостойкости гравий делится на следующие марки: Мрз 15, 25, 50, 100, 150, 200 и 300. Морозостойкость гравия определяет непосредственным замораживанием или испытанием в растворе сульфата натрия Na_2SO_3 . Гравий считается морозостойким, если в насыщенном водой состоянии он выдерживает без разрушения многократные, (15 и более циклов) переменные замораживание при температуре – 17°C и оттаивание. При

этом потеря в массе после испытания должна составлять не более 1%. Для приготовления бетона наиболее экономично применять крупный гравий, так как благодаря меньшей его суммарной поверхности требуется меньше цемента для получения прочного бетона. Для бетонирования массивных гидротехнических сооружений следует применять крупность зерен более 70 мм. Хорошим зерновым составом гравия считается тот, в котором имеются зерна разной величины, так как при этом пустотность гравия оказывается наименьшей. Зерновой состав гравия определяется просеиванием 10 кг сухой пробы через стандартный набор сит с размерами отверстий 70, 40, 20, 10 и 5 мм. Зерновой или гранулометрический состав каждой фракции должен находиться в определенных пределах. За наибольшую крупность зерен гравия $D_{\text{наиб}}$ принимают размер отверстий сита, на котором полный остаток не превышает 5% навески, и за наименьшую крупность гравия $D_{\text{наим}}$ – соответствующих размеру отверстия одного из верхних сит, через которое проходит не более 5% просеиваемой пробы.

Щебень изготавливают путем дробления массивных преимущественно основных горных пород – базальта, габбро, диабаз, мраморовидных известняков и стойких прочных доменных шлаков. Породы дробят на камнедробилках на куски размером 5 – 120 мм.

Основные горные породы недосыщенны кремнеземистой составляющей SiO_2 (40÷52%).

Базальт – излившаяся основная горная порода, состоящая преимущественно из полевых шпатов плагиоклазовой серии: анорита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (кальциевый полевой шпат), альбита – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (натриевый полевой шпат), битовнита – твердого раствора между альбитом и аноритом (известково-натриевый полевой шпат, содержащий 30–10% альбита и 70–90% анорита), лабрадора – твердого раствора альбита и анорита, содержащего 50–30% альбита и 50–70% анорита. Для силикатов плагиоклазовой серии характерно зональное строение кристаллов и широкое развитие сложных полисинтетических двойников. Перечисленные минералы являются полисиликатами с цепочечной структурой кремнекислородного мотива. По числу тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, составляющих период повторяемости в цепочке $[\text{SiO}_3]_{\infty}$, пятью и семью тетраэдрами. Основными активными группами являются кремнекислородные мостики Si-O-Si , группы $-\text{O-Si-O}-$, связи $-\text{Al-O}-$, $-\text{Ca-O}-$, $-\text{Na-O}-$. Кроме того, в состав базальта входят и ортосиликаты – оливины $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, структурной единицей которых является тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Катионы Mg^{2+} и Fe^{3+} занимают в кристаллической решетке октаэдрические позиции. Химический состав базальта в % по массе: SiO_2 – 48-52; Al_2O_3 – 12-16,5; TiO_2 – 2,5–3,0; Fe_2O_3 – 4,0–7,5; FeO –

7,5–10,0; MnO – 0,2–0,3; CaO – 8,0–12,0; MgO – 4,0–7,0; K₂O – 0,3–0,6; Na₂O – 2,4–2,6; SO₃ – 0,2; P₂O₅ – 0,3–0,5; различные примеси – 1,0–2,6.

Габбро – глубинная магматическая порода, состоящая из основных плагиоклазов – от анорита до лабрадора. В состав габбро входят пироксены – слоистые силикаты – доипсид и диаллаг.

Диопсид – кальциймагнийевый силикат $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Цепочечный пероксен – авгит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ с радикалом $[\text{SiO}_6]^{8-}$. Содержание: SiO₂ – 45–50%; Al₂O₃ – 15÷25%; CaO – 9÷11%; MgO – 6÷8%; FeO – 6÷8%; остальное – Fe₂O₃, Na₂O, K₂O и другие оксиды.

Диабаз – аналог габбро, состоит из плагиоклазов и авгита. Есть примеси кварца SiO₂ и роговой обманки $[\text{Ca}, \text{Na}, (\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$.

Роговая обманка – ленточный силикат – соединение сложного и непостоянного химического состава, на основе силикатов Mg, Fe²⁺, Ca, часто совместно с Na, Al, Fe³⁺. В основе роговой обманки лежит радикал $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$.

Мраморовидные известняки – переходные породы из известняков к мраморам. Известняки состоят из минерала кальцита CaCO₃. содержат примеси глины.

Мрамор – кристаллическая порода, образовавшаяся из известняков и доломитов CaCO₃·MgCO₃.

Песчаники и метаморфические породы имеют меньшее промышленное значение.

Шлаковый щебень получают дроблением металлургических шлаков и топливных шлаков. Шлаки должны обладать кристаллической структурой и не иметь признаков распада. Шлаковый распад является результатом перехода одних соединений шлака в другие под действием газов, содержащихся в воздухе, и влаги. Этот переход сопровождается увеличением объема образующихся новых соединений, что вызывает растрескивание и распад кусков шлака.

Химический состав шлаков: SiO₂ – 30÷43%; CaO – 30÷52%; Al₂O₃ – 5÷21%; MgO – 1÷16%; MnO – 0,3÷2,0%; (FeO+ Fe₂O₃) – 0,2–3,0%; S(S²⁻) – 0,6÷2,9%; SO₃ – 3÷4%.

Состав медленноохлажденных малоизвестковых (кислых) шлаков: анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – кальциевый полево шпат. Растворим в соляной кислоте. При нормальной температуре гидратируется с образованием геля. При наличии активаторов CaO, CaSO₄ проявляет слабые вяжущие свойства; диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ – нерастворим в кислотах; вяжущими свойствами не обладает даже через пять лет гидратации; геденбертит $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ – нерастворим в кислотах и воде, не гидратируется; ольдгамит CaS. CaS является источником извести и интенсифицирует

фикатором твердения: $2\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HS})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$; содержатся также минералы FeS, MnS и другие.

Медленноохлажденные нейтральные и основные шлаки содержат: геленит $2\text{CCa} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ – образует непрерывные твердые растворы с окерманитом (мелилиты). Растворяется в соляной кислоте; с водой взаимодействует хотя и слабо, но образует с ней гидрат геленита $2\text{CCa} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При наличии активаторов CaO, CaSO₄ проявляет слабые вяжущие свойства.

Окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ растворяется в соляной кислоте, гидратируется. Через 5 лет образуется гидросиликат кальция – гиллебрандит $2\text{CCa} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 185°C образуются гидросиликат кальция $2\text{CCa} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (с) и гидросиликат магния $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Мервинит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ гидратируется при нормальной и при повышенной (95°C) температуре, образуя гидросиликат кальция афвиллит $3\text{CCa} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 185°C образует твердый раствор CSH(I). Сульфатный и щелочной активаторы увеличивают степень гидратации C_3MS_2 .

Волластонит – это β-метасиликат кальция β-CaO·SiO₂. В соляной кислоте желатинизирует. В твердом растворе может содержать до 17% диоксида, 65% окерманита и 45% ранкинита $3\text{CCa} \cdot 2\text{SiO}_2$. Не гидратируется.

α-Ca₂SiO₄ и α'-Ca₂SiO₂ – полиморфные модификации β-ортосиликата кальция β-Ca₂SiO₄. α-C₂S имеет гексагональную кристаллическую решетку, а α'-C₂S – ромбическую, β-C₂S – моноклинную. Содержатся мелилиты – Ca₂(Al, Mg, Si(Si₂O₇)) – непрерывная серия твердых растворов геленита с окерманитом. Содержится ольдгамит CaS, FeS, MnS.

Монтичеллит CaO·MgO·2SiO₂ – при комнатной температуре гидратируется слабо, в автоклаве – лучше.

Шпинель MgO·Al₂O₃ – гидравлически неактивное вещество. Ортосиликат магния – форстерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, FeO, MnO, сера содержатся в количестве 0–20%, образуют твердые растворы с основными минералами шлака, а при более значительном их содержании выделяются в виде фаз: магнетита Fe₃O₄, вюстит FeO, тефроита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, родонита MnO·SiO₂, шпинели MnO·Al₂O₃. В некоторых шлаках присутствуют титанаты – перовскит CaO·TiO₂ и ильменит, а также флюорит CaF₂, карбиды, пироксены.

Быстроохлажденные основные шлаки содержат: стекловидную фазу, β-2CaO·SiO₂, ранкинит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, мелилиты, окерманит, псевдоволластонит. Если содержание Al₂O₃ велико, то содержатся анортит и силикофосфаты.

Ольдгамит CaS содержится в виде вкраплений в стекловидной фазе. Гидратационная активность стекловидных шлаков повышается при введении в их состав MgO (не >5%), BaO, TiO₂. Микропримеси в количестве 0,05–0,3% также повышают гидратационную активность шлака.

Если в шлаке присутствует анион MgO_4^{6-} , то гидравлическая активность его выше.

Большое содержание MnO, FeO, SO_4^{2-} снижает гидравлическую активность стекловидных шлаков.

При дроблении плотных горных пород, гравия, доменных, металлургических, топливных шлаков получают не только зерна щебня, но и мелкие фракции, относящиеся по крупности к песку и пыли. Зерна щебня имеют неправильную форму. Лучшей считается форма, приближающаяся к кубу и тетраэдру. Вследствие шероховатой поверхности зерна щебня лучше сцепляются с цементным камнем в бетоне, чем гравий, но бетонная смесь со щебнем менее подвижна. По дробимости, морозостойкости, зерновому составу, износу к щебню предъявляют такие же требования, как и к гравию.

Марку щебня определяют пределом прочности горной породы при сжатии в насыщенном водой состоянии. Щебень имеет следующие марки М: 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400. При этом щебень из изверженных горных пород должен иметь марку не ниже 800, из метаморфических – не ниже М600, осадочных карбонатных пород – не ниже М300. По прочности исходной горной породы марка щебня при сжатии в насыщенном водой состоянии должна быть выше марки бетона в 1,5÷2,0 раза. Для балок, колонн, рам наибольший размер зерен должен быть не более $\frac{3}{4}$ наименьшего расстояния между стержнями арматуры, а для плитных изделий – не более $\frac{1}{2}$ толщины плиты. Щебень по крупности зерен делят на четыре фракции: 5–10 мм, 10–20 мм, 20–40 мм и 40–70 мм. В зависимости от формы зерен устанавливают три группы щебня из естественного камня: кубовидную, улучшенную и обычную. Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы в них не должно превышать по массе 15,25 и 35% по массе соответственно. К пластинчатой и игловатой форме зерен относят такие, в которых толщина или ширина их меньше длины в 3 раза и более. Содержание пылевидных, глинистых и илистых частиц в щебне из гравия допускается для марок по дробимости Др8, Др12 и Др16 не более 1%, а в щебне из осадочных пород М600 – 1200 не более 2% и М200 – 400 до 3%, а содержание глины в комках не более 0,25%. Гравий, щебень, щебень из гравия и шлака должны применяться в виде фракций, отдельно дозируемых при приготовлении бетонной смеси. Содержание различных фракций в крупном заполнителе при подборе состава бетона должно обеспечивать получение плотной смеси (табл. 4.2.5.3.1).

Т а б л и ц а 4.2.5.3.1

Зерновой состав, в % крупного заполнителя

Наибольшая крупность заполнителя, мм	Размер фракций, мм				
	5 – 10	10 – 20	20 – 40	40 – 70	70 – 120
20	25 – 40	60 – 75	-	-	-
40	15 – 25	20 – 35	40 – 65	-	-
70	10 – 20	15 – 25	20 – 35	35 – 55	-
120	5 – 10	10 – 20	15 – 25	20 – 30	30 – 40

Для всех видов тяжелого бетона сборных и монолитных конструкций должен использоваться щебень и щебень из гравия с содержанием зерен пластинчатой и игловатой формы в количестве не более 35% по массе.

При выборе щебня для асфальтобетона следует иметь в виду, что поверхность щебня, полученного из известняка, доломита, базальта, диабазы, характеризуется лучшей адгезией к битуму, чем поверхность щебня, полученного из кислых пород: гранита, андезита, диорита, порфира, пересыщенных кремнеземистой составляющей SiO_2 (65 ÷ 75%). Устойчивость щебня, стабильность его гранулометрического состава при взаимодействии на него механических усилий в процессе уплотнения и эксплуатации в значительной степени зависит от формы его зерен.

Наилучшей формой для асфальтобетона является угловатая тетраэдная форма зерен. При содержании в асфальтобетоне щебня более 50% содержание зерен пластинчатой или угловатой формы не должно превышать 15%, при содержании щебня 35–50% – 25%, при содержании щебня 35% содержание зерен пластинчатой формы – 35%. Чтобы минеральная часть асфальтобетонной смеси была достаточно плотной, должен применяться щебень фракций 20–40; 10–20; 5 (3)–25; 5 (3)–15; 5 (3)–10; 10–15 мм. Различные примеси и включения снижают однородность щебня, поэтому количество пылеватых и глинистых частиц в щебне из изверженных и метаморфических пород не должно превышать 1%, а в щебне из осадочных пород – 2%.

Поверхность зерен щебня должна быть шероховатой, аморфизированной, химически активной; гладкие окатанные зерна характеризуются меньшей прочностью сцепления с вяжущим – битумом, что приводит к снижению водо- и сдвигоустойчивости асфальтобетона. [11].

4.2.6. Механохимические превращения при помоле клинкера и других горных пород при помоле

Многочисленные отечественные и зарубежные исследования показали, что твердые тела в зависимости от условий измельчения – интенсивности подвода энергии, свойств вещества, длительности процесса – аккумулируют от 8 до 30% подведенной энергии. Эта энергия делает твердое тело столь химически активным, что становится возможным целый ряд химических превращений, которые в иных условиях без механической активации были невозможны. Механохимические процессы не сводятся только к тепловым. При приложении нагрузки в твердом теле создается напряженное состояние и часть подведенной механической энергии накапливается в нем в виде новой поверхности, линейных и точечных дефектов. Химические свойства кристаллов определяются наличием в них дефектов, их природой и концентрацией. В процессе помола происходит механическая активация, приводящая к изменению структуры твердого клинкера, при этом ускоряются процессы диффузии при пластических деформациях, образуются активные центры на новых поверхностях как внешних, так и внутренних, возникают импульсы высоких локальных температур и давлений при продвижении трещин, происходит эмиссия электронов высоких и средних энергий при образовании трещин. Такие явления наиболее интенсивны в процессе деформации твердых тел, особенно при высокой скорости подвода к ним энергии. При разрушении кристаллических кусков клинкеров в устье трещины происходит пластическое деформирование. Эта способность твердых тел определяется наличием в их структуре дислокаций, которые могут перемещаться в кристалле под действием малых напряжений и генерировать другие дислокации в процессе деформирования. Перемещение дислокаций в кристалле представляют собой элементарные акты пластической деформации. При больших скоростях деформации происходит торможение дислокаций, которое является следствием взаимодействия их с элементарными возбуждениями кристаллов, вызванными фотонами, электронами и т.д. При упругопластической деформации твердых тел образуются неравновесные структурные дефекты различного типа, локализующиеся в пределах микроструктуры (смещенные из положения равновесия атомы, напряженные и деформированные химические связи, точечные дефекты) или дислокации и макроскопические дефекты типа макротрещин и границ раздела между элементами структуры (одномерные и двумерные дефекты). На образование дефектов первого типа требуются значительные затраты энергии, но при повышении температуры они быстро исчезают. Менее же энергоемкие одно- и двумерные дефекты более устойчивы и играют большую роль в процессах пластического течения. Типично двумерными дефектами являются области несогласованности в местах соприкосновения

соседних зерен. Экспериментальные изменения энергии межзеренных границ дают значения $0,1 \dots 1 \text{ Дж/м}^2$ в зависимости от состава и ориентации соседних зерен, которые несколько ниже, чем значения свободной поверхностной энергии для неорганических материалов ($0,1 \dots 3 \text{ Дж/м}^2$). Предельно возможное количество энергии, запасенное твердым кристаллическим телом при механических деформациях за счет поверхностной энергии межзеренных границ, находится на уровне теплоты плавления неорганических веществ ($10 \dots 15 \text{ кДж/моль}$).

При взаимодействии частичных дислокаций образуются дефекты упаковки и двойники, представляющие собой двумерные поверхностные дефекты. Энергия образования поверхностей, связанных с дефектами упаковки и двойниками, на $1 \dots 3$ порядка ниже энергий образования поверхности, разделяющей отдельные зерна кристаллов. В напряженном состоянии кристаллов при реализации пластических деформаций могут образовываться дефекты с более высокими энергиями, в частности точечные, на образование которых необходимо затратить энергию $10^{-19} \text{--} 10^{-18} \text{ Дж}$. Изменение структуры любого материала, в том числе и клинкера, является достаточно сложным и анализируется следующими методами: рентгеноструктурным анализом, электронной микроскопией и ядерной гамма-резонансной спектроскопией. При пластических деформациях скорость диффузионных процессов в твердых телах резко возрастает. К объяснению механизма механохимических процессов в настоящее время имеется несколько подходов. В одном из главных рассматриваются тепловые теории инициирования механических реакций. Согласно этим теориям, вследствие низкой теплопроводности большинства твердых материалов энергия, выделяющаяся при больших скоростях деформации, приводит к образованию локальных объёмов вещества с температурами выше температуры сублимации и образованию зон «магма-плазмы».

Согласно Болдыреву, процесс разрушения твердого тела можно представить как определенную последовательность стадий активации, дезактивации и собственно химической реакции. В зависимости от того, какая из этих стадий преобладает, различают два крайних случая: распад обусловлен процессами возбуждения и разрыва химических связей, например, при термическом разложении, или одной из вторичных стадий – превращения промежуточных продуктов, образовавшихся в результате первичного акта.

Второй подход к инициированию механохимических реакций заключается в развитии теории активных поверхностных состояний, представляющих собой локализованные валентности на поверхности кристалла. Их называют висячими связями или поверхностными радикалами. Число их может быть равно числу поверхностных атомов. Скорость образования центров пропорциональна скорости образования поверхности. Механохимические процессы характеризуются энергетическим выходом, равным

числу молей образовавшихся или прореагировавших частиц при затрате 1 МДж механической работы. В табл. 4.2.6.1 представлены энергетические выходы, рассчитанные для некоторых механохимических процессов.

Т а б л и ц а 4.2.6.1

Значения энергетических выходов
некоторых механохимических процессов.

Процесс	Энергетический выход, моль/МДж
1. Образование свободных радикалов в кварцах и полимерах при измельчении	10^{-3}
2. Разложение неорганических твердых тел	$10^{-2} \dots 10^{-1}$
3. Генерация поверхностных атомов	10^{-1}
4. Реакция между твердыми телами	10^{-1}
5. Аморфизация кварца	2...3
6. Полиморфные переходы в оксидах свинца и ниобия	10^2
7. Хемосорбция CO и H ₂ на поверхности	$5 \cdot 10^{-1}$

Энергетические выходы механохимических процессов лежат в очень широком диапазоне – от 10^{-3} до 10^2 моль/МДж, что обусловлено различием в механизмах их инициирования. Наибольшие выходы характерны для твердофазовых реакций и полиморфных превращений. Имеется большое число сведений о механической активации различных твердых тел. Например, механистическая активация катализаторов повышает их активность в несколько раз. После активации снижаются температуры и увеличиваются скорости разложения; энергия активации при этом снижается в два и более раза. Механическая активация повышает растворимость целого ряда малорастворимых веществ.

При высокой интенсивности подвода энергии к твердому телу большая часть её аккумулируется в виде новой, свежесформированной поверхности при разрушении частиц, а также в виде большого количества различных дефектов структуры и остаточного напряженного состояния около них. Накопленную энергию в результате механоактивации можно использовать для интенсификации различных процессов с участием активированной твердой фазы:

- а) существенного повышения реакционной способности твердых тел;
- б) ускорения твердофазовых и каталитических реакций, и реакций в полимерных органических системах;
- в) повышения скоростей диффузии, тепло- и массообмена при реализации комбинированных процессов в системах жидкость – твердое тело, газ – твердое тело;
- г) увеличения растворимости, то есть скорости растворения;

д) изменения реологических и физико-химических свойств полимерных и коллоидных систем;

е) получения новых композиционных материалов с уникальными физико-механическими свойствами.

Математическая модель поглощения подводимой к твердому телу энергии (процесс является диссипативным) может быть представлена в виде выражения:

$$\frac{dE_M}{dt} = \lambda V_g^2, \quad (7)$$

где E_M – поглощаемая энергия; V_g – скорость деформирования материала; λ – коэффициент пропорциональности, учитывающий способность материала поглощать подведенную энергию.

Кинетика релаксации активного состояния материала описывается следующим образом:

$$\frac{dE_M}{dt} = -\text{const } E_M. \quad (8)$$

Решение этого уравнения можно записать в виде:

$$E_M = E_{M0} \cdot \exp(-t/\tau), \quad (9)$$

где E_{M0} – начальное содержание энергии в твердом теле; τ – константа, зависящая от свойств материала и представляющая собой время, за которое содержание энергии в твердом теле спадает в e раз.

Более общий подход, описывающий диссипативные процессы в полидисперсных полимерных и неорганических системах, активированных с помощью интенсивных механических воздействий представляется многомерной стохастической моделью:

$$\frac{dE_i}{dt} = -\sum_{n=1}^n a_{ik} E + n_i(t), \quad (10)$$

где $i=1, 2, \dots, n$; a_{ik} – постоянные коэффициенты, зависящие от свойств материала; $n_i(t)$ – нормальные белые шумы.

Для описания процесса накопления и дислокации энергии в гетерогенных системах при импульсном ударном механическом их нагружении используется следующее стохастическое уравнение:

$$\frac{dE(t)}{dt} = \alpha_c \sum A_i \cdot \delta(t - t_i) - \alpha_c E, \quad (11)$$

где $E(t)$ – энергия, накапливаемая активированным материалом; α_c – коэффициент, зависящий от физико-механических свойств вещества; t_i – время появления i -того акта нагружения; A_i – мощность, привносимая

отдельным импульсом (амплитуда), причем A_i считается независимой случайной величиной с плотностью вероятности $W(A)$.

Решение уравнения (5) при начальном условии $E=E_0$ при $t=0$, имеет следующий вид:

$$E(t) = \alpha \sum_{i=0}^n A_i \cdot \exp[-\alpha(t - t_i)] + E_0 \exp(-\alpha t). \quad (12)$$

Из уравнения следует, что между актами нагружения (дельта-импульсами) энергия $E(t)$ плавно экспоненциально уменьшается, а в момент ударного нагружения с энергией A_i скачком возрастает на величину $\alpha_c \cdot A_i$.

В математических моделях комбинированных процессов, в которых механически активированная гетерогенная химическая реакция протекает с большим тепловым эффектом, механоактивационные эффекты учитываются в виде внутренних источников теплоты, понижающих температуру начала реакции и энергию активации химической реакции.

В процессе измельчения частиц твердого тела происходит совмещение процессов тепло- и массообмена, механоактивации и химической реакции.

С точки зрения механической активации наилучшими оказались измельчители, реализующие либо локальные высокие давления с истиранием и сдвигом, либо высокоскоростной удар. Комбинированные тепло- и массообменные процессы с непрерывной активацией твердой фазы часто реализуют в аппаратах со встроенными непосредственно в рабочий объем зонами активации и измельчения.

Все конструкции механоактиваторов делятся на три группы. К первой группе относятся активаторы для систем газ – твердое вещество, в которых механоактивация происходит при параллельном тонком измельчении твердой фазы (центробежно-планетарные мельницы, дезинтеграторы, центробежные, многоступенчатые, ударно-отражательные и т.д.). Достоинство таких машин – возможность достижения высокой степени измельчения и активации порошков. Наибольшую активацию обеспечивают центробежно-планетарные активаторы – измельчители при сложном характере движения активирующих и измельчающих шаров. Однако в этих измельчителях наблюдается наибольшая степень загрязненности активируемых порошков продуктами помола шаров и корпусов машин. Кроме этого, большая напряженность элементов конструкций при $W^2 r/g > 80$ снижает срок службы этих механизмов и сильно усложняет реализацию процесса активации при средних и больших производительностях по активируемому порошку. Тем не менее при помоле портландцементного клинкера используются механоактиваторы, относящиеся к первой группе. Наиболее простым устройством является шаровая мельница. Она представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся стальные и твердосплавные шары. При

вращении мельницы шары поднимаются по барабану в направлении вращения до тех пор, пока сила тяжести не превысит сумму всех остальных сил, действующих на твердое тело.

После достижения критической высоты размольные шары скатываются вниз и измельчают материал, истирая его о поверхность барабана или других шаров, либо дробя материал ударами при падении. Таким образом, в шаровой мельнице на измельчаемый материал оказывается ударное и истирающее действие. На интенсивность и механизм помола в шаровых мельницах оказывают влияние некоторые технологические параметры, такие, как скорость вращения мельницы, количество размольных шаров, их форма, масса измельчаемого материала, продолжительность и среда помола. При увеличении скорости вращения растет центробежная сила и угол подъема шаров возрастает. Следовательно, размольные шары падают вниз с большой высоты и производят большое дробящее действие. После помола в шаровых мельницах, форма частиц неправильная, осколочная. Размеры частиц $6 \cdot 10^4$ нм при сухом помоле и менее 10^3 нм – при мокром. Разновидностью шаровых мельниц являются вибрационные шаровые мельницы. В этих мельницах в ходе измельчения дебалансы – неуравновешенные массы вала – при его вращении вызывают круговые колебания корпуса мельницы с амплитудой 2–4 мм, траектория которых лежит в плоскости, перпендикулярной оси вибратора. При этом как размольные тела, так и измельчаемый материал получают частые импульсы от стенок корпуса, в результате чего они подсакаивают, соударяются, вращаются, скользят по стенкам мельницы и падают с большой скоростью. Сложное движение и большое число импульсов, воспринимаемых в единицу времени, приводят к тому, что на частицы измельчаемого материала действуют в различных направлениях ударные и сжимающиеся усилия. Ударный импульс отдельного размольного шара в данных мельницах невелик, но большое количество таких шаров в единицу объема, а также высокая частота вибраций обеспечивают интенсивное диспергирование материала. Порошки, полученные помолотом в шаровых вибрационных мельницах, имеют частицы округлой формы. Высокая частота воздействий размольных шаров или цилиндров на диспергируемый материал препятствует самозаживлению трещин, в результате чего создается режим усталостного разрушения материала и процесс его измельчения протекает намного быстрее, чем в других мельницах.

Для измельчения материала и для его активации используются и планетарные центробежные мельницы, в которых вертикально расположенные барабаны с измельчаемым материалом вращаются как вдоль собственной продольной оси, так и вокруг оси, общей для диска, на котором они укреплены. Направления вращения при этом противоположны. Данная схема позволяет производить тонкое диспергирование

трудноразмалываемых материалов во много раз быстрее, чем в обычных шаровых и вибрационных мельницах.

В одной из разновидностей шаровых мельниц – гигроскопических мельницах – размольный барабан вращается одновременно относительно как горизонтальной, так и вертикальной оси. Находящиеся внутри барабана размольные тела приобретают сложное движение, что вызывает измельчение загруженного в барабан материала.

Ко второй группе механоактиваторов относятся активаторы для систем жидкость – твердое, в которых активируется полимерные и коллоидные субстанции за счет высоких скоростей сдвига при одновременном наложении на касательные сдвиговые напряжения мощных импульсных напряжений при схлопывании искусственно генерируемых кавитационных пузырьков.

К третьей группе относятся механоактиваторы, используемые для диспергирования и активации абразивных материалов. Работа этих активаторов основана на многократном высокоскоростном ударном нагружении в слое активируемого материала; в данном случае не происходит загрязнение материала.

При измельчении любых твердых материалов механическое воздействие является импульсным, так как возникновение поля напряжений происходит не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Механическое воздействие является также и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а там, где возникает поле напряжений. Благодаря импульсности и локальности, в небольших областях диспергируемого материала в течение короткого времени сосредотачиваются большие нагрузки. Это приводит к возникновению в частицах дефектов, напряжений, полос сдвига, деформации, трещин. В результате и происходит измельчение материала, ускоряется массоперенос и перемешивание компонентов материала, активируется химическая взаимодействие твердых реагентов. При механическом воздействии происходит механическое истирание и механическое сплавление, вследствие чего достигается более высокая взаимная растворимость некоторых элементов в твердом состоянии, чем она возможна в равновесных условиях.

Таким образом, при помоле клинкера происходит механохимическая активация частиц минералов и способы хранения и транспортирования тонкодисперсного портландцемента должны быть такими, чтобы активность его сохранялась как можно дольше.

Коллоидные мельницы также относятся ко второй группе механоактиваторов. Коллоидные мельницы действуют по принципу удара, трения и вибрации.

Первая лабораторная коллоидная мельница была сконструирована Веймарном, а мельница промышленного типа Плаузоном. На рис. 4.2.6.1, представлена схема мельницы ударного типа.

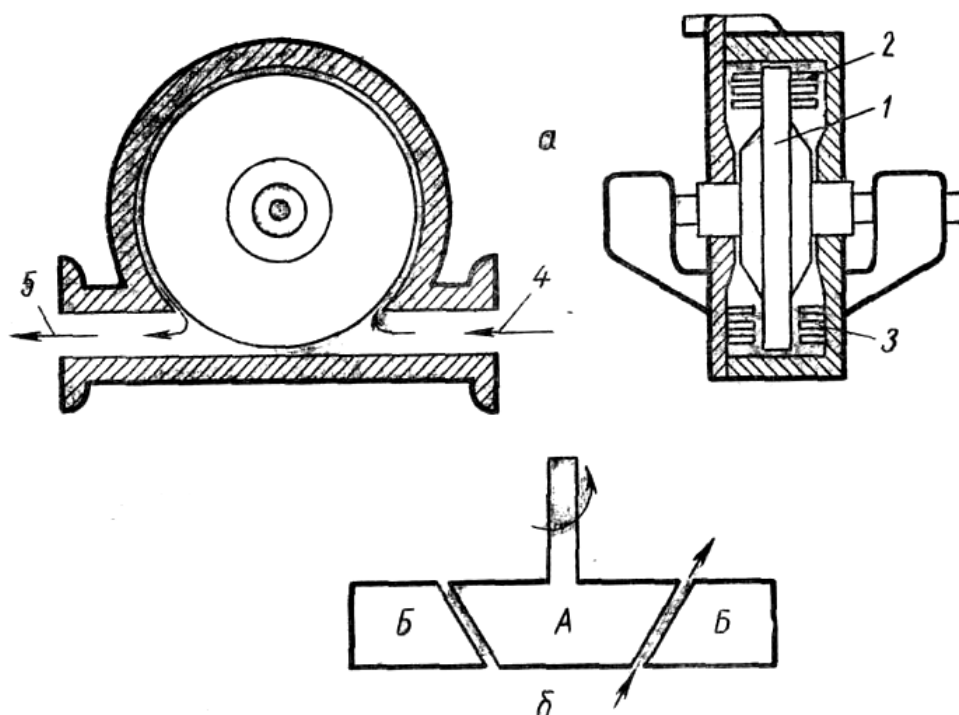


Рис. 4.2.6.1. Типы коллоидных мельниц

Внутри коробки со скоростью 10-15 тысяч оборотов в минуту вращается диск с 1 закрепленными на нем пальцами-билами 2. пальцы проходят между зубьями-билами 3, неподвижно укрепленными в корпусе. Материал, взвешенный в жидкости, поступает через отверстие 4, движется по касательной мимо подвижных пальцев – бил. Затем, ударяясь о пальцы и зубья и истираясь о поверхность коробки, материал измельчается до коллоидных размеров и выходит через отверстие 5. размер частиц составляет 100 нм и менее. Гольдштейн и Хотунцев сконструировали коллоидную мельницу, работающую по принципу истирания материала между коническими поверхностями вращающегося ротора А и статора Б корпуса мельницы. Благодаря развиваемой вращающимся ротором центробежной силе частицы материала проталкиваются через зазор порядка 0,0025 мм между гладкими или рифлеными поверхностями, испытывают разрывающие усилия и измельчаются до нужных размеров. Коллоидные мельницы высокопроизводительны.

В табл. 4.2.6.1 представлена степень измельчения некоторых материалов.

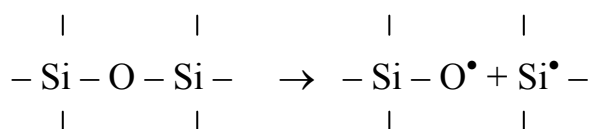
Т а б л и ц а 4.2.6.4

Степень измельчения

Размер частиц в микронах (мк)	Цемент, в %		Сера, в %		Графит, в %	
	До размола	После размола	До размола	После размола	До размола	После размола
1000	0	0	4,8	0	0	0
10000 – 400	0	0	27,3	0	100	0
400 – 45	97,7	12,5	58,7	0	0	2,8
45 – 4,8	2,3	77,5	8,6	3,1	0	43,6
4,8 – 1,0	0	10,0	0,5	18,2	0	43,2
1 – 0,01	0	0	78,0	78,6	0	10,3

Механохимические превращения минеральных наполнителей и наполнителей в процессе их приготовления

Минеральные наполнители – это силикаты и известняки. Их получают измельчением горных пород, известняков и доломитов. Процессы измельчения сопровождаются увеличением удельной поверхности и протекают с поглощением энергии. Эта энергия затрачивается на разрыв химических связей и на образование новой поверхности. Следовательно, свежесформированная поверхность обладает некоторой избыточной энергией благодаря наличию на ней радикальных центров, имеющих ненасыщенную свободную валентность (неспаренный электрон). Образование радикальных центров происходит вследствие разрыва ковалентных химических связей:



Появление свободных радикалов на свежесформированных поверхностях подтверждается методом ЭПР. Например, данные, полученные методом электронного парамагнитного резонанса, показали, что при дроблении кварца SiO_2 образуются частицы с неспаренными электронами (свободные радикалы), устойчивые до высоких температур. Количество таких частиц достигает 10^{18} на 1 г кварца. Радикальные частицы обнаружены и в других процессах с участием силикатов, например, при термической обработке алюмосиликатов. Установлено, что при сухом вибропомоле при достаточной длительности процесса увеличение поверхности частиц сопровождается нарушением кристаллической структуры исходного минерала до состояния, близкого к рентгеноаморфному. Установлено, что магний-кислородные связи и, вообще, связи металл-кислород более

устойчивы к разрушению, чем ковалентные кремний-кислородные связи. Это значит, что процессы механодеструкции, сопровождающиеся образованием свободных радикалов, протекают преимущественно с разрушением слоя кремний-кислородных тетраэдров. При дроблении алюмосиликатов наряду с разрывом кремний-кислородных связей возможен разрыв связей металл-кислород.

Радикальные частицы, возникающие на поверхности силикатов при измельчении и помолу, не являются свободными. Устойчивость этих частиц в течение длительного времени и при высоких температурах показывает, что они обладают малой свободой перемещения. Будучи связанными с кристаллической решеткой и удаленными друг от друга, они сохраняют высокую реакционную способность до тех пор, пока не произойдет насыщение свободной валентности, то есть рекомбинация радикала при встрече с другой аналогичной частицей. Взаимное насыщение радикальных частиц, закрепленных на кристаллической решетке силиката, происходит только в результате перестройки поверхностного слоя кремний-кислородных тетраэдров, то есть в результате миграции радикала вдоль поверхности, что требует длительного времени. Именно поэтому минеральные наполнители в раздробленном состоянии так долго сохраняют свою реакционную способность. В процессе измельчения минеральных наполнителей происходит разрыв связей между атомами кремния и кислорода с образованием радикальных центров по месту разрыва связи. При замешивании минерального наполнителя с битумным органическим вяжущим в первую очередь реагируют с гетероатомами углеродородов битума кислородом, серой, азотом, водородом радикальные центры поверхности частиц наполнителя. В процессе помола происходит активация минеральных наполнителей. При создании активированной поверхности эффективность измельчителей располагается в следующем порядке: вибрационные мельницы > дезинтегратор > струйный измельчитель.

Теории измельчения

На процессы измельчения требуются большие затраты энергии. Эти затраты являются существенным фактором, характеризующим помол. Расход энергии может быть определен, исходя из существующих теорий измельчения. Существует две теории измельчения: поверхностная и объёмная. Поверхностная теория была предложена Риттингером, который исходит из того, что при измельчении работа расходуется на преодоление сил молекулярного притяжения по поверхностям разрушения материала, то есть по вновь образующимся при измельчении поверхностям. Именно

поэтому работа, необходимая для измельчения, пропорциональна вновь образующейся поверхности измельчаемого материала.

Так как удельная поверхность кусков (частиц) материала обратно пропорциональна их линейным размерам, то удельная работа измельчения кусков клинкера (работа, затрачиваемая на измельчение 1 см^3 кускового материала) от размеров d_n до размеров d_k может быть выражена уравнением:

$$A = K \left(\frac{1}{d_k} - \frac{1}{d_n} \right), \text{ кгсм/см}^2,$$

где K – коэффициент, показывающий затраты работы в кгсм на 1 см^2 поверхности клинкера, образующейся при измельчении; коэффициент зависит от свойств измельчаемого материала.

Объемная теория измельчения была предложена Кирпичёвым в 1874 г., и исходит из того, что при измельчении работа расходуется на деформации материала, которые предшествуют его разрушению. При этом работа расходуется до достижения предельной разрушающей деформации.

Следовательно, работа, необходимая для измельчения, пропорциональна уменьшению объёма кусков материала перед разрушением.

Исходя из закона Гука, работу деформации материала при сжатии можно определить по выражению:

$$A = \frac{\delta_B^2 \cdot \Delta V}{2E}, \text{ кГсм}, \quad (13)$$

где δ_B – временное сопротивление; ΔV – уменьшение объёма кусков клинкера в результате их деформации перед разрушением в см^3 ; E – модуль упругости материала в кг/см^2 .

Данное выражение не является вполне точным, так как разрушение материалов происходит при напряжениях, превосходящих предел упругости.

Согласно объемной теории, расход энергии на измельчение пропорционален объёму тела и, следовательно, отношение работ A_1 и A_2 , затраченных на измельчение двух тел, имеющих объёмы V_1 и V_2 равна:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{V_1}{V_2}. \quad (14)$$

Работа есть произведение силы P на деформацию Δl , которая согласно закону Гука пропорциональна линейному размеру l тела, то есть работа равна: $A = a \cdot P \cdot l$ (где a – коэффициент пропорциональности). Объём тела пропорционален кубу его линейных размеров, то есть $V = b \cdot l^3$, где b – коэффициент пропорциональности.

Учитывая эти соотношения, последнее выражение можно записать:

$$\frac{a \cdot P_1 \cdot l_1}{a \cdot P_2 \cdot l_2} = \frac{b \cdot l_1^3}{b \cdot l_2^3} \text{ или } \frac{P_1}{P_2} = \frac{l_1^2}{l_2^2}. \quad (15)$$

Таким образом, по объёмной теории усилия измельчения пропорциональны квадратам сходственных линейных размеров или поверхностных тел, а произведенная работа – объёмам этих тел.

Обе теории не отражают в полной мере всех явлений, происходящих в процессе измельчения; однако исследования показали, что объёмная теория хорошо согласуется с опытными данными при крупном и среднем измельчении, осуществляемом раздавливанием и ударом. Поверхностная теория более соответствует мелкому и тонкому измельчению, связанному с истиранием и иногда с раскалыванием материала. Таким образом, обе теории при определенных условиях с достаточным приближением соответствуют опытными данным и дополняют друг друга.

4.2.7. Разновидности портландцемента

4.2.7.1. Сульфатостойкий цемент

Этот цемент изготавливают из клинкера нормированного минералогического состава: в клинкере должно быть не более 5 % C_3A и не более 50% C_3S . Низкое содержание C_3A требуется потому, что сульфатная коррозия развивается в результате взаимодействия сульфатов, находящейся в окружающей среде с C_3A цементного камня с образованием этtringита. Если в цементном камне присутствует малое количество C_3A , то образуется незначительное количество этtringита и он не опасен, так как распределяется в порах бетона, вытесняя оттуда воду или воздух, и внутренних напряжений в бетоне не вызывает. Содержание C_3S в сульфатостойком цементе также ограничено для уменьшения тепловыделения цемента. Сульфатостойкий цемент обладает повышенной сульфатостойкостью и низкой экзотермией.

Используется для изготовления бетонов для отдельных зон гидротехнических сооружений, работающих в условиях сульфатной агрессии. Выпускается двух марок: 300 и 400.

4.2.7.2. Портландцемент с умеренной экзотермией

Изготавливают из клинкера, содержащего не более 50% C_3S и не более 8% C_3A . Такой цемент при умеренной экзотермии отличается несколько повышенной сульфатостойкостью, поскольку в нем содержится умеренное количество C_3A . Этот портландцемент применяют в гидротехническом

строительстве в массивных бетонных конструкциях, подвергающихся частому попеременному замораживанию и оттаиванию в пресной или слабоминерализованной воде. Марка по прочности 300 и 400.

4.2.7.3. Быстротвердеющий портландцемент

Содержит много C_3S и C_3A и очень мелко измельчен. Такой цемент характеризуется интенсивным нарастанием прочности в первый период твердения – через 1 и 3 суток. Выпускается особобыстротвердеющий цемент, который показывает уже через 3 суток прочность при сжатии 450-500 кгс/см².

4.2.7.4. Гидрофобный портландцемент

Гидрофобный портландцемент изготавливают вводя при помоле клинкера 0,1-0,2 % мылонафта, асидола, окисленного петралатума, синтетических жирных кислот, их кубовых остатков и других гидрофобизирующих поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти вещества адсорбируясь на частицах цемента, образуют тончайшую мономолекулярную, толщину в одну молекулу, оболочку (пленку). Эта пленка придает цементу особые свойства. Сущность гидрофобизации заключается в возможности в определенной степени управлять свойствами цемента в отношении действия воды на различных этапах его использования.

Взаимодействие цемента с водой есть двуединый противоречивый процесс. Цемент обладает большим сродством к воде и без воды цемент не мог бы служить вяжущим веществом. Но на определенных стадиях применения цемента вода для него вредна. При хранении и перевозках цемент портится от влаги, теряет «активность». Вода с содержащимся в ней солями-сульфатами, хлоридами вызывает химическую коррозию цементного камня, а при частом попеременном замораживании и оттаивании цементных материалов разрушает их. Названные противоречия, заложенные в природе, цемента решаются его гидрофобизацией. Гидрофобный цемент при хранении и перевозках даже в очень влажных условиях, не портится. Добавки ПАВ, содержащиеся в нем, оказывают пластифицирующее действие на бетонные и растворенные смеси, а также уменьшают водопроницаемость и повышают коррозионную стойкость и морозостойкость. Обычный цемент выдерживает 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания, а гидрофобный цемент может выдержать 1000 циклов.

4.2.7.5. Пластифицированный портландцемент

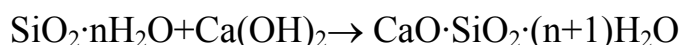
Пластифицированный портландцемент получают, вводя при помола клинкера, около 0,25 % сульфитно-спиртовой барды (ССБ) (считая на сухое вещество) от веса цемента. ССБ пластифицирует бетонные смеси, преимущественно жирные, позволяет снижать водоцементное отношение В/Ц без ухудшения подвижности смесей и дает возможность уменьшать расход цемента. Морозостойкость отвердевшего бетона также повышается.

4.2.7.6. Белый портландцемент

Белый портландцемент изготавливают из маложелезистого клинкера (серый цвет цемента обусловлен наличием в нем соединений железа). На основе белого портландцемента путем совместного помола клинкера с пигментами различных цветов, например, с охрой, железным суриком, оксидом хрома Cr_2O_3 . Можно смешивать белый портландцемент с пигментами. Применяют белый и цветной портландцемент для архитектурно-декоративного оформления сооружений, для индустриальной отделке крупноэлементных зданий. Эти цементы применяют для цементных цементно-бетонных дорожных покрытий, например, на площадях монументальных сооружений.

4.2.7.7. Пуццолановый портландцемент

Пуццолановый портландцемент – это портландцемент, содержащий до 15 % активных или до 10 % инертных добавок. Если при измельчении цементного клинкера ввести 20-30 % активных добавок осадочного происхождения, то получаемый продукт называется пуццолановым портландцементом. Активные минеральные добавки содержат преимущественно оводненный оксид кремния в аморфном активном виде и поэтому способны взаимодействовать с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющейся при гидратации, образуя гидросиликаты кальция (ГСК):



В качестве активных природных минеральных добавок применяют осадочные органогенные породы – трепел и диатомит, а также вулканические породы. В качестве добавок применяют менее активные по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вещества, но, тем не менее вступающие с ней во взаимодействие. К ним относятся, например, горелые породы. Активные минеральные добавки не только связывают $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в ГСК, но и удешевляют цемент и инертные добавки, такие как молотый кварцевый песок, молотый известняк и в принятых дозировках не ухудшают его прочности. Однако и активные минеральные добавки и инертные добавки

снижают морозостойкость портландцемента. Пуццолановый портландцемент эффективно твердеет в воде и во влажных условиях. Повышение температуры при пропаривании ускоряет твердение пуццоланового портландцемента в большей степени, чем простого. При низких положительных температурах нарастание прочности пуццоланового портландцемента протекает очень медленно и тепловыделение при этом меньше. Цементный камень пуццоланового портландцемента отличается от обычного портландцемента меньшим количеством и неразложившихся клинкерных минералов и пониженным содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это объясняется следующим. Между зернами клинкерной части твердеющего цемента расположены насыщенные водой частицы активной минеральной добавки, поэтому создаются лучшие условия для гидратации минералов клинкера, если твердение происходит во влажных условиях. Цементы с добавками трепела химически связывают через 6 месяцев твердения на 35-60 % больше воды, чем портландцемент. Через 6 месяцев твердения цементный камень пуццоланового портландцемента содержит в 2 раза меньше $\text{Ca}(\text{OH})_2$, чем портландцемент. Пуццолановый портландцемент требует для твердения исключительно влажных условий, поэтому его применяют для приготовления бетонов, твердеющих в воде или во влажных условиях. Пуццолановый портландцемент широко используют в гидротехническом строительстве. Марки цемента по прочности 200, 300, 400, 500. На воздухе этот цемент твердеет медленно и дает значительную усадку. Бетоны на основе пуццоланового портландцемента менее морозостойки.

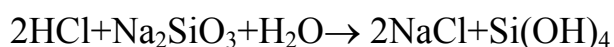
4.2.7.8. Шлакопортландцемент

Изготавливают совместным помолом портландцементного клинкера и доменного гранулированного шлака, содержание которого в шлакопортландцементе составляет 30-60 %. Доменные шлаки получают в виде отхода при выплавке чугуна. Шлаки образуются в доменной печи при взаимодействии веществ, находящихся в пустой породе руды, с флюсами (плавнями). Так, если пустая порода представляет собой глину, то флюсом служит известняк. При высокой температуре SiO_2 и Al_2O_3 глинистых минералов взаимодействуют с CaO , образующейся при разложении известняка. При этом образуются силикаты и алюминаты кальция, но менее насыщенные известью. Доменный шлак, быстро охлажденный водой или паром, имеет вид зерен гранул, потому называется гранулированным. Быстрое охлаждение шлака препятствует кристаллообразованию, поэтому доменный гранулированный шлак, размолотый в порошок, способен схватываться и твердеть. Твердение протекает медленно, но при добавлении извести процесс ускоряется. Так получают известково-шлаковые вяжущие когда к портландцементу примешан доменный шлак, то он в водной среде связывает $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующихся при гидролизе C_3S и при

этом твердеет. Схватывание и твердение шлакопортландцемента протекают несколько медленнее, чем портландцемента, особенно при низких положительных температурах, но при тепловлажностной обработке шлакопортландцемента твердеет быстрее, чем портландцемент. При твердении шлакопортландцемента тепла выделяется меньше, поэтому его следует применять в массивных бетонных сооружениях. Марки шлакопортландцемента по прочности несколько ниже, чем у портландцемента, а именно 200, 300, 400, 500. Шлакопортландцемент по морозостойкости уступает портландцементу. Шлакопортландцемент обладает такой же воздухоустойкостью, как и обычный портландцемент, т.е. может без потери прочности служить в конструкциях, находящихся в сухих условиях среды.

4.2.7.9. Кислотоупорный цемент

Кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент – это порошкообразный материал, изготавливаемый путем совместного помола или тщательного смешивания отдельно измельченных кварцевого песка и кремнефтористого натрия Na_2SiF_6 . Название «цемент» для таких порошков условно, так как они не обладают самостоятельными вяжущими свойствами. Их надо затворять водным раствором силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, то есть жидкого стекла, которое и является вяжущим веществом. Кварцевый песок в кислотоупорном цементе может быть заменен на горные породы, отличающиеся более высокой кислотоупорностью, например, андезитом или бештаунитом. Кислотоупорный цемент, используют для изготовления кислотостойких замазок, растворов и бетонов. При этом применяют мелкий и крупный заполнитель из кислотостойких горных пород – гранита, андезита, бештаунита. В процессе твердения зерна заполнителя обволакиваются и цементируются гелем кремниевой кислоты, выделяющейся при гидролизе жидкого стекла. Na_2SiO_3 ускоряет гидролиз и твердение жидкого стекла. Для завершения процесса твердения необходимо, чтобы дигидрат $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ перешел в метакремниевую кислоту $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этот процесс происходит постепенно по мере высыхания кислотоупорного бетона. Получается твердое вещество, сходное с природным опалом. Однако практически часть жидкого стекла оказывается неразложившимся. Для полного выделения кремнезема в виде геля кремниевой кислоты необходимо обработать твердеющий бетон какой-либо кислотой. Чаще всего применяют соляную кислоту. При этом идет реакция:



Бетон уплотняется не только благодаря выделению геля кремниевой кислоты, но и вследствие обезвоживания $\text{Si}(\text{OH})_4$ крепкой кислотой.

Гель кремниевой кислоты переходит в твердый опалевидный кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Прочность при сжатии кислотоупорного бетона, обработанного крепкой кислотой, достигает 500-600 кгс/см². Он стоек в кислотах, но теряет прочность в воде, а в едких щелочах разрушается.

Из кислотоупорного бетона изготавливают резервуары ванны в травильных цехах, строя башни и другие сооружения на химических предприятиях.

4.2.7.10. Глиноземистый цемент

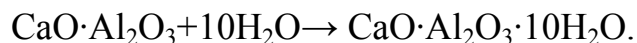
Это быстротвердеющее гидравлическое вяжущее, состоящее преимущественно из низкоосновных алюминатов кальция, получаемое тонким измельчением обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси извести (известняка) и бокситов. В глиноземистом цементе может быть до 1% добавок, не ухудшающих его качество. Можно получать глиноземистый цемент с добавкой ангидрита в количестве 25-30%. Иногда в этот цемент вводят до 20-30% кислого доменного гранулированного шлака. Это уменьшает усадку, снижает экзотермию и удешевляет продукт. Химический состав глиноземистых цементов подвержен значительным колебаниям.

Основные оксиды в %: Al_2O_3 – 30÷50%; CaO – 35÷45%; SiO_2 – 5÷10%; Fe_2O_3 – 5÷15%. Минералогический состав представлен преимущественно низкоосновными алюминатами кальция (CaO , Al_2O_3 , $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), которые обуславливают быстрое твердение высокопрочного вяжущего. Главная роль принадлежит минералу $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; количество C_5A_3 и CA_2 невелико. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в смеси с водой гидратируется и твердеет, давая камень высокой прочности. Минерал $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, который часто представляют формулой $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ в смеси с водой быстро схватывается и твердеет. Прочность в начале значительна, а с течением времени снижается. $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ при твердении дает высокую прочность.

Для производства глиноземистого цемента (ГЦ) используют чистые известняки и бокситы. Химический состав бокситов: Al_2O_3 – 40÷75%; Fe_2O_3 – 5÷30%; SiO_2 – 2÷15%; TiO_2 – 1÷3,5%. Коэффициентом качества ГЦ является отношение Al_2O_3 к SiO_2 . Это отношение должно быть не ниже 5÷8%. Обжиг сырьевой смеси ведут во вращающихся, шахтных и других печах. При этом используют газообразное и жидкое топливо, а также малозольные угли. Обжиг до плавления ведут в вагранках, электрических и доменных печах, одновременно получая в доменной печи чугун и глиноземистый цемент. Выпускают его из печи в виде расплава строго определенного химического состава.

На качество цемента оказывает влияние режим охлаждения. При быстром охлаждении расплава структура ГЦ становится стекловатой и при помоле получается цемент пониженного качества. Медленное охлаждение расплава приводит к хорошей кристаллизации алюминатов кальция, которые обладают повышенными вяжущими свойствами.

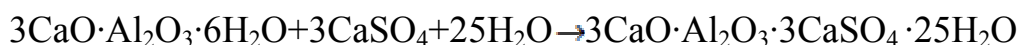
При твердении $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ реагирует вначале с водой по схеме:



Это соединение быстро переходит в более устойчивый двухкальциевый восьмиводный гидроалюминат $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Переход $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в конечный гидроалюминат можно представить следующей схемой:



$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде пластинчатых кристаллов гексагональной сингонии, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ – в виде гелевидной массы. Другие алюминаты $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, а также алюмоферриты кальция, $\beta\text{-C}_2\text{S}$, входящие в состав этого цемента, взаимодействуя с водой, дают соответствующие гидратные новообразования. Введение в глиноземистый цемент в количестве 25-30 % CaSO_4 ослабляет действие повышенных температур при его твердении. При твердении протекает реакция по схеме:



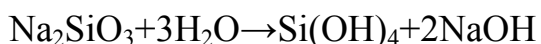
При добавлении в глиноземистый цемент или эттрингит портландцемента извести в количестве 8-10 % сроки схватывания сокращаются, а прочность резко падает. Смешение глиноземистого цемента с другими вяжущими не допускается. Ангидрито-глиноземистый и шлако-глиноземистый цементы твердеют подобно глиноземистому цементу, но несколько медленнее. Бетоны на глиноземистом цементе характеризуются высокой водостойкостью, морозостойкостью и жаростойкостью. Водостойкость объясняется отсутствием в бетоне на глиноземистом цементе $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Цементный камень на глиноземистом цементе более плотен и более морозостоек. При прочих равных условиях пористость затвердевшего глиноземистого цемента в 1,5 раза меньше пористости цементного камня. Пониженная пористость глиноземистого цементного камня объясняется высокой степенью гидратации, повышенным вовлечением воды в гидратные соединения, а также образованием значительного количества гелевидных масс $\text{Al}(\text{OH})_3$. Глиноземистый цемент более стоек в растворах CaSO_4 и MgSO_4 , но не в растворах Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, стоек в слабых растворах и парах неорганических кислот. Глиноземистый цемент стоек в водных растворах NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , в морской воде, в углекислых и болотных водах, в растворах сахара, молочной и других

кислот в животных и растительных маслах. Глиноземистый цемент и бетоны на его основе разрушаются в растворах щелочей и солей аммония. Сульфатостойкость глиноземистого цемента при переходе C_2AH_8 в C_3AH_6 резко снижается. Бетоны на глиноземистом цементе хорошо сопротивляются действию высоких температур до 1200-1400°C и более. При этом не возникают разрушающие деформации, так как в глиноземистом цементе нет $Ca(OH)_2$. При 500°C и выше $Ca(OH)_2$ переходит в CaO , которая при увлажнении вновь гидратируется, увеличиваясь в объеме, разрушает цементный камень на основе портландцемента.

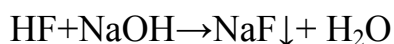
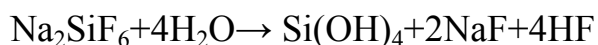
4.2.8. Жидкое стекло $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$

Растворяется в воде. Это воздушное вязущее вещество. Имеет вид вязкой жидкости темно-желтого или коричневого цвета, представляющей собой коллоидный раствор кремниевой кислоты.

Жидкое стекло варят в стеклоплавильных печах как обычное стекло. Полученный расплав застывает. Получаемые твердые и прозрачные куски или глыбы (силикат-глыба) растворяют в воде при повышенной температуре и давлении 6-7 атм. Образуется вязкая жидкость, которую используют в строительстве. Основной составляющей жидкого стекла являются щелочные силикаты: $K_2SiO_3 \cdot nH_2O$ и $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$ или $R_2O \cdot nSiO_2$, где: n – модуль жидкого стекла. В строительстве используют натриевое жидкое стекло с модулем от 2,5 до 3, а калиевое с модулем от 3 до 4. Это жидкости, содержащие 50-70% воды и имеющие удельный вес 1,3-1,5 г/см³. Жидкое стекло твердеет медленно, поэтому твердение надо ускорять. Na_2SiO_3 в воде подвергается гидролизу:



$Si(OH)_4$ дигидрат кремниевой кислоты обладает вязущими свойствами. Чтобы жидкое стекло проявляло хорошие вязущие свойства, необходимо ускорять его гидролиз. Для этого к жидкому стеклу добавляют вещества, ускоряющие выпадение геля кремниевой кислоты. Таким веществом является Na_2SiF_6 :



NaF – плохо растворим в воде, поэтому выделение $Si(OH)_4$ ускоряется.

Применяют жидкое стекло для уплотнения грунтов, приготовления жароупорных и огнеупорных бетонов, изготовления кислотостойких бетонов.

4.3. Дефекты структуры компонентов строительных материалов. Классификация дефектов

Для кристаллического и аморфного состояния все структурные элементы в зависимости от их локализации можно приближенно разбить на три качественные различные группы, имеющие размеры: а) до 1 нм; б) от 1 до 1000 нм; в) более 1000 нм. Такое деление структурных элементов для этих состояний можно обосновать прежде всего их энергетической неравноценностью, следствием которой является существование внутренних микронапряжений I, II и III рода. Микронапряжения первого рода вызываются искажениями элементарной ячейки внедрившимися примесными атомами вследствие чего период решетки становится неоднородным. Микронапряжения II рода обуславливаются поликристаллическостью исследуемого вещества, измельчением кристаллов и блоков и их разной ориентацией относительно друг друга. Микронапряжения III рода вызываются статическими искажениями, то есть смещениями атомов из положений равновесия. Статические смещения атомов усредняются по всем элементарным ячейкам кристаллической решетки.

К первой группе структурных элементов относятся магнитные моменты и заряды ядер, радиусы и электронные состояния атомов и ионов, парамагнитные центры, электронные плотности диполей и квадруполей, координационные числа комплексов, эффективные заряды атомов, экситоны, центры окраски. Эти структурные элементы определяют большинство физических и химических свойств аморфных и кристаллических веществ.

Из структурных элементов первой группы следует рассмотреть хотя бы два из них.

Первый – фонон – представляет собой квант поля колебаний кристаллической решетки. Энергия колебаний в кристаллической решетке квантована, поэтому колебательная энергия может изменяться только дискретно. Каждое данное вещество имеет характерное для него распределение фононов по разрешенным энергетическим состояниям, включая как продольные волны, или волны сжатия, когда атомы сближаются или удаляются, сдвигаясь вдоль одной оси; так и поперечные движения (атомы движутся перпендикулярно оси). Соседние атомы могут двигаться вместе, находясь в одинаковой фазе и тогда возникают акустические колебания. Атомы могут двигаться вместе, но находиться в противоположной фазе, и тогда возникают оптические колебания. Исследование фононного спектра твердых веществ имеет существенное значение для интерпретации теплоемкости.

Второй дефект – экситон – представляет собой нейтральное возбужденное состояние электрона до уровня, энергия которого ниже энергии ионизации. В ковалентном или ионном кристалле экситон можно рассматривать как слабо связанные между собой электрон зоны проводимости и дырку, образующие в целом нейтральный центр, который не находится в основном состоянии. Это состояние аналогично возбужденному состоянию атома водорода, в котором электрон и протон еще остаются связанными. Экситоны могут двигаться в твердом теле за счет диффузии связанной пары электрон – дырка или за счет переноса молекулярного возбуждения от одной молекулы к другой. Экситоны могут иметь значительное время жизни, по истечении которого они переходят в состояние с более низким уровнем энергии. Для нестабильных частиц время жизни является характеристическим.

Электрон, медленно движущийся в полярной среде, вызывает локальную поляризацию окружения. При взаимодействии электрона с фононом образуется «полярон». Взаимодействие двух соседних молекул, находящихся в возбужденном состоянии в молекулярном кристалле может вызывать на какое-то время смещение атомов из их обычных положений и смещение энергетических уровней электронов. Такое образование называется эксимер. [12, 13]

Вторую группу структурных элементов составляют:

а) нульмерные (точечные и атомные) дефекты;
б) одномерные (линейные) дефекты – дислокации;
в) двумерные (поверхностные) дефекты – границы зерен в монокристаллах, границы блоков мозаики, доменов, кристаллитов, границы двойников, границы зерен в поликристаллах, границы раздела между твердыми фазами, внешние (свободные) поверхности кристаллов.

г) объемные (трехмерные) дефекты – выделившиеся в поликристаллическом образце вторые фазы вследствие чего образуется гетерогенная система. Выделившиеся вторые фазы не оказывают влияния на структурно-чувствительные свойства материнской фазы, хотя свойства образца в целом претерпевают заметные и часто резкие изменения.

Атомные дефекты проявляются в виде вакантных узлов – вакансий вследствие перехода атомов из узлов на поверхность кристалла (дефекты по Шотки): в виде смещения атома из узла решетки в междуузлие (дефекты по Френкелю); в виде внедрения в решетку чужеродного атома или иона (дефекты по Вагнеру). В ионных кристаллах для сохранения электронейтральности кристалла концентрации дефектов Шотки и Френкеля должны быть одинаковыми как для катионов, так и для анионов. Точечные дефекты типа вакансий в реальном кристалле постоянно зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций. Равновес-

ная концентрация вакансий n_v при данной температуре (T) определяется по формуле Больцмана:

$$n_v = n \cdot e^{-\frac{E_v}{KT}}, \quad (16)$$

где n – число атомов в единице объема кристалла; e – основание натуральных логарифмов; K – константа Больцмана; E_v – энергия активации образования вакансий.

Для большинства кристаллов энергия образования вакансий приблизительно равна 1ЭВ; при комнатной температуре $KT \approx 0,025$ ЭВ,

следовательно, $\frac{n_v}{n} \approx e^{-\frac{1}{0,025}} \approx 10^{-14}$.

При повышении температуры относительная концентрация вакансий быстро растет и при $T=600^\circ\text{K}$, например, достигает 10^{-5} .

Энергия образования дефектов по Френкелю больше и составляет 3–5 ЭВ. Относительная концентрация атомных дефектов может быть небольшой, но влияние их на физические свойства, в том числе и на механические, может быть огромным. Точечные дефекты – вакансии способны взаимодействовать друг с другом и создавать ассоциации. Вакансии могут ассоциироваться с краевыми дислокациями, вместе с примесными атомами вакансии могут скапливаться вокруг дислокаций, образуя так называемые примесные атмосферы. Минералы портланд-цемента являются фазами переменного состава, для которых точечные дефекты являются чаще всего определяющими их физико-химические свойства. Примесные атомы с основным веществом образуют как твердые растворы замещения, так и твердые растворы внедрения. Электрическая активность примесей характеризуется в основном числом и распределением связей атома примеси с соседними атомами основного вещества. В данном материале примеси могут быть либо как доноры, электронов, либо как акцепторы, или амфотерно активными, то есть часть атомов примеси проявляет донорные свойства, а другая часть акцепторные.

К линейным (одномерным) дефектам кристаллической решетки относятся дислокации.

Дислокации делятся на два вида: краевые и винтовые, рисунки которых представлены в I части монографии.

Краевая дислокация – это цепочка оборванных химических связей; это дополнительная неполностью сформированная атомная плоскость, расположенная между заполненными атомными плоскостями. Кристалл в непосредственной близости от дислокации должен находиться в напряженном состоянии, так как в нем должно разместиться дополнительное число атомов. Краевые дислокации могут двигаться в кристалле, и это движение приводит к скольжению. Деформация кристалла обычно

совершается не за счет одновременного разрыва всех связей между двумя плоскостями нормального кристалла при их сдвиге относительно друг друга, а за счет движения дислокаций. Если кристалл подвергается деформации сдвига, смещение атомов в плоскости скольжения происходит таким образом, что атомы, находящиеся на одной стороне плоскости скольжения, постепенно сдвигаются относительно другой плоскости. Таким образом, появляется дислокация, которая движется через кристалл до его противоположащей плоскости. В результате происходит смещение верхней половины кристалла относительно нижней. Дислокации возникают не только при деформации сдвига, но и вследствие образования различных дефектов во время роста кристаллов.

Если краевая дислокация движется не в направлении плоскости скольжения, а перпендикулярно этой плоскости, то такой вид движения называется переползанием. Результатом такого движения является образование или исчезновение вакансий или ионов в междузлиях, поскольку чтобы продолжить или сократить неполную атомную плоскость, образующую дислокацию, требуется присоединить к ней или удалить с неё определенное число атомов.

Винтовые дислокации образуются в результате смещения атомов в одной части кристалла по отношению к оставшейся части кристалла, в результате которого вокруг линии дислокации образуется наклонная плоскость в виде спирали. При образовании краевой дислокации смещение элементарных ячеек происходит в непосредственной близости от дислокации.

Смещение краевой дислокации происходит перпендикулярно дислокационной линии; смещение винтовой дислокации происходит параллельно этой линии. Наибольшее искажение решетки имеет место вблизи оси дислокации. Область вблизи оси дислокации радиусом в несколько межатомных расстояний, в которых искажения решетки велики, называется ядром дислокации. Дислокации, являясь протяженным дефектами кристалла охватывают своим упругим полем искаженной решетки гораздо большее число узлов, чем атомные дефекты. Ширина ядра дислокации составляет всего несколько периодов решетки, а длина его достигает многих тысяч периодов. Энергия дислокаций оценивается величиной порядка $4 \cdot 10^{-19}$ Дж на 1 м длины дислокации.

Энергия дислокаций, рассчитанная на одно межатомное расстояние вдоль длины дислокации, для разных кристаллов лежит в пределах от 3 до 30 эВ. Такая большая энергия, необходимая для создания дислокаций, является причиной того, что число их практически не зависит от температуры. В отличие от вакансий, вероятность возникновения дислокаций за счет флуктуаций теплового движения ничтожно мала для всего интервала температур.

Важнейшим свойством дислокаций является их легкая подвижность и активное взаимодействие между собой и с любыми другими дефектами. Для того, чтобы вызвать движение дислокаций достаточно создать в кристалле небольшое напряжение сдвига порядка $0,1 \text{ кг/мм}^2$. Под влиянием такого малого напряжения дислокация будет перемещаться в кристалле, пока не встретит какое – либо препятствие, которым может быть граница зерна, другая дислокация, атом внедрения. При встрече с препятствием дислокация искривляется, огибает препятствие и образует расширяющуюся дислокационную петлю, которая отшнуровывается и образует отдельную дислокационную петлю, причем в области обособленной расширяющейся петли остается отрезок линейной дислокации между двумя препятствиями, который под воздействием достаточного внешнего напряжения снова будет изгибаться и весь процесс повторится снова. Таким образом, при взаимодействии движущихся дислокаций с препятствиями происходит рост числа дислокаций – их размножение. Если в кристалле присутствует большое число дислокаций, то каждая из них находится в поле действия упругих напряжений других дислокаций. Такое взаимодействие между дислокациями снижает влияние напряжений, приложенных к кристаллу извне, что упрочняет кристалл. Введение в кристаллическую решетку любых атомных дефектов приводит к появлению вокруг них некоторого поля упругих дислокаций. Между полями напряжений примесных атомов и дислокаций происходит взаимодействие. Вокруг краевой дислокации имеются области сжатия и растяжения. Если примесный атом, радиус которого больше атомного радиуса основного вещества, переместится в область растяжения вблизи дислокации, то свободная энергия кристалла уменьшится за счет уменьшения величины упругой деформации, вносимой атомом примеси. То же самое происходит когда атомы примеси с радиусом меньшим, чем у атомов основного вещества, перемещаются в область сжатия.

Энергия взаимодействия атома примеси, находящегося на расстоянии R от краевой дислокации равна:

$$E = 0,2G \cdot b \cdot \varepsilon \cdot r \cdot \frac{3 \sin \theta}{R}, \quad (17),$$

где G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; r – радиус атома основного вещества; $r(1+\varepsilon)$ – радиус атома примеси ($\varepsilon \ll 1$); θ – угол между радиусом-вектором и вектором Бюргерса дислокации.

Вектор Бюргерса – характеристическая величина дислокации. Он определяет характер искаженности кристаллической решетки, величину сдвига, связанного с перемещениями дислокации, энергию дислокации и силу, действующую на дислокацию. На рис. 4.3.1 представлен вектор Бюргерса линейной дислокации.

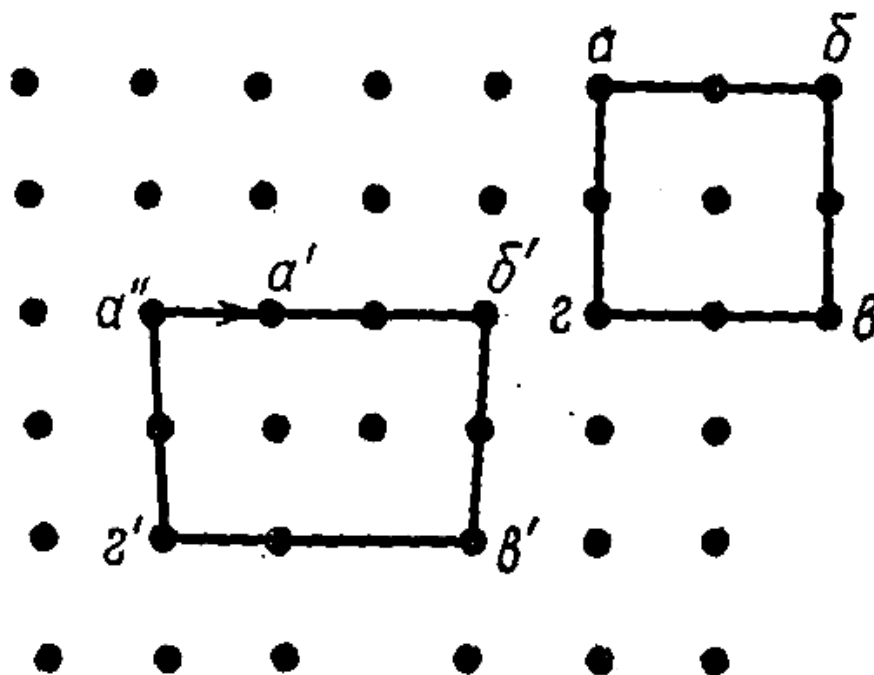


Рис. 4.3.1. Вектор Бюргера линейной дислокации

На рис. 4.3.1 вектор, проведенный от точки a'' к точке a' , есть вектор Бюргера.

Примесные атомы притягиваются дислокациями и скапливаются вокруг них, образуя так называемые облака Коттреля. Количество примесных атомов, скапливающихся у дислокаций, зависит от температуры. При высоких температурах облака рассеиваются, при низких – образуются вновь.

Образование облаков из примесных атомов вокруг дислокаций приводит к микронеоднородности их распределения.

Упругое поведение вакансий и межузельных атомов соответствует появлению в кристаллах центров сжатия и расширения, поэтому точечные дефекты (вакансии) также притягиваются к краевым дислокациям. В результате таких взаимодействий точечный дефект перемещается к дислокациям, поглощается ею и полностью аннигилирует на ней.

Местом стока точечных дефектов являются ступеньки на дислокации. Точно также поглощаются межузельные атомы, но ступеньки при этом смещаются в направлении, противоположном смещению при захвате вакансий.

Общая протяженность линий дислокации в единице объема или число линий дислокации, пересекающих единичную площадку в кристалле называется плотностью дислокаций ρ .

$$\rho = \frac{\sum l}{S}, \text{ см}^{-2}. \quad (18)$$

Типичное поликристаллическое вещество состоит из определенного числа небольших соединенных между собой зерен, ориентированных произвольным образом. Углы между направлениями главных осей кристалла в соседних зернах часто очень велики, а структура границы раздела фаз достаточно сложна в соответствии с особенностями ориентации и вида двух соседних кристаллов. Это показано на рис. 4.3.2.

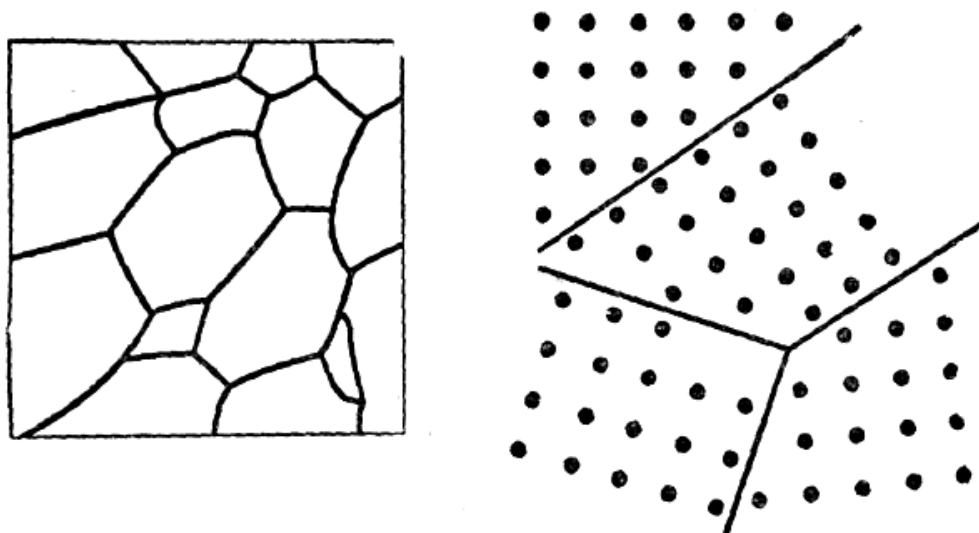


Рис. 4.3.2 Границы зерен, разориентированных под большими углами

Слой атомов на границе между зернами представляет собой область нарушений решетки; область имеет ширину в несколько атомных слоев и обеспечивает переход между соседними разориентированными областями.

Зерна в поликристалле не соответствуют по форме и структуре кристаллу, они огранены поверхностями, которые имеют случайную форму, не соответствующую хорошо выраженным граням кристалла. Блочная структура оказывает влияние на механические свойства твердого тела и его реакционную способность. Материал на границах зерен характеризуется большой реакционной способностью и отличается от самих зерен по химическому составу вследствие увеличения или уменьшения концентрации примесей в этой пограничной области.

На рис. 4.3.3 представлена граница зерен, разориентированных под малыми углами.

Из рис. 4.3.3 видно, что граница зерен состоит из серии краевых дислокаций. Вокруг каждой дислокации всегда имеется поле упругих напряжений, и общее поле для всей границы зерен представляет собой сумму полей ряда дислокаций. Из ряда краевых дислокаций возникает граница наклона, а из серии винтовых дислокаций – граница кручения. Если два разориентированных участка монокристалла идентичны, но соединены между собой так, что граница блоков представляет зеркальную плоскость симметрии, они образуют двойник. Двойники возникают при

формировании кристаллов. За счет двойникования осуществляются переходы из низкотемпературных в высокотемпературные модификации кристалла и наоборот.

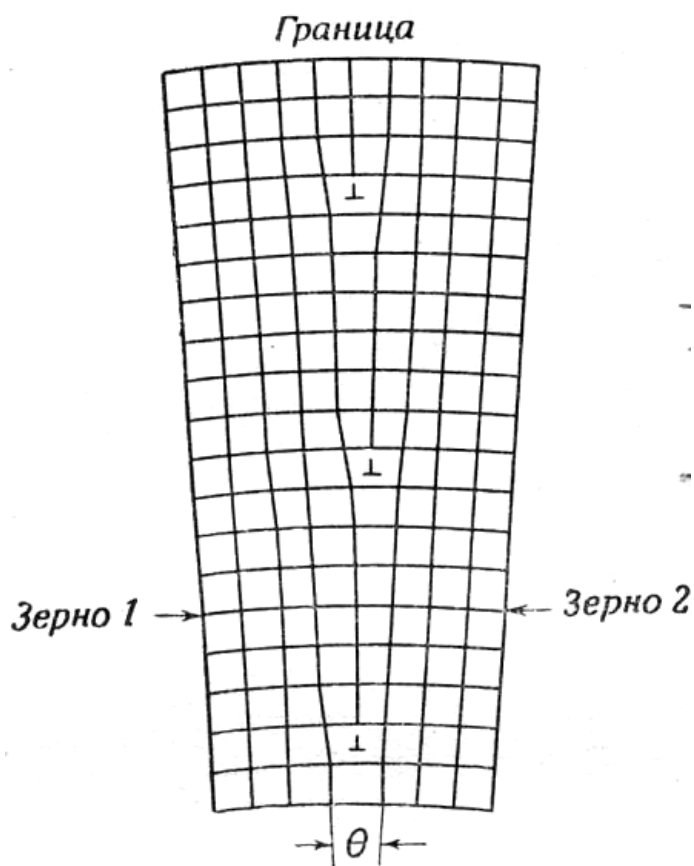


Рис. 4.3.3. Граница зерен, разориентированных под малыми углами

К плоским, поверхностным дефектам кристалла относятся и дефекты упаковки. Это нарушения, возникающие при построении кристаллической решетки. Например, если вместо чередования слоев, свойственных для гексагональной решетки, вследствие «ошибки» в размещении атомов при построении слоя, чередование слоев становится характерным для кубической решетки.

Точечные и атомные дефекты являются равновесными.

Одномерные линейные (дислокации) и двумерные поверхностные дефекты являются неравновесными дефектами.

К структурным элементам третьей группы относятся фрагменты, различные элементы микрокристалломорфологии монокристаллов, различные типы жидких кристаллов и текстур, макродефекты поверхности – ямки травления, трещины, вкрапления. Наличие этих структурных элементов не связано со степенью атомарной упорядоченности кристаллического вещества.

Структурные элементы второй группы зависят от предистории («биографии») аморфного или кристаллического вещества. Геометрический предел структурных элементов второй группы, как показывают квантово-механические расчеты, определяются не только параметрами ближнего порядка, но и параметрами, характеризующими состояние аморфного или кристаллического вещества.

4.3.1. Дефекты кремнезема

Как и в любом аморфном или кристаллическом веществе в SiO_2 присутствуют атомные дефекты – вакансии, примесные атомы, и дефекты по Френкелю. Наибольшее влияние на структуру и реакционную способность SiO_2 оказывают примесные атомы. По ГОСТ 4214078 в аморфном кремнеземе $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ массовая доля сульфатов SO_4^{2-} составляет 0,02%; массовая доля хлоридов (Cl^-) – 0,005%; массовая доля железа (Fe) – 0,005%; массовая доля тяжелых металлов (Pb) – 0,005%; массовая доля веществ, нелетучих с фтористоводородной кислотой – 0,3%.

Это значит, что в одном моле SiO_2 содержится: $2 \cdot 10^{20}$ примесных ионов SO_4^{2-} ; $5,05 \cdot 10^{19}$ примесных ионов Cl^- ; $5 \cdot 10^{19}$ примесных атомов железа и $5 \cdot 10^{19}$ примесных атомов свинца.

Примесные атомы располагаются или в узлах координационной кристаллической решетки SiO_2 или в тетраэдрических пустотах. В SiO_2 кремний и кислород сильно отличаются по электроотрицательности, поэтому примесные атомы замещают те атомы, которые им близки по свойствам. Атомы кремния могут быть замещены атомами железа (III), алюминия, свинца, хрома, кобальта, бериллия, а атомы кислорода ионами SO_4^{2-} и Cl^- . Если примесные атомы имеют электроотрицательность, промежуточную между электроотрицательностью кислорода и кремния, то их местоположение определяется радиусом атома. Если размеры примесного атома велики, то такие примесные атомы искажают элементарную ячейку и в ней возникают микронапряжения. Если примесные атомы заряжены, то они делятся на примеси акцепторного и донорного типа. Так, ионы SO_4^{2-} и Cl^- – примеси донорного типа, а ионы Fe^{3+} и Pb^{2+} – акцепторного типа. Если примесные атомы имеют валентность, отличную от валентности кремния, то это приводит к возникновению вакансий. Примесные атомы могут вызывать изменение валентности кремния и кислорода в структуре SiO_2 и являются причиной нестехиометрии кремнезема.

Точечные дефекты в структуре SiO_2 могут образовывать ассоциаты, кластеры из нескольких дефектов одного или разных типов. Два различных

дефекта в структуре SiO_2 могут образовывать ионную пару, а примесные атомы одного и того же вида – кластеры. Блочная структура оксида кремния SiO_2 оказывает существенное влияние на его реакционную способность.

Границы блоков состоят из краевых дислокаций, которые притягивают к себе примесные атомы и молекулы, поэтому химический состав и свойства поверхностных межзеренных дефектов отличны от свойств объема кристалла SiO_2 .

Кремнезем SiO_2 существует в 9 полиморфных модификациях, поэтому очень важным дефектом в структуре SiO_2 являются двойники. Они представляют собой нарушения, которые являются взаимным зеркальным отображением двух частей решетки, расположенных по обе стороны от граничной плоскости (граница двойника). Двойники представляют собой тонкие пластинки (ламели), которые, как правило, возникают самопроизвольно в толще кристаллической решетки, образующейся при неконтролируемой кристаллизации. На двойниках наблюдается быстрый рост дендритов.

4.3.2. Дефекты двухкальциевого силиката $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (белита)

Кристаллическая моноклинная решетка $\beta\text{-C}_2\text{S}$ несовершенна. Координация Ca_I и Ca_{II} нерегулярная, наблюдается колебание длины связи Ca-O и координационного числа (от 6 до 9) атомов кальция в координационных многогранниках CaO_n .

В кристаллической решетке $\beta\text{-C}_2\text{S}$ наблюдается более высокая деформация и анизотропия внутрикристаллического окружения SiO_4 групп и колебания длины химической связи Si-O .

Химические связи Ca-O и Si-O в цепочках Ca-O-Si неравноценны. Разность электроотрицательностей $\Delta X_{\text{Ca-O}} = 3,5 - 1,0 = 2,5$, а $\Delta X_{\text{Si-O}} = 3,5 - 1,8 = 1,7$, то есть связь Si-O более ковалентная, а связь Ca-O – ионная (ионность связи составляет 85% и более). Следовательно, распределение электронной плотности по цепочкам Ca-O-Si неоднородно, что является одной из причин неустойчивости $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Для характеристики дефектности структуры $\beta\text{-C}_2\text{S}$ использовалось γ -излучение. Были получены ЭПР-спектры облученных образцов $\beta\text{-C}_2\text{S}$, вызванные парамагнитными центрами, представляющими собой электроны и дырки, захваченные дефектами структуры $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Парамагнитные центры делятся на две группы:

а) электроны и дырки, локализованные на примесных атомах. Примесные атомы занимают различные положения в решетке, вследствие

чего возникает локальная некомпенсация зарядов и искажение координационного многогранника. Также дефектные зоны в кристалле $\beta\text{-C}_2\text{S}$ являются ловушками для мигрирующих электронов и вакансий. После захвата ловушкой носителя заряда и возникает парамагнитный центр.

б) электроны и дырки, захваченные анионными и катионными вакансиями, ассоциациями вакансий и другими видами дефектов решетки, существовавшими в $\beta\text{-C}_2\text{S}$ до γ -излучения. В решетке $\beta\text{-C}_2\text{S}$ присутствует Al_2O_3 в количестве 0,1–0,3%. Парамагнитные центры возникают на алюминии, находящегося в четверной координации по кислороду.

Дырочная природа этих центров показана О'Брайен [8].

Алюминий заменяет кремний в тетраэдре SO_4^{4-} . Разность валентных атомов Al и Si и размеров их ионов обуславливает появление в данной локальной точке отрицательного заряда, который захватывает положительно заряженную вакансию [8]. В структуре $\beta\text{-C}_2\text{S}$ дырочные центры на AlO_4 – тетраэдре анизотропны, а в остальных модификациях ортосиликата они имеют аксиальную симметрию. Дефекты в области SiO_4 – тетраэдров могут быть вызваны существованием в облученном $\beta\text{-C}_2\text{S}$ E-центров, представляющих собой электроны, захваченные или кислородными вакансиями (E_1 -центры), или ассоциациями вакансий кислорода и кремния (E_2 -центры). В $\beta\text{-C}_2\text{S}$ возможно образование электронных центров в координационной сфере CaO_n . Вертц наблюдал у чистого оксида кальция CaO электронные центры на кислородных вакансиях (F_1 -центры) и ассоциациях кислородных и кальциевых вакансий (F_2 -центры).

Исследования методами ИКС и ЭПР показали, что как SiO_4 – тетраэдры, так и CaO_n группы в $\beta\text{-C}_2\text{S}$ не являются полностью стабильными структурными единицами, а определенным образом деформируются при переходе от структуры одного минерала к структуре другого.

4.3.3. Дефекты трехкальцевого силиката C_3S (алита)

Дефекты кристаллов твердых растворов трехкальцевого силиката возникают вследствие наличия изоморфных и неизоморфных примесей, неравномерного режима охлаждения, что приводит к распаду метастабильных образований. Торопов Н.А., Бойкова А.И. и др. [15] выявили дефекты решетки кристаллов методом их травления в 1%-ном спиртовом растворе азотной кислоты HNO_3 . На местах выхода дислокаций образовывались ямки травления диаметром 0,22–0,29 мкм, имевшие форму усеченной пирамиды. Ориентация ямок травления в различных участках поверхности кристалла была разная, что свидетельствует о блочном строении кристаллов.

Электронно-микроскопические исследования позволили выявить сильно дефектную структуру кристаллов твердых растворов C_3S и алита. Введение в решетку C_3S до 1% Cr_2O_3 размер ямок травления, являющихся выходами дислокаций, возрос до 0,32 – 0,36 мкм. Увеличение Cr_2O_3 в структуре до 2% приводит к увеличению дефектности структуры и пересыщенный твердый раствор характеризуется скоплением ямок травления, что является признаком его распада.

В присутствии оксидов P_2O_5 и TiO_2 скопления ямок травления появляются уже при небольших концентрациях этих оксидов (0,2% P_2O_5 и TiO_2). Присутствие в структуре твердого раствора до 1,5% оксида магния MgO сопровождается образованием большого числа мелких ямок травления (0,05–0,12 мкм). С ростом количества MgO в твердом растворе размеры ямок уменьшаются. Катионы Al^{3+} в твердом растворе C_3S образуют собственные независимые дефекты. Совместное присутствие MgO и Al_2O_3 сохраняет свойственное им влияние на дислокационную картину; при возрастании их общей концентрации до 2% в периферийных слоях кристаллов начинается распад твердого раствора. Малинин Ю.С., Торопов Н.А. и др. [16, 17] наблюдали блочность твердых растворов кристаллов алита в виде ручьевых узоров. Модифицирование твердого раствора C_3S хромом не изменяло блочности структуры алита, но блоки становятся крупнее и изометричнее. Содержание 0,2% P_2O_5 в клинкере резко повышает рельефность блоков, приводит к их разориентированию, а при содержании P_2O_5 , равном 1,5% – к появлению зон распада.

Малинин Ю.С. и др. [16] объясняют возникновение ручьевых узоров блоков на поверхности кристаллов алита и твердых растворов C_3S пересечением трещинами скола системы винтовых дислокаций. Расстояние между дислокационными линиями на поверхности излома составляло 0,2–0,3 мкм, что соответствовало плотности дислокаций ρ около $5 \cdot 10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$.

По данным авторов работы [18] плотность дислокаций на поверхности кристаллов твердого раствора $C_3S+Cr_2O_3$ достигала 10^8 на 1 см^2 . максимальная упорядоченность структуры алита наблюдается в медленно охлажденных образцах клинкера, содержащих до 4,5% CaO .

Структура трехкальциевого алюмината C_3A и его твердых растворов несовершенна, но из-за сложности определения концентрация дефектов ещё не установлена.

Структура твердых растворов алюмоферритных фаз несовершенна и насыщена перечисленными выше дефектами.

4.3.4. Влияние дефектов на диффузию в твердом теле

В бездефектном кристалле все атомы идентичны, энергии одинаковых связей равны. Любой дефект вносит отклонения от этого порядка: связи межузельного атома отличны от связей атома, соединенного с вакансией, отличаются от числа и энергии связей в бездефектном кристалле. Состояние дефектных и соседних с ними атомов отличается от состояния атомов в идеальной кристаллической решетке. Эти отличия проявляются в первую очередь в химических свойствах твердого кристаллического вещества. Химия твердых веществ – это химия дефектов.

Ассортимент и концентрация дефектов полностью определяют реакционную способность твердых аморфных и кристаллических веществ. Реакции между твердыми веществами полностью протекают в пределах твердой фазы [2]. Чтобы реакция привела к образованию нового продукта должна иметь место диффузия через твердое вещество так, что один или оба реагента должны перемещаться через слой продукта и между ними должен сохраняться контакт. Массопередача осуществляется посредством объемной диффузии либо за счет диффузии вдоль границ зерен. Скорость последней велика, и если такого рода дефекты имеются, то такая диффузия преобладает.

Многочисленные исследования показывают, что между реакционной способностью и концентрацией точечных дефектов существует корреляция. Влияние дефектов на реакционную способность приводит к важнейшим последствиям. «Капризность», невоспроизводимость большинства твердофазных реакций связаны с особой ролью дефектов в химических превращениях твердых веществ. Одна и та же реакция между теми же реагентами в абсолютно одинаковых условиях протекает различно, с разной скоростью и дает разные продукты. Разница между одними и теми же реагентами, на первый взгляд, может быть несущественной. В одном случае реагенты могут быть свежеприготовленными, в другом – хранились некоторое время, или были получены разными способами. Одни и те же реагенты обязательно отличаются между собой предысторией или «биографией». Одни и те же вещества с разной биографией отличаются между собой дефектами, их «ассортиментом» и концентрацией. Именно поэтому так велико влияние предыстории реагентов на их реакционную способность. Если скорость гомогенной химической реакции зависит в основном от двух параметров – температуры и давления, то скорость топохимической реакции с участием твердых веществ зависит от десятков параметров: дисперсности, способа получения реагентов, времени их хранения и др., то есть от особенностей состояния твердого реагента. Дефекты могут коренным образом изменить реакционную способность твердого реагента.

Дефекты могут облегчать возникновение зародышей твердого продукта реакции, влиять на скорость диффузионных процессов в твердых веществах, могут принимать непосредственное участие в химических стадиях процесса.

Особенно большое влияние дефектность структуры оказывает на процесс диффузии. На рис. 4.3.1.1 представлены различные механизмы диффузии в твердом веществе.

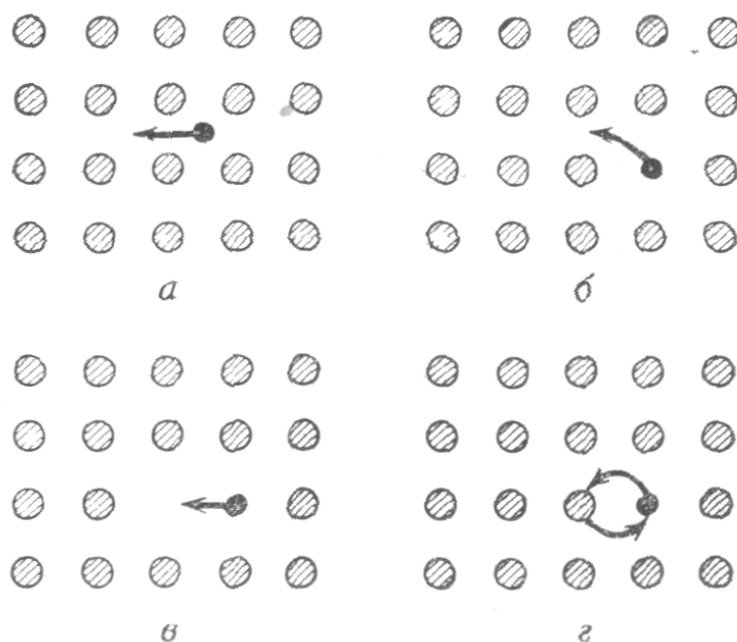


Рис. 4.3.1.1. Различные механизмы диффузии: а – междуузельный; б – диссоциативный; в – вакансионный; г – кольцевой

Самыми важными видами диффузии являются: диффузия по междуузлиям и диффузия по вакансиям.

Находящийся в междуузлии примесный или собственный атом может перейти в соседнее междуузельное пространство (рис. 4.3.1.1, а) последовательное осуществление подобных актов может привести к переносу атомов на большие расстояния. Такой механизм диффузии характерен для твердых тел, особенно, если размеры диффундирующих атомов малы, а решетка кристалла содержит пустоты достаточного размера, что является характерным для силикатных структур. Разновидностью такого механизма диффузии является так называемая диссоциативная диффузия. В этом случае атом или ион примеси мигрирует из узла решетки через междуузлие. По такому механизму происходит диффузия примесей в ряде веществ, например, диффузия атомов меди в решетке германия.

Другой механизм диффузии, также зависящий от наличия дефектов, предусматривает участие вакансий. Атом, занимающий нормальный узел решетки, может перейти в соседнюю вакансию, то есть вакансия и узел могут поменяться местами. Последовательное осуществление таких

переходов приводит к смещению вакансий на значительные расстояния и соответственно перемещению атомов решетки в противоположном направлении. По вакансионному механизму могут диффундировать как примесные, так и собственные атомы решетки, но атом примеси может переместиться в том случае, если он окажется рядом с вакансией. Вероятность перехода примесных и собственных атомов или ионов в общем случае различна вследствие различия в силах химических связей, поэтому коэффициенты диффузии примесных и собственных атомов различны. Скорость диффузии по междуузлиям в большой степени определяется размером атома и параметрами решетки как на стадии перехода атома из узла в междуузлие, так и при его движении между двумя междуузлиями. Скорость диффузии по описанным выше механизмам определяется только концентрацией дефектов.

Кроме объемной диффузии в кристаллах наблюдается поверхностная диффузия, диффузия по границам зерен и блоков, порам, дислокациям, разломам. Число атомов на поверхности меньше, чем в объеме, поэтому незначительное число атомов вещества может перемещаться за счет диффузии по поверхности, хотя коэффициент поверхностной диффузии может быть велик. В поликристаллическом веществе, каким является портландцемент, диффузия по границам зерен может быть основным видом диффузии. Диффузия по границам зерен осуществляется с большой легкостью за счет ослабления связей и образования дефектов в этих местах решетки, представляющей собой агломерат мелких кристаллов, вакансий, дислокаций и прочих дефектов, то есть пограничная область является такой несовершенной по структуре, что имеет мало общего с регулярной решеткой. Дислокации присутствуют даже в совершенных монокристаллах и, являясь и в качестве источников, и в качестве ловушек вакансий заметно влияют на диффузию.

Дефекты играют большую роль в механизме и кинетике атомно-молекулярной перестройки кристаллической решетки при полиморфных переходах. Зародыши кристаллов новой фазы возникают преимущественно на основе дефектов решетки матрицы. Для осуществления полиморфного перехода необходимо наличие в решетке дефектов определенного типа и в достаточной концентрации.

Продолжение роста зародыша кристалла требует непрерывной двухмерной нуклеации, которая также связана с дефектами решетки, поскольку и двухмерный зародыш может возникнуть лишь в том месте на контакте «растущий кристалл – матрица», где есть какой либо свободный объем.

Подтвержден экспериментально и теоретически доказан факт о невозможности полиморфных переходов в кристаллах с совершенной кристаллической решеткой [12].

4.3.5. Влияние дефектов на механическую прочность

Прочность идеального кристалла можно рассчитать как силу, необходимую для того, чтобы оторвать атомы, ионы, молекулы друг от друга, либо сдвинуть их, преодолев силы химической связи, то есть идеальная прочность кристалла должна определяться произведением величины сил межатомной химической связи на количество атомов, приходящихся на единицу площади соответствующего сечения кристалла. Прочность реальных кристаллов на 3–4 порядка ниже расчетной идеальной прочности. Такое большое снижение прочности реальных кристаллов нельзя объяснить уменьшением рабочей площади поперечного сечения образца за счет пор, каверн и микротрещин, так как при уменьшении прочности в 1000 раз каверны должны были бы занимать 99,9% площади поперечного сечения кристалла. Однако реальные кристаллы гораздо прочнее, так как в них действуют особые механизмы упрочнения. Установлено, что прочность монокристаллических образцов, во всем объеме которых, сохраняется единая ориентация кристаллографических осей, ниже прочности поликристаллического материала. Известно, что в ряде случаев кристаллы с большим числом дефектов обладают более высокой прочностью, чем кристаллы с меньшим количеством дефектов. Двойное влияние дефектов кристаллической решетки на прочность хорошо объясняется дислокационной теорией пластинчатой деформации. По этой теории процесс скольжения атомных плоскостей кристалла при пластической деформации происходит не по всей плоскости сечения кристалла, а начинается на дислокациях. Выход краевой дислокации на поверхность кристалла эквивалентен сдвигу части кристалла на величину, равную периоду решетки. В реальных кристаллах плотность дислокаций и других дефектов достаточно велика, поэтому мала вероятность беспрепятственного выхода дислокаций на поверхность кристалла и существенную роль играет фактор размножения дислокаций на препятствиях, который ведет к дальнейшему снижению прочности. Однако уменьшение прочности кристаллов при увеличении концентрации дефектов имеет место только до определенного предела.

Дефекты решетки затрудняют движение дислокаций, а это является упрочняющим фактором. Для создания прочных материалов материалovedы идут не по пути получения бездефектных кристаллов, а по пути создания однородных материалов с оптимальной плотностью дислокаций и других дефектов. Это достигается комбинацией таких технологических операций, как легирование, то есть введение небольшого количества примесей, которые сильно взаимодействуют с дислокациями и затрудняют их движение и создание мелкозернистой структуры, границы зерен которых труднопроходимы для дислокаций.

Наибольшее упрочнение материала получается при плотности дислокаций порядка 10^{12} – 10^{13} см⁻². дальнейшее повышение плотности дислокаций вызывает резкое уменьшение прочности материала. Кристаллическая решетка теряет устойчивость из-за внесения в неё слишком большого количества энергии, связанной с дислокациями.

Дислокации, движущиеся под влиянием механических напряжений, накапливаются на границах блоков или зерен и создают местные концентрации напряжений, достаточные для образования микротрещин. Скорость диффузии по микротрещине выше, чем через междуузлия и по вакансиям [19].

4.3.6. Дефекты структуры диоксида кремния и минералов портландцемента $\beta - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Для кристаллического и аморфного состояния все структурные элементы в зависимости от их локализации можно приблизительно разбить на три качественно различные группы, имеющие размеры: 1) до 10 А; 2) От 10 до 10^4 А; 3) более 10^4 А. Такое деление структурных элементов для этих состояний можно обосновать прежде всего их энергетической неравноценностью, следствием которой является, например, существование внутренних напряжений I, II и III рода. Микронапряжения I рода вызываются искажениями элементарной ячейки внедрившимися примесными атомами, вследствие чего период решетки становится неоднородным, микронапряжения II рода обуславливаются поликристаллическостью исследуемого вещества, измельчением кристаллов или блоков и их разной ориентаций относительно друг друга; микронапряжения III рода вызываются статическими искажениями, то есть смещениями атомов из равновесных положений. Статические смещения атомов усредняются по всем элементарным ячейкам кристаллической решетки.

К первой группе структурных элементов относятся магнитные моменты и заряды ядер, радиусы и электронные состояния атомов и ионов, парамагнитные центры, электронные плотности диполей и квадруполей, координационные числа комплексов, эффективные заряды атомов, различные микродефекты кристаллической решетки, такие как экситионы, центры окраски. Эти структурные элементы определяют большинство физических и химических свойств аморфных и кристаллических веществ.

Вторую группу структурных элементов составляют блоки мозаики, домены, кристаллиты, винтовые и краевые дислокации. Появление структурных элементов этой группы зависит от предыстории («биографии») аморфного и кристаллического вещества. Геометрический предел структурных элементов этой группы, как показывают квантово-механические расчеты, определяется не только параметрами ближнего

порядка, но и параметрами, характеризующими состояние аморфного или кристаллического вещества. К этой группе структурных элементов также относятся различные элементы симметрии.

К третьей группе структурных элементов относятся фрагменты, различные элементы микрокристалломорфологии монокристаллов, различные типы жидких кристаллов и текстур, макродефекты поверхности – ямки травления, трещины, вкрапления. Наличие этих структурных элементов не связано со степенью атомарной упорядоченности кристаллического вещества.

Кристаллическая решетка аморфного кремнезема разупорядочена, однако и кристаллическая решетка кристаллического кремнезема также не совершенна. Несовершенство кристаллов принято называть дефектами. В любом твердом кристаллическом веществе дефектами являются электроны и дырки. В структуре SiO_2 это маловероятно. Валентная зона у SiO_2 полностью заполнена, а зона проводимости пуста. Эти зоны разделяет широкая запрещенная зона и энергии теплового движения недостаточно для того, чтобы заставить электрон перейти в возбужденное состояние и перескочить из валентной зоны в зону проводимости. Как и в любом кристаллическом веществе в разупорядоченной структуре SiO_2 присутствуют атомные дефекты: это вакансии (дефекты по Шоттки) и межузельные атомы (дефекты по Френкелю). Даже в самых чистых природных и искусственных кристаллах встречаются примеси. Больше всего в структуре SiO_2 примесных атомов. По ГОСТ 4214078 в аморфном $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ массовая доля хлоридов (Cl) – 0,005%; массовая доля железа (Fe) – 0,005%; массовая доля тяжелых металлов (Pb) – 0,005%; массовая доля веществ, нелетучих с фтористоводородной кислотой – 0,3%. Это значит, что в одном моле SiO_2 содержится: $2 \cdot 10^{20}$ примесных ионов SO_4^{2-} ; $5 \cdot 10^{19}$ примесных атомов железа и $5 \cdot 10^{19}$ примесных атомов свинца. Примесные атомы располагаются или в узлах элементарной ячейки или в междоузлиях. В данном случае большое значение имеет соотношение между размерами примесного атома и размерами междоузлия. Если размеры примесного атома велики, то такие примесные атомы искажают элементарную ячейку, и в ней возникают микронапряжения. В данном случае примесные атомы заряжены. Ионы SO_4^{2-} и Cl^- примеси донорного типа. Катионы Fe^{2+} и Pb^{2+} – примеси акцепторного типа. Примесные атомы имеют валентность, отличную от валентности кремния. Это приводит к образованию вакансий. Примесные атомы могут вызвать изменение валентности кремния и кислорода в структуре SiO_2 .

Перечисленные одиночные точечные дефекты являются нарушениями на уровне кристаллической решетки. Эти нарушения локальные, область их действия – всего несколько межатомных расстояний. Точечные дефекты могут образовывать ассоциаты или кластеры из нескольких дефектов

одного или различных типов. Два различных дефекта в структуре SiO_2 могут образовывать ионную пару, а примесные атомы одного и того же вида могут образовывать кластеры. Кроме точечных дефектов и их образований в структуре SiO_2 присутствуют одномерные линейные дефекты – дислокации. Дислокации – это нарушение кристалла вдоль линий и плоскостей, – это неполные атомные плоскости, напоминающие оборванные листы в книге. Атомы, находящиеся на линии, ограничивающей эту «оборванную» плоскость, находятся в ином окружении, чем в объеме бездефектного кристалла.

Поскольку SiO_2 в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ находится в высокодисперсном состоянии, то поверхность каждой частицы – представляет собой двумерный дефект. Двумерными дефектами, являются внешние грани кристаллов, поверхности раздела двух твердых фаз, поверхности соприкосновения зерен стенки доменов. К плоским двумерным дефектам относятся и дефекты упаковки. Это нарушения, возникающие при построении кристаллической решетки. Например, если вместо чередования слоев, свойственных для гексагональной решетки, вследствие «ошибки» в размещении атомов при построении слоя, чередование слоев становится характерным для кубической решетки. В структуре SiO_2 присутствуют примеси, которые не распределены по всей кристаллической структуре в виде отдельных атомов, а образуют много включений в виде индивидуальной фазы – это трехмерные дефекты. Нарушения на уровне кристаллической структуры (точечные дефекты) – это дефекты решетки, а нарушения на микроскопическом уровне (одно-, двух- и трехмерные дефекты) – это дефекты кристалла. Равновесными являются только точечные дефекты – вакансии. Концентрация их и энергия образования невелика: при энергии образования одиночной вакансии $E=1$ эв и $T=300$ К $n/N=10^{-12}$, то есть из 10^{12} узлов кристаллической решетки не занят только один. Здесь N – число узлов в кристаллической решетке; n – число вакансий. Даже такая ничтожная концентрация вакансий может существенно изменить свойства SiO_2 .

В бездефектном кристалле все атомы идентичны; энергии одинаковых связей равны. Любой дефект вносит отклонения от этого порядка: связи межузельного атома отличны от связей атома, соседнего с вакансией и отличны от числа и энергии связей в бездефектном кристалле. Состояние дефектных и соседних с ним атомов отличается от состояния атомов в идеальной кристаллической решетке. Эти отличия проявляются в первую очередь в химических свойствах твердого вещества. Химия твердых веществ – это химия дефектов. Ассортимент и концентрация дефектов полностью определяют реакционную способность твердых аморфных и кристаллических веществ. Влияние дефектов на реакционную способность приводит к важнейшим последствиям.

«Капризность», невоспроизводимость большинства твердофазных реакций связаны с особой ролью дефектов в химических превращениях твёрдых веществ. Одна и та же реакция между теми же реагентами в абсолютно одинаковых условиях протекает различно: с разной скоростью и дает различные продукты. Разница между одними и теми же реагентами, на первый взгляд, может быть несущественной. В одном случае реагенты могут быть свежеприготовленные, в другом – хранились некоторое время, или были получены разными способами. Одни и те же реагенты обязательно отличаются между собой предысторией (биографией). Одни и те же вещества с разной биографией отличаются между собой дефектами, их «ассортиментом» и концентрацией. Именно поэтому так велико влияние предысторий реагентов на их реакционную способность. Если скорость гомогенной химической реакции зависит в основном от двух параметров – температуры и давления, то скорость топохимической реакции с участием твердых реагентов зависит от десятков параметров: дисперсности, способа получения реагентов, времени их хранения и др., то есть от особенности состояния твердого реагента. Дефекты могут коренным образом изменить реакционную способность твердого реагента. Они могут облегчить возникновение зародышей твердого продукта реакции, влиять на скорость диффузионных процессов в твердых веществах, могут принимать непосредственное участие в химических стадиях процесса.

Дефекты являются причиной нестехиометрии SiO_2 . Особенно сильное влияние на реакционную способность кремнезема оказывают примесные атомы. При взаимодействии кремнезема с водой и CaO работает не только поверхность SiO_2 , но и весь объем, вся структура, особенно дефекты. Примеси, имеющиеся в кремнеземе, и вводимые в систему в виде апротонных кислот, поверхностно активных веществ могут занимать как пустые узлы, так и междоузлия. В SiO_2 кремний и кислород, сильно отличаются по электроотрицательности, поэтому атомные примеси замещают те атомы, которые им близки по свойствам.

Атомы кремния могут быть замещены атомами железа (III), алюминия, бериллия, свинца, хрома, кобальта, а атомы кислорода – хлором. Если атомные примеси имеют электроотрицательность, промежуточную между электроотрицательностью кремния и кислорода, то их местоположение будет определяться радиусом атома.

Блочная структура оксида кремния SiO_2 оказывает существенное влияние на его реакционную способность. Границы блоков состоят из краевых дислокаций, которые притягивают к себе примесные атомы и молекулы, поэтому химический состав, а значит, свойства поверхностных межзеренных дефектов отличны от свойств объема кристалла.

Очень важным дефектом в структуре SiO_2 являются двойники. Они представляют собой нарушения, которые являются взаимным зеркальным

отображением двух частей решетки, расположенных по обе стороны от граничной плоскости (граница двойника). Двойники представляют собой тонкие пластинки (ламели), которые, как правило, возникают самопроизвольно в толще кристаллической решетки, образующейся при неконтролируемой кристаллизации. На двойниках наблюдается быстрый рост дендритов.

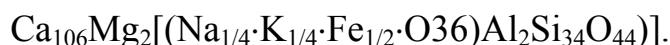
Получаемые искусственным путем основные минералы портландцемента β – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и их твердые растворы белит и алит имеют дефектную структуру. Из всех ортосиликатов кальция самый реакционноспособный по отношению к воде является модификация β – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Кристаллическая решетка β – C_2S моноклинная с параметрами элементарной ячейки по Сузуки [145]: $a=10,98$ А; $b=6,69$ А; $c=18,52$ А; $\beta=94$. В структуре β – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ изолированные тетраэдры SiO_4^{4-} соединены двумя разновидностями ионов Ca^{2+} . Четыре из 8 атомов $(\text{Ca})\cdot(\text{Ca}_I)$ расположены выше и ниже тетраэдров SiO_4^{4-} , образуя цепи или колонки. Эти колонки связаны между собой четырьмя атомами (Ca) (Ca_{II}), расположенными в пустотах структуры между тетраэдрами. Координация Ca_I нерегулярная, а расстояние Ca-O в многогранниках CaO_n (где $n=6-9$) изменяется в пределах: в одних видах от 2,30 до 2,75 А, а в других видах – от 2,98 до 3,56 А. Координация Ca_{II} так же нерегулярная, а расстояние Ca-O колеблется в пределах 2,36-2,80 А. В β – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ наблюдается самая высокая деформация и анизотропия внутрискристаллического окружения SiO_4 – групп. Отмечается наибольшее колебания длины связи Si-O : от 1,51 до 1,70 А ($\Delta l=0,19$). Ионность связи Ca-O в β – C_2S колеблется в пределах от 80 % до 85 %. Высокое значение ионности, связи Ca-O свидетельствует о существенном смещении электронной плотности на связи Si-O , то есть кислородные атомы цепочек Ca-O-Si имеют неравноценные связи - более ковалентные с атомами кремния и более ионные с атомами кальция. В структуре β – C_2S наблюдаются парамагнитные центры двух типов: электроны и дырки, локализованные на примесных атомах. Примесные атомы занимают различные положения в кристаллической решетке вследствие чего появляется локальная некомпенсация зарядов и искажение координационного многогранника. Такие дефектные зоны в кристаллической решетке β – C_2S являются ловушками для мигрирующих электронов и вакансий. Захваченный ловушкой электрон или вакансия являются парамагнитным центром. Электроны и дырки, захваченные катионными и анионными вакансиями, ассоциациями вакансий и другими видами дефектов в решетке β – C_2S также являются парамагнитными центрами. В клинкере чистого β – C_2S нет. В клинкере белит – твердый раствор ионов Mg^{2+} , K^{1+} , Na^{1+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ba^2 , в PO_4^{3-} , SO_4^{2-} β – C_2S . Ион Ca^{2+} замещается на перечисленные катионы, а анион SiO_4^{2-} замещается на PO_4^{3-} , SO_4^{2-} .

Электронный микроанализ позволил установить следующий состав белита в клинкере: $\text{Ca}_{87}\text{MgAlFe}(\text{Na}_{1/2}\cdot\text{K}_{1/2}):(\text{Al}_3\text{Si}_{42}\text{O}_{180})$, который несколько отличается от стехиометрического по содержанию CaO и SiO_2 . Среднее содержание примесных элементов составляет (мол.%): $\text{Na}_2\text{O} - 0,008$; $\text{K}_2\text{O} - 0,008$; $\text{MgO} - 0,01$; $\text{TiO}_2 - 0,002$; Al_2O_3 и Fe_2O_3 в белите выше, а $\text{MgO} -$ ниже, чем в алите. TiO_2 распределяется поровну между алитом и белитом. Таким образом, в клинкере $\beta\text{-C}_2\text{S}$ имеет исключительно дефектную структуру, насыщенную точечными дефектами и дислокациями.

Элементарная ячейка C_3S – триклинная. Параметры элементарной ячейки: $a=7$ А; $c=25$ А. Структура Ca_3SiO_5 выполнена, изолированными тетраэдрами SiO_4^{4-} . В структуре $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ прослеживаются два основных мотива, соединенных друг с другом ионами кальция Ca^{2+} . Между мотивами существует ионная связь и основные мотивы представляют собой сложные ионы. Первый мотив представляет собой обычные островные тетраэдры, характерные для ортосиликатов. Этот мотив упакован плотно. Длина связи Ca-O составляет 2,35 А. Вторым мотивом является соединение ионов кислорода, не принадлежащих кремнекислородному тетраэдру, с ионами кальция. Наличие свободных ионов кислорода – характерная особенность структуры C_3S . По кальцию эти ионы имеют координационное число, равное 6. Этот мотив является остатком решетки оксида кальция, втиснутым в решетку $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в сильно искаженном виде. Длина связи Ca-O в оксиде кальция равна 2,41 А эти же расстояния в рассматриваемой части структуры C_3S составляют от 2,35 А до 3,24 А. Такая разница в длине связи Ca-O вызывает деформацию кристаллической решетки и как следствие напряжения в ней. Координация атомов кальция во втором мотиве C_3S нерегулярная. В решетке CaO координационный многогранник – правильный октаэдр. В структуре C_3S этот октаэдр искажен. Ионы кальция расположены вокруг иона кислорода таким образом, что пять из них находятся в одной полусфере, а один - в другой. При этом образуется зазор в 0,2 А. В кристаллической решетке C_3S имеются довольно крупные пустоты, достаточные для того, чтобы вместить такие ионы как Ba^{2+} , Mg^{2+} , OH^{1-} и др. Размер пустот 2,8 А. Разность длин Si-O связей SiO_4 – тетраэдров в C_3S колеблется в пределах 0,1-0,15 А. Большая часть ионов Ca^{2+} в C_3S имеет несимметричное окружение. Данные ЭПР указывают на сильное искажение симметрии ближнего октаэдрического кислородного окружения Ca^{2+} вследствие дополнительного координирования атомами кальция близлежащих кислородных атомов второй координационной сферы. В структуре C_3S наблюдаются электронные центры, образующиеся на вакансиях кислородных атомов в искаженном координационном окружении атомов кальция.

Их обозначают $[\text{Ca}^{2+}]$ – центры. Наблюдается делокализация электрона на близлежащих атомах кальция. Делокализованные электроны захватыва-

ются в глубоких энергетических ловушках. Электроны также могут быть захвачены на вакансиях кислородных атомов SiO_4 – тетраэдров. В портландцементе кристаллическая решетка C_3S из-за растворенных в ней примесей разупорядочена. Практически в портландцементе мы имеем дело с твердым раствором на основе C_3S . Алит – это твердый раствор MgO и Al_2O_3 в C_3S . Однако алит содержит и другие примеси. Методом электронного зонда было определено количество растворенных примесей в алите промышленных клинкеров в %: Al_2O_3 - 0,6-1,1; K_2O - 0; MgO - 1,2-2,4. По другим данным алит в обогащенных промышленных клинкерах имеет состав:



Кроме того, в алите содержатся и такие примеси, как Mn , Ti , P , Cr , Sr , Zn , S и др. Таким образом, чистый C_3S , а также твердый раствор алит имеют искаженную, деформированную, насыщенную разного рода дефектами и примесными атомами кристаллическую решетку. Такая кристаллическая решетка неравновесна, обладает повышенным запасом энергии, поэтому при соприкосновении C_3S и алита с полярными молекулами воды она взрывается, главная роль при этом принадлежит дефектам структуры C_3S и алита [146]. Ключом к пониманию реакционной способности кремнезема, белита и алита является дефектная структура этих нестехиометрических соединений – бертоллидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В II части монографии «Химия в строительстве» изложены химия неорганических вяжущих веществ и их компонентов. Это необходимо для химического обоснования используемых неорганических вяжущих веществ, при получении композиционных строительных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы строительного материаловедения. [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Ю.А. Соколова. – М.: АСВ, 2003. – 136 с.
2. Бутт, Ю.М. Портландцемент. [Текст] / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
3. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. [Текст] / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 136 с.
4. Рыженков, Д.И. Наноматериалы. [Текст] / Д.И. Рыженков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008 – 368 с.
5. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов. [Текст] / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1988. – 305 с.
6. Бутягин, П.Ю. О динамике механохимического синтеза. [Текст] / П.Ю. Бутягин // ДАН СССР. – 1961. – Т.319. – №2. – С. 384-388.
7. Плановский, А.А. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. [Текст] / А.А. Плановский, П.И. Николаев. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 552 с.
8. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение. [Текст] / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 2003. – 704 с.
9. Комар А.Г. Строительные материалы и изделия. [Текст] / Комар А.Г. М.: «Высшая школа». 1983. – 487 с.
10. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества. [Текст] / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат., 1973. – 479 с.
11. Ахметов, Н.С. Общая неорганическая химия [Текст] / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
12. Химия цементов [Текст]; под ред. Х.Ф.У. Тейлора / Х.Ф.У. Тейлор. – М.: ИЛ, 1969. – 500 с.
13. Журавлев, В.Ф. Химия вяжущих веществ. [Текст] / В.Ф. Журавлев. М.: Госхимиздат, 1951. – 195 с.
14. Щукарёв, С.А. Учение об определенных и неопределенных соединениях в трудах. [Текст] / С.А. Щукарёв. – Л.: Вестник ЛГУ. – 1947. – №5. – С.5.
15. Лепинь, Л.К. Поверхностные соединения и поверхностные химические реакции [Текст] / Л.К. Лепинь // Успехи химии. – 1940. – Т. IX. – Вып.5. – С.533.
16. Егоров, М.М. Природа поверхности силикатов. [Текст] / М.М. Егоров // Современные представления о связанной воде в породах: сб. – М.: Изд-во АН СССР. 1963. С.5.
17. Киселев, В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках [Текст] / В.Ф. Киселев. – М.: Наука, 1970. – 400 с.

18. Егоров, М.М. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства [Текст] / М.М. Егоров, Т.С. Егорова, К.П. Красильников. – М.: ЖФХ, 1958. – Т.31. – №11. – С. 511.
19. Егоров, М.М. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства [Текст] / М.М. Егоров, Т.С. Егорова, К.П. Красильников, В.Ф. Киселев. – М.: ЖФХ, 1958. – Т.32. – №10. – С. 323.
20. Жданов, С.П. К вопросу о роли поверхностных гидроксильных групп пористого стекла в адсорбции воды [Текст] / С.П. Жданов. – М.: ЖФХ, 1958. – Т.32. – №3. – С. 2432.
21. Гороховский, А.В. Физико-химические основы модифицирования поверхности многокомпонентных силикатных стекол [Текст]: автореф. дис. ... д-ра наук / А.В. Гороховский. – Саратов: СГУ, 1995. – 25 с.
22. Киселев, А.В. Проблемы химии поверхности и молекулярной теории адсорбции. [Текст] / А.В. Киселев. – М., 1970. – 180 с.
23. Белякова, Л.Д. К вопросу об «абсолютных» адсорбционных свойствах поверхности кремнезема и силикатов [Текст] / Л.Д. Белякова, О.М. Джигит, А.В. Киселев. – М.: ЖФХ, 1959. – Т. 33. – №10. – С. 2624.
24. Киселев, В.Ф. О связи поверхностной энергии кремнезема с его дисперсностью [Текст] / В.Ф. Киселев, Ю.А. Зарифьяни // Проблемы кинетики и катализа: сб. материалов. – М.: Наука, 1975. С.221.
25. Райдил, Э.К. Химия поверхностных явлений. [Текст] / Э.К. Райдил. М.: ОНТИ-химтеорет., 1936. – 256 с.
26. Трепнел, Б. Хемосорбция. [Текст] / Б. Трепнел. – М.: ИЛ, 1958. – 210 с.
27. Дубинин, М.М. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции [Текст]: сб. тр. / М.М. Дубинин. – М.: Изд-во МГУ, 1957. – С. 15.
28. Пшежецкий, С.Я. Поверхностные соединения в гетерогенном катализе [Текст] / С.М. Пшежецкий // Гетерогенный катализ в химической промышленности: сб. – М.: Госхимиздат, 1955. С. 158.
29. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности [Текст] / К. Хауффе. – М.: ИЛ, 1962. – 256 с.
30. Теренин, А.Н. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. [Текст]: сб. материалов / А.Н. Теренин. – М.: МГУ, 1958. С. 206.
31. Жданов, С.П. О химическом строении поверхности кварца и силикагеля и их гидратации. [Текст] / С.П. Жданов, А.В. Киселев. – М.: ЖФХ, 1957. – Т.31. – №10. – С. 2213.
32. Егоров, М.М. Теплоты смачивания водой силикагелей различной степени гидратации. [Текст] / М.М. Егоров, К.П. Красильников, У.А. Сысоев. – М.: ДАН СССР, 1956. – Т.108. – №1. с. 215.

33. Айлер, Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. [Текст] / Р.К. Айлер. – М.: ИЛ, 1959. – 215 с.
34. Ле-Шателье. Кремнезем и силикаты. [Текст] / Ле-Шателье. – М.: НХТИ, 1929. – 242 с.
35. Карман, П. Структура коллоидного кремнезема. [Текст] / П. Карман. // Успехи химии. – 1942. – С. 53.
36. Капранов, В.В. Процесс гидратации минеральных вяжущих – как процесс взаимодействия частиц [Текст]: сб. тр. Челябинского политехн. ин-та / В.В. Капранов. – Челябинск, 1966. – С. 10.
37. Мамонтов, В.Н. Исследование структуры кремнеземистого компонента автоклавных материалов при различных способах измельчения. [Текст]: автореф. дис. ... канд. наук / В.Н. Мамонтов. – М., 1969. – 25 с.
38. Киселев, А.В. К вопросу о строении геля кремниевой кислоты. [Текст] / А.В. Киселев // Коллоидный журнал. – 1936. – Т.1. – №1. – С. 176.
39. Урусов, В.С. Химическая связь в кремнеземе и силикатах [Текст] / В.С. Урусов // Геохимия. – 1967. – №4. – С. 399.
40. Марфунин, А.С. Введение в физику минералов. [Текст] / А.С. Марфунин. – М.: Недра, 1974. – 350 с.
41. Воронков, М.Г. О межатомных расстояниях и природе связей Si-O в силикатах [Текст] / М.Г. Воронков. – М.: ДАН СССР, 1961. – Т.138. – №1. – С.106.
42. Стишов, С.М. О кристаллической структуре новой плотной модификации кремнезема SiO₂ [Текст] / С.М. Стишов, Н.В. Белов. – М.: ДАН СССР, 1962. – Т. 143. – №4. – С. 846.
43. Кольцов, С.И. Силикагель, его строение и химические свойства [текст] / С.И. Кольцов, В.Б. Алесковский. – М.: Госхимиздат, 1963. – 252 с.
44. Крылов, О.В. Катализ неметаллами [Текст] / О.В. Крылов. – Л.: Химия, 1967. – 240 с.
45. Вернадский, В.И. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги [текст] / В.И. Вернадский, С.М. Курбатов. – ОНТИ. НКТП, 1937. – 185с.
46. Танабе, К. Твердые кислоты и основания [Текст] / К. Танабе. – М. Мир, 1973. – 183 с.
47. Ходаков, Г.С. О растворимости тонкоизмельченного кварца в воде [Текст] / Г.С. Ходаков, Э.Р. Плущис. – М.: ДАН СССР, 1958. – Т. 123. – №4. – С. 725.
48. Гумуляускас, С. К кинетике взаимодействия кварцевого песка с водой [Текст] // Строительство и архитектура: сб. / С. Гумуляускас, С. Стонис. – Каунас, 1970. С. 53.
49. Ганеев, И.Г. О механизме растворимости кварца в чистой воде в широком диапазоне температур и давлений [Текст] / И.Г. Ганеев, В.И. Пахомов. – М.: ДАН СССР, 1970. – Т. 191. – №2. – С. 351.

50. Пирютко, М.М. Исследование растворимости геля кремниевой кислоты в водных растворах [Текст]: автореф. дис. ... канд. наук / М.М. Пирютко. – М.: ИФХ АН СССР, 1959. – 26 с.
51. Ормонт, Б.Ф. введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. [Текст] / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа, 1968. – 560 с.
52. Волькенштейн, Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. [Текст] / Ф.Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1973. – 256 с.
53. Дзисько, В.А. Влияние кислотности окисных катализаторов на их каталитическую активность [Текст] / В.А. Дзисько, М.С. Борисова // Кинетика и катализ. – 1969. – №1. – С. 144.
54. Баллод, А.П. Природа каталитического действия алюмосиликатов. [Текст] / А.П. Баллод, К.В. Топчиева // Успехи химии. – 1951. – Т. 20. – №2. – С. 161.
55. Александрова, Г.П. Люминесценция акридина на поверхности катализаторов – SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [Текст] / Г.П. Александрова, А.И. Бучнева, Л.А. Игнатьева, Л.В. Левшин // Прикладная спектроскопия. – 1970. – Т. 13. – №2. – С. 255.
56. Полинг, Л. Природа химической связи. [Текст] / Л. Полинг. – М.: Изд-во иностр. лит., 1945. – 356 с.
57. Сидоро, А.Н. Исследование адсорбции на пористом стекле при помощи инфракрасных спектров поглощения. [Текст] / А.Н. Сидоров // ЖФХ, 1956. – Т.30. – №5. – С. 995.
58. Kalonsek, G.L. Tobermorite and Related Phases in the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, Amer. Congr. Inst., 1955. 26, 10, 989.
59. Торопов, Н.А. Труды международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. [Текст] / Н.А. Торопов, Я.И. Рыскин, Г.П. Ставицкая. – М.: Стрйиздат, 1968. – С. 116.

Научное издание

Вернигорова Вера Никифоровна
Махамбетова Камажай Нурабуллаевна

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Часть II

Монография

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 24.06.2014. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 7,20. Уч.-изд.л. 7,75. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 200.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28