

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 III

**Химия процессов схватывания и твердения
портландцемента
Химия гидросиликатов кальция**

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.3. – 131 с.
ISBN 978-5-9282-1116-5 (Ч.3)
ISBN 978-5-9282-1091-5

В третьей части монографии рассмотрена химия процессов, приводящих к формированию структуры основного строительного материала – бетона. Подробно изложена химия основного связующего вещества в бетонах – гидросиликатов кальция (ГСК). Приводится классификация ГСК, плотность дислокаций, в них и нанометрический характер их структуры, их переменный состав и нестехиометрия.

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 978-5-9282-1116-5 (Ч.3)
ISBN 978-5-9282-1091-5

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2014
© Вернигорова В.Н., Махамбетова К.Н., 2014

О Г Л А В Л Е Н И Е

Глава 5. ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ СХВАТЫВАНИЯ И ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА	4
5.1. Взаимодействие воды с компонентами бетонной смеси и процессы схватывания и твердения	4
5.2. Взаимодействие добавок ПАВ, апротонных кислот (АК), СП и ГП с кремнеземистой составляющей дисперсных строительных систем.....	21
5.3. Взаимодействие оксида кремния с водой в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, формируемой в бетонной смеси	28
5.5. Скорость реакции в твёрдых фазах	40
Глава 6. ХИМИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ	42
6.1. Общие сведения о гидросиликатах кальция (ГСК).....	42
6.1.1. Гидросиликаты кальция, синтезируемые в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и цементном тесте	43
6.1.2. Классификация и химическая природа гидросиликатов кальция	48
6.1.3. Гранулометрический состав гидросиликатов кальция (ГСК) и влияние на него добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) и апротонных кислот (АК)	73
6.2. Дислокации и их влияние на структуру ГСК	83
6.2.1. Плотность дислокаций в структуре ГСК	89
6.2.2. Роль дислокаций в процессе разрушения материалов	101
6.3. Гидросиликаты кальция – нанокристаллические вещества.....	103
6.3.1. Структурные и фазовые превращения гидросиликатов кальция	104
6.4. Граница раздела в компактируемых наноматериалах	112
6.5. Влияние добавок модифицированных гидросиликатов кальция на прочность цементного камня.....	121

Глава 5. ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ СХВАТЫВАНИЯ И ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

5.1. Взаимодействие воды с компонентами бетонной смеси и процессы схватывания и твердения

В соответствии с современными представлениями схватывание и твердение неорганических вяжущих веществ на основе системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, в том числе и бетонов, представляют собой совокупность двух последовательных процессов, связанных с образованием гидратов и возникновением структуры.

Ни одна из существующих теорий не объясняет, какова истинная роль воды в процессе схватывания и твердения вяжущих. Однако уже на первых порах становления науки о цементах было выдвинуто несколько теорий твердения, основанных на химических представлениях. Менделеев писал, что процесс затвердевания основывается на образовании химических соединений между известью, кремнезёмом, глинозёмом и водой.

Особенно мало изучена связь между структурой твердеющих систем и её прочностью. Систематически этот вопрос начал изучаться с 1956 года.

Формулы, связывающие прочность с водоцементным отношением цементного камня, устанавливаются опытным путём. Это, прежде всего, формула Беляева

$$R_{28} = \frac{R_{\text{ц}}^0}{a \cdot (\text{ВЦ})^{3/2}},$$

которая не содержит физического смысла прочности цементного камня. Константа «а» является чисто эмпирической. Некоторые формулы получены на основании теоретических разработок. Это формулы, предложенные Глуховским, Крыловым и Полищуком

$$n = n_0 (1 - e^{-\varphi/1})$$

$$R = R_0 (1 - e^{-\varphi/1})$$

$$R_0 = n_0 \cdot F_e \cdot \text{const},$$

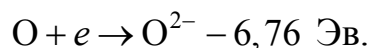
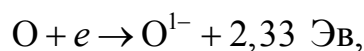
где n_0 – начальное число атомов, вступающих в реакции; φ – их подвижность; t – время; F_e – прочность единичной связи.

Эти уравнения упрощают сложный процесс твердения бетонных смесей и не учитывают структуру вяжущих на атомном уровне.

Многочисленные экспериментальные данные убедительно показывают, что как в индивидуальной системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, так и в композиционных материалах, содержащих силикаты кальция, или шлаковое вяжущее, или кремнезёмистую составляющую в виде геля SiO_2 , или кварцевого песка, при температурах до 200°C образуются сходные по структуре гидросиликаты кальция (ГСК). Как правило, это твёрдые растворы с различными областями гомогенности с выделением из них фаз с различной степенью конденсации кремнекислородного мотива и в разной степени обогащённых растворёнными компонентами CaO и H_2O . Области гомогенности – это области валентных насыщений. ГСК – соединения переменного состава – бертоллиды. Это означает, что механизм образования ГСК единый. Отличие между индивидуальной системой $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и портландцементом заключается в том, что в системе твёрдые растворы $\text{C} - \text{S} - \text{H}(\text{I})$, $\text{C} - \text{S} - \text{H}(\text{II})$, $\text{CSH}(\text{B})$ образуются в ходе схватывания бертоллидов CaO , SiO_2 , H_2O . В портландцементе твёрдые растворы алит и белит, уже получены при высоких температурах. Эти твёрдые растворы более дефектны, так как структура их насыщена атомами большого числа элементов периодической системы.

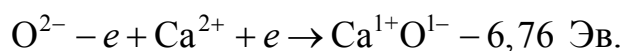
Минералы портландцемента имеют неоднородный гранулометрический состав и являются высокодисперсными материалами. Вода – это жидкость с высокой концентрацией протонов. Все атомы в молекуле воды химически активны. Кристаллические решётки минералов портландцемента содержат все перечисленные выше дефекты, в том числе нанопоры, поры и свободные объёмы. Дефекты кристаллических решёток минералов активируют молекулы воды. В состав кристаллической решётки $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ входит CaO , поэтому это соединение неустойчивое, нестехиометрическое. При замешивании минералов портландцемента с водой происходит мгновенный гидролиз C_3S ; выделившийся избыточный оксид кальция CaO жадно взаимодействует с водой с выделением тепловой энергии, равной $65,2$ кДж/моль, которая превращается в химическую энергию взаимодействия молекул воды с

минералами. Капранов полагает, что процесс взаимодействия CaO 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 $O - e \rightarrow O^{1-}$ сопровождается выделением энергии в количестве 9,09 Эв или 873,62 кДж/моль.

В объёме кристалла ионная пара $Ca^{2+}O^{2-}$ устойчива. 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 снижения величины заряда. Уменьшение заряда катиона Ca^{2+} на единицу снижает энергию его связи с кристаллом в 2 раза. Однако энергии, выделяемой при адсорбции молекул воды, недостаточно для преодоления энергетического барьера электронного перехода (3). При адсорбции молекул на поверхности CaO происходит её ионизация на ионы H^+ и OH^- . Образовавшиеся ионы H^+ и OH^- адсорбируются на ионах O^{2-} и Ca^{2+} . Хемосорбция протона на ионах O^{2-} энергетически более выгодна, чем присоединение его к молекуле воды с образованием иона гидроксония H_3O^+ . Сродство к протону молекулы воды равно 760,78 кДж/моль, а сродство протона H^+ к электрону составляет 1308,34 кДж/моль. Поэтому при адсорбции ионов H^+ на ионах O^{2-} происходит перенос электрона от кристалла CaO к хемосорбированному иону H^+ . 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^- на ионах 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^+ .

Разложение C_3S протекает по схеме $Ca_5SiO_5 \xrightarrow{+H_2O} Ca_2SiO_4 + Ca(OH)_2$.

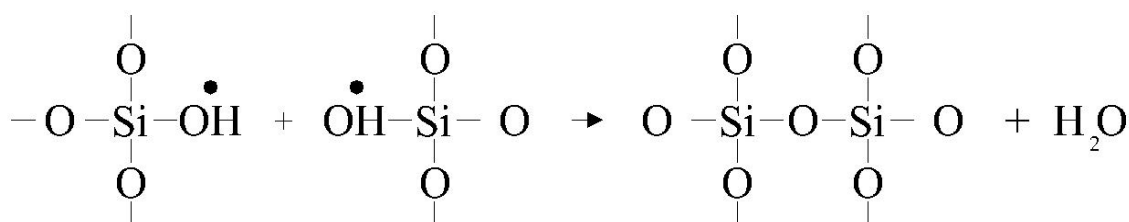
Растворимость $\beta - Ca_2SiO_4$ и образовавшегося $Ca(OH)_2$ ничтожна. Это соединения в воде неустойчивы, их и в природе практически нет; устойчивой является только кристаллическая модификация $\gamma - Ca_2SiO_4$. Устойчивыми являются ортосиликаты переходных, дающих слабые основания, металлов, например, Ni_2SiO_4 , Co_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 и др.

Известно, что $\beta - C_2S$ кристаллизуется в моноклинной кристаллической решётке с нерегулярной координацией атомов кальция и метастабилен при комнатной температуре. По Гинье и Регуру состав $\beta - C_2S$: $Ca_2B_{0,01}Si_{0,99}O_6$, а по Сузуки – $Ca_2Al_{0,06}Si_{0,94}O_4$, то есть в действительности в портландцементе $\beta - C_2S$ представляет собой твёрдый раствор.

Структура $\beta - C_2S$ состоит из изолированных тетраэдров SiO_4^{4-} , связанных с кальцийкислородными конфигурациями с изменяющейся координацией кальция от 6 до 9. Это очень активное химическое соединение. В момент разложения C_3S , после выделения избыточного количества CaO , триклинная, кристаллическая решётка деформируется и распадается на отдельные фрагменты, которые в момент образования отличаются чрезвычайно высокой химической активностью, особенно по отношению к воде. Минералы $\beta - C_2S$ и C_3S приобретают кластерную дисперсность. Кластеры образуют с водой межфазную границу раздела и являются высокоактивными адсорбентами. Следовательно, в процессе гидратации структура ортосиликатов $\beta - C_2S$ и C_3S переходит в слоистую структуру гидросиликатов кальция с высокой степенью конденсации тетраэдров SiO_4^{4-} . Например, готовой структурной деталью тоберморита является кремнийкислородный радикал $[Si_{12}O_{31}]^{14-}$. Моноклинная и триклинная элементарные ячейки переходят в более сжатую орторомбическую. Однако кластеры содержат атомы кальция в избытке по сравнению с атомами кремния.

Образовавшиеся в течение 10^{-13} с, кластеры являются неравновесными и имеют малую продолжительность жизни, поэтому внимание исследователей должно быть сосредоточено на процессах их возникновения и разрушения.

Для получения более или менее стабилизированных стационарных кластеров используют процессы образования новой фазы, которые останавливают их в зародыше, фиксируя тем или иным способом возникающие группы частиц. Именно по этому пути протекает процесс гидратации силикатов портландцемента. В первую очередь кластеры, имея на поверхности радикальные группы OH^\bullet , взаимодействуют с водой, при этом происходит ионизация молекул воды. Связывание тетраэдров, близко расположенных друг к другу происходит по схеме



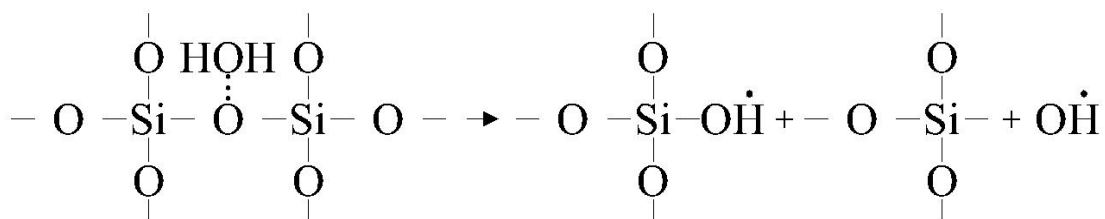
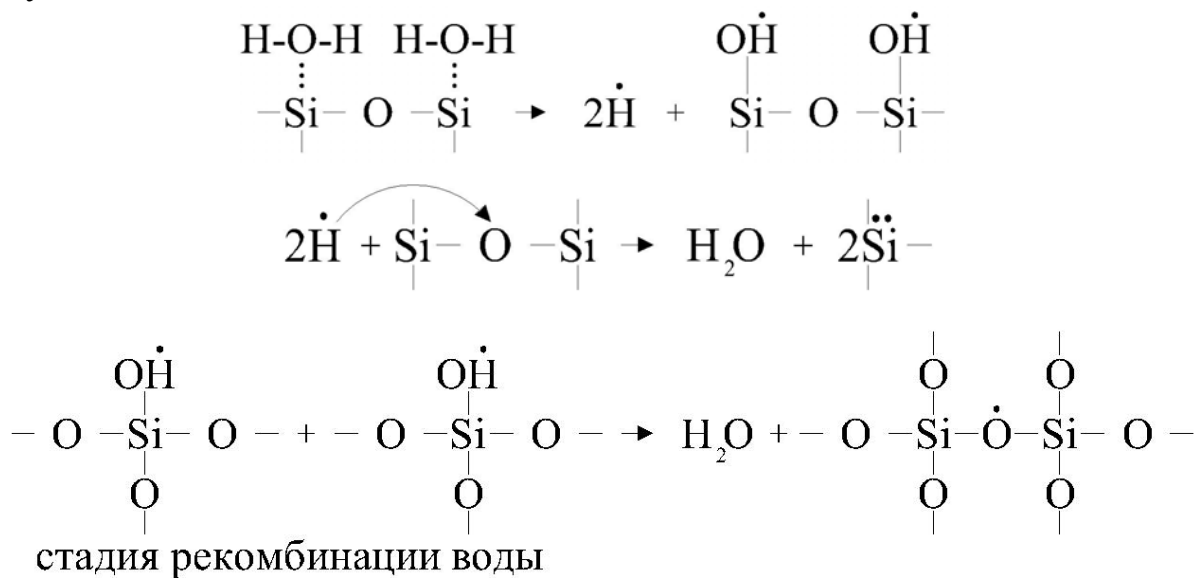
Обрыв гетерогенной радикальной цепи

Образуется радикал $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, который по Белову при крупных катионах, к которым относятся катионы Ca, K, Na, Th и др. является основной силикатной структурной единицей. Однако молекулы воды не только диссоциируют на ионы H^+ и OH^- , но и распадаются на радикалы H^\bullet и OH^\bullet . Доказательством существования радикальных стадий являются спектры ЯМР гидросиликатов кальция, приведённые в работе [52]. Более подробно о химической поляризации ядер в химических реакциях изложено в работе [33]. Интенсивная полоса излучения в спектре ЯМР гидросиликатов кальция доказывает, что в процессе их формирования образуются отрицательно поляризованные протоны, а в системе имеется значительное сверхтонкое или контактное магнитное взаимодействие протонов с электронными спинами, принадлежащими свободным радикалам. Можно предположить, что при диссоциации молекул воды на свободные атомы водорода H^\bullet и свободные радикалы OH^\bullet спины этих радикалов будут ориентированы одинаково и будут, следовательно, складываться. Суммарный спин окажется равным единице. Такое состояние называется триплетным. Молекулы со спином, равным единице, не существуют, поэтому триплетная радикальная пара из H^\bullet и OH^\bullet либо диссоциирует и радикалы расходятся навсегда, либо в радикальной паре происходит

изменение электронного спина от единицы до нуля, то есть радикальная пара перейдет в устойчивое синглетное состояние. В таком состоянии радикальная пара легко рекомбинирует и образует молекулу воды.

Некоторая часть радикальных пар диссоциирует, $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{OH}}$ расходятся и взаимодействуют с другими частицами системы. Триplet-синглетное превращение радикальной пары и процесс образования продуктов превращения радикалов $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{OH}}$, избежавших рекомбинации, сопровождается выделением энергии, которая передается в твердую фазу системы и последняя будет возбуждаться и расшатываться.

Самый высокий эффективный заряд имеет атом кремния. Когда молекула воды попадает в деформированный тетраэдр SiO_4^{4-} , то она одновременно образует с атомом кремния донорно-акцепторную связь и две водородные связи с атомами кислорода. Так как связь $\text{H}-\text{OH}$ ковалентная, то эти три связи разрывают молекулу воды на радикалы. Эта реакция является экзотермической, базовой, дающей возможность протекания без энергии активации процесса схватывания бетонной смеси. Возникшие свободные атомы $\dot{\text{H}}$ и свободные радикалы $\dot{\text{OH}}$ вступают в реакции рекомбинации. При этом возможны следующие случаи



Здесь $\ddot{\text{Si}}$ – короткоживущий центр на атоме кремния;

$\dot{\text{O}}$ – короткоживущий центр на атоме кислорода.

Возникшие радикальные центры вступают в дальнейшее взаимодействие с молекулами воды и образование свободных атомов $\dot{\text{H}}$ и свободных радикалов идёт дальше. Возникает обратная связь. Компьютерное математическое моделирование показало, что образование радикалов $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{OH}}$ носит колебательный характер. Это представлено на рис. 5.1.

✓ константы скоростей реакций:

$$k_1 = 2 \cdot 10^5 \quad k_2 = 10^6 \quad k_3 = 10^6 \quad k_4 = 10^5 \quad k_5 = 10^5 \quad k_6 = 10^{-2}$$

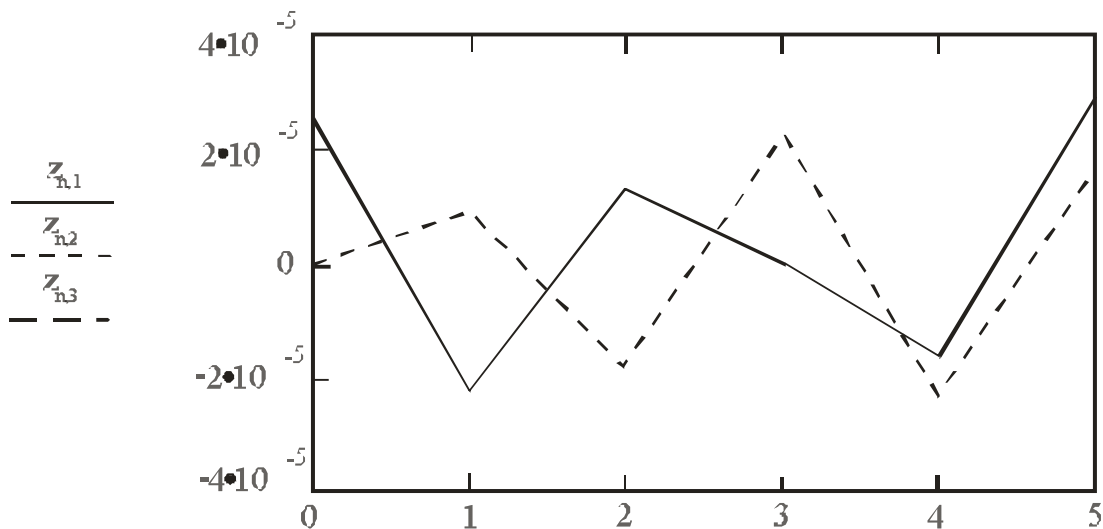


Рис.5.1. Зависимость концентрации радикалов $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{OH}}$ и короткоживущих радикальных центров... $\dot{\text{Si}}$...и $\dot{\text{O}}$ от времени [20-29]

✓ исходные концентрации:

правые части СЛДУ:

$$x = \begin{bmatrix} 0.000025 \\ 0.00 \\ 0.00 \end{bmatrix} \quad d(t, x) = \begin{bmatrix} k_1 \cdot x_0 + (k_4 - k_2) \cdot x_1 + (k_5 - k_3) \cdot x_2 \\ k_2 \cdot x_0 - (k_4 - k_2) \cdot x_1 \\ k_3 \cdot x_0 - k_5 \cdot x_2 \end{bmatrix} \quad j(t, d) =$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & k_1 & k_4 - k_2 & k_5 - k_3 \\ 0 & k_2 & k_6 - k_4 & 0 \\ 0 & k_3 & 0 & -k_5 \end{bmatrix}$$

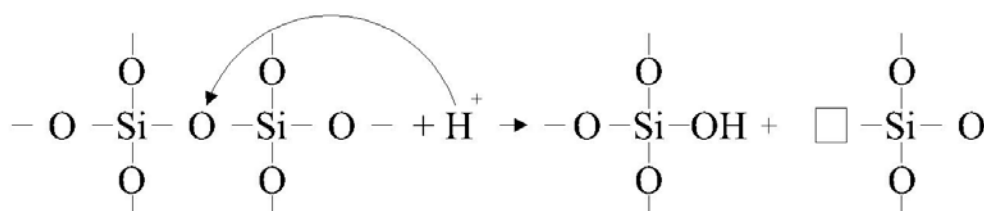
✓ функции решения СДУ:

$$z = Stiffb(x, 0, 0.00001, 5, d, j) \quad n = 0 \dots 5$$

✓ искомые зависимости X_1, X_2, X_3 от времени n (сутки) ($Zn, 1; Zn, 2; Zn, 3$).

Взаимодействие радикалов \dot{N} и \dot{OH} с поверхностными атомами кремния и кислорода делает кластеры радикальными. Если кластер, имеющий на своей поверхности катион- и анион-радикалы кремния и кислорода, встречается с другим кластером, имеющим такие же радикальные центры, то между ними легко образуется химическая связь и происходит химическое взаимодействие между кластерами, подобное взаимодействию между ионами или молекулами. Кластеры срастаются в единое целое, образуя гигантскую открытую химически активную кристаллическую систему. Образуются твёрдые растворы $C-S-H(I), C-S-H(B), C-S-H(II)$ и др. со статистическим распределением атомов кальция и воды в структуре.

Таким образом, радикалы \dot{N} и \dot{OH} вызывают схватывание, а ионы H^+ и OH^- выполняют другую функцию: они увеличивают подвижность атомов кремния, кальция и кислорода. Атомы кислорода, общие для двух тетраэдров, находятся под особым напряжением. Ионы водорода H^+ атакуют этот кислород по схеме:



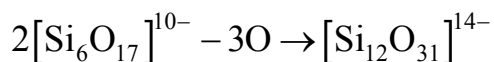
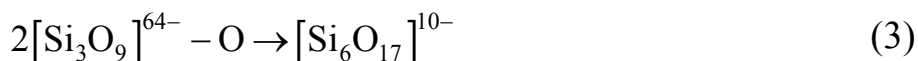
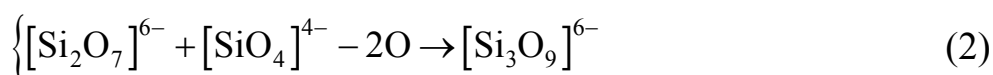
Происходит разрыв связи между тетраэдрами и образуется тетраэдр SiO_3OH . Другой тетраэдр оказывается неполным и содержит вакансию по кислороду \square . Атом кремния этого тетраэдра будет стремиться изменить свое положение для образования более устойчивой конфигурации. Вакансии по кислороду могут занять и молекулы воды.

Если рядом с тетраэдром окажется ион OH^- , то сильное положительное поле атома кремния неполного тетраэдра, имеющего вакансию по кислороду, будет притягивать этот ион, в результате чего произойдет образование нового тетраэдра SiO_3OH .

Вследствие того, что содержание CaO в силикатах кальция портландцемента в 2,77 раза больше содержания SiO₂, то образовавшиеся в процессе схватывания твёрдые растворы CSH(V), C-S-H(I), C-S-H(II) и др. пересыщены, обогащены CaO и молекулами воды, поэтому эти растворы неустойчивы. Статистически распределённые ионы кальция валентно ненасыщенны и неустойчивы, поэтому образуют кальций-кислородные многогранники CaO_n, к которым приспособливаются деформированные тетраэдры SiO₄⁴⁻. Происходит спинодальный распад твёрдых растворов. В процессе спинодального распада и формируются наночастицы гидросиликатов кальция.

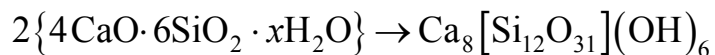
Ортосиликаты кальция образованы очень-очень слабой ортокремниевой кислотой и по сравнению с ней довольно сильным основанием Ca(OH)₂, хотя по сравнению с KOH, NaOH это более слабое основание. Поэтому ортосиликаты кальция подвергаются разложению водой и в водном растворе не существуют. Гидросиликаты кальция в данных условиях температуры, давления и других факторов более устойчивы и структура их состоит из конденсированных тетраэдров связанных с кальцийкислородными многогранниками и водой.

По академику Белову усложнение кремнийкислородных радикалов происходит в следующей последовательности



Здесь $[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}]^{14-}$ – инкремент ксонотлитовой ленты.

Два инкремента ксонотлитовой ленты объединяясь, дают инкремент тоберморитовой сетки. После удвоения формула тоберморита приобретает рациональный вид



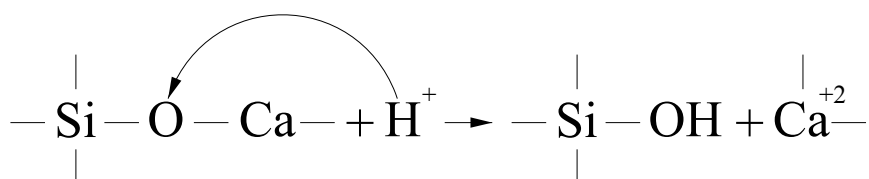
инкремент тоберморитовой сетки.

Из приведённых схем (1)-(5) видно, что конденсация кремнекислородных анионных комплексов возможна только при удалении из их структуры атомов кислорода-носителей по Льюису ярко выраженных основных свойств. Конденсация кремнекислородных анионных комплексов в щелочной среде невозможна. Поликремниевую кислоту мы получаем только в кислой среде. В работах показано [54], что кислотность среды оказывает существенное влияние на реакции гидролитической полимеризации. Как показано Мархасёновым и Седлецким, строение анионного комплекса определяется соотношением $O:Si$ [54]. При отношении $O:Si$, равном 4, анионы образованы изолированными тетраэдрами SiO_4^{4-} . По мере уменьшения соотношения $O:Si$, увеличивается степень поликонденсации групп SiO_4^{4-} . На это указывают Рыженко и Хитаров (53). В твёрдой фазе строение анионных кремнекислородных радикалов также зависит от отношения $O:Si$. Это показано в работах [53]. Отношение $O:Si$ в твёрдой фазе силиката определяет вид соединения тетраэдров друг с другом (53). Если отношение $O:Si=4$, то тетраэдры связываются в решётку через атомы металла и для тетраэдров не имеется общих атомов кислорода.

При $O:Si=3$ тетраэдры связываются через два общих атома кислорода; два других атома кислорода соединены с атомами металла, вследствие чего образуются цепи. При $O:Si=2$ образуются слои. При $O:Si=2$ каждый атом кислорода соединён с двумя атомами кремния, в результате чего происходит пространственное объединение тетраэдров (53).

По Льюису тетраэдр SiO_4^{4-} является сильным основанием, именно поэтому H_4SiO_4 и H_2SiO_3 являются слабыми кислотами. По мере конденсации тетраэдров, по мере удаления атомов кислорода из анионных кремнекислородных комплексов основные свойства их уменьшаются и сильнее проявляются кислотные. В тоберморите конденсация кремнекислородных радикалов достигает предельного значения, поэтому между силой кислоты и основания наблюдается соответствие. Молекулы воды, внедрившиеся в тетраэдрические и октаэдрические пустоты дополнительно выравнивают силу кислоты и основания в гидросиликатах кальция. Причём это не кристаллогидратная вода; это вода является наравне с CaO и SiO_2 необходимым элементом структуры ГСК. Вода амфотерное соединение, поэтому она может усиливать как основные, так и кислотные свойства вещества. В

ГСК вода усиливает кислотные свойства. Единственным условием протекания реакций (1)-(5) является наличие ионов водорода H^+ . Ионы водорода образуются при диссоциации воды на атомах кремния с высоким эффективным зарядом. Сродство протона H^+ к неподелённой паре электронов атома кислорода энергетически более выгодно, чем сродство к молекулам воды с образованием иона гидроксония H_3O^+ . Поэтому стабилизация протонов (ионов H^+) осуществляется путём адсорбции их на атомах кислорода, особенно на мостиковых



и атомы кальция теряют устойчивость.

В работе [55] показано, что как в растворах, так и в стёклах, расплавах, комплексах, строение кремнекислородного радикала, степень его поликонденсации зависят от соотношения $O:Si$. Чем выше концентрация ионов кислорода или выше содержание оксида в силикате, тем меньше степень конденсации кремнекислородных радикалов.

В щелочной среде при pH выше 9, резко увеличивается растворимость всех видов кремнезёма [56]. Гидроксильные ионы являются сильным нуклеофильным (электронодонорным) реагентом, в среде которого легко рвутся силоксановые связи. В щелочной среде трёхмерная сетка из кремнекислородных тетраэдров подвергается деструкции, разрушается. Именно поэтому гидроксид натрия используется в качестве активатора шлаковых вяжущих. Автором работы [20-29] были получены в суспензии, в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$, порошкообразные ГСК и потенциометрическим методом с платиновым индикаторным электродом и каломельным электродом в качестве электрода сравнения было измерено значение pH твёрдой и жидкой фазы системы. На рис.5.2 представлены значения pH в жидкой и твёрдой фазе системы $CaO - SiO_2 - H_2O$.

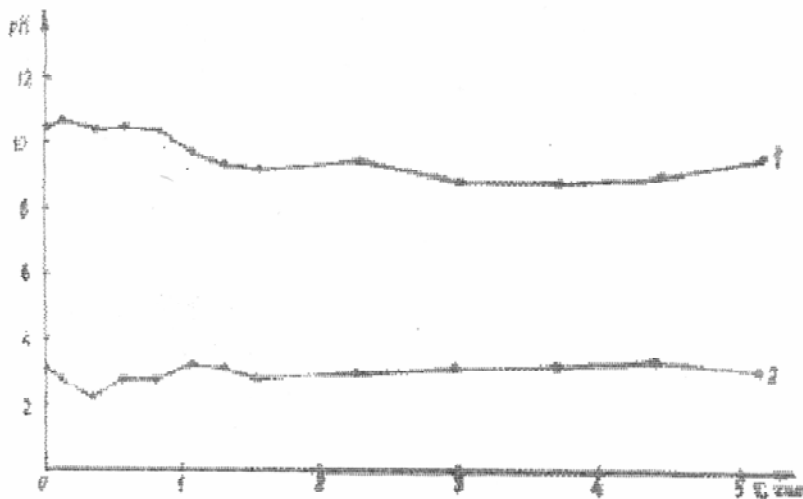


Рис.5.2. pH жидкой и твердой фазы системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Приведённый рисунок позволяет утверждать, что в твёрдой фазе системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ формирующейся в процессе гидратации $\beta - \text{C}_2\text{S}$ и C_3S в портландцементе, синтезируются протоны (ионы H^+) и процесс гидратации минералов протекает с переносом протона. Стационарная концентрация ионов водорода равна: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$. Отсюда в твёрдой фазе устанавливается следующая стационарная концентрации $[\text{H}^+] = 10^{-5,4}$ моль/дм³.

Таким образом, процесс гидратации минералов портландцемента протекает и с переносом электрона и с переносом протона. Образовавшиеся при диссоциации молекул воды ионы водорода $[\text{H}^+]$ и гидроксиды OH^- разрыхляют и диспергируют деформированные, искажённые кристаллические решётки $\beta - \text{C}_2\text{S}$ и C_3S , которые под их действием распадаются на кластеры-остатки кристаллических решёток минералов. В момент их образования кластеры обладают большой реакционной способностью, содержат на своей поверхности адсорбционные центры на атомах кремния, кислорода, кальция адсорбированных молекулах воды. Диссоциация молекул воды на этих центрах продолжается с образованием не только ионов, но и радикалов $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{OH}}$. Радикалы $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{OH}}$ делают радикальными не только адсорбционные центры, но и поверхностные атомы частиц заполнителя. Именно

поэтому радикальная нанокристаллическая структура ГСК связывает цементный камень с частицами заполнителя в прочное камневидное тело. Ионы водорода участвуют в реакции поликонденсации кремнекислородных тетраэдров.

Образуются твёрдые растворы $CSH(B)$, $C-S-H(I)$, $C-SH(II)$ и др., которые распадаются на наночастицы ГСК. Без добавок и с добавками ПАВ размер частиц ГСК достигает 80 нм, а с добавками апротонных кислот – 40 нм.

В цементном камне, полученном с добавками самих гидросиликатов кальция, также размеры частиц не более 40 нм. Размеры наночастиц обуславливаются скоростью диффузии. Процессы схватывания и твердения начинаются с поверхности частиц и переходят в объём. Это твёрдофазовые процессы, поэтому для их протекания большую роль играет диффузия. В твёрдой фазе диффузия – процесс медленный, при этом атомы перемещаются только на одно-два межатомных расстояния. Вследствие разного механизма действия добавок максимальные размеры наночастиц разные. Молекулы ПАВ имеют большие размеры и не могут проникать в тетраэдрические и октаэдрические пустоты, адсорбируются только на поверхности частиц и не мешают перемещению атомов внутри элементарных ячеек, кластеров. Ионы апротонных кислот внедряются в тетраэдрические и октаэдрические пустоты, взаимодействуют с атомами этих образований, особенно с атомами кислорода и мешают диффузии, поэтому максимальные размеры наночастиц ГСК с добавками АК в 2 раза меньше. На рис.5.3. представлено распределение наночастиц ГСК в цементном камне на шлаковом вяжущем с NaOH в качестве активатора и в цементном камне с добавкой ГСК. Работа выполнена совместно с профессором Макридиным Н.И.

Из рис. 5.3 видно, что распределение периодическое. Это значит, что структура ГСК модулированная. Модулированная структура формируется тогда, когда на очень быстрые процессы накладывается медленный процесс, в данном случае диффузия.

Такая же периодическая модулированная структура формируется в цементном камне с добавками самих гидросиликатов кальция.

С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии были получен снимок образца ГСК, синтезированных без добавок при 50°C (увеличение 68750).

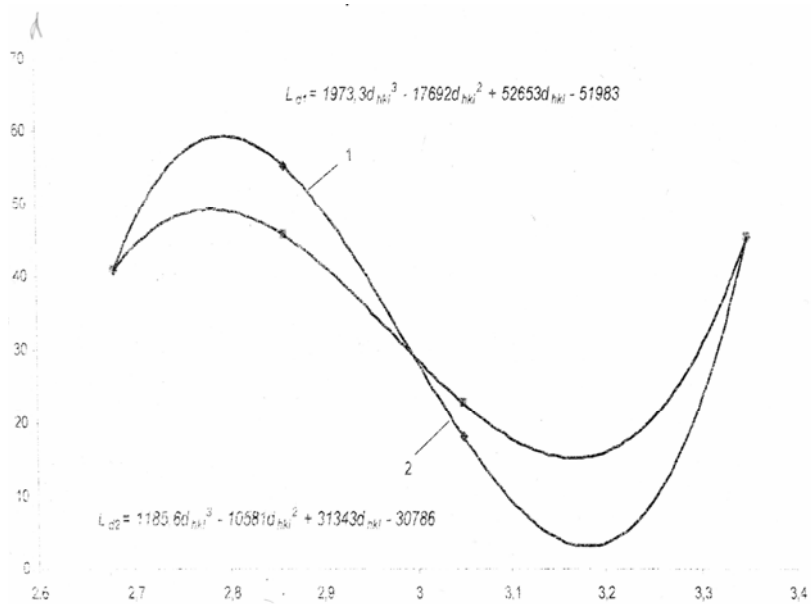


Рис. 5.3. Зависимость величины размеров наночастиц ГСК в цементном камне на шлаковом вяжущем с NaOH в качестве активатора от межплоскостных расстояний

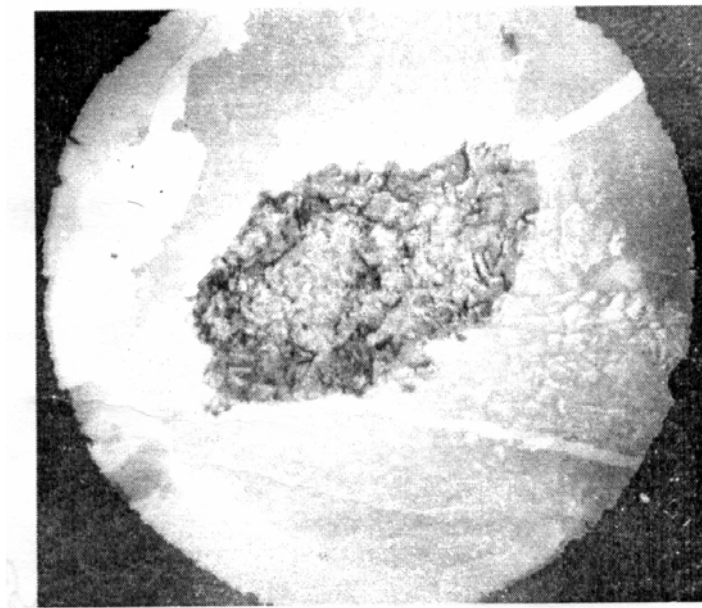


Рис.5.4. Гидросиликаты кальция, полученные без добавок при 50°C (увеличение 68750)

На электронном снимке видны наночастицы, границы раздела, дислокационная петля, нанопоры, свободные объёмы. В одном зерне содержится четыре наночастицы.

На снимке образца отчётливо видны зёрна, наночастицы, границы раздела между ними, нанопоры на стыках трёх наночастиц, свободные объёмы, дислокации. Зерно содержит три наночастицы. Снимок ГСК,

представленный на рис.5.4, показывает, что размеры наночастиц разные и распределение их неоднородное. При неоднородном распределении частиц минералов портландцемента, при неоднородном случайном распределении CaO в твёрдых растворах CSH(B), C-S-H(I), C-S-H(II) и др. выделение при их распаде только одной фазы, например, тоберморита, невозможно. Выделяется несколько фаз. Даже тобермориты, имея одинаковые параметры a и b , имеют разный параметр c . Это подтверждается и экспериментально и на практике. При схватывании и твердении в твёрдой фазе, протекают быстрые радикальные процессы и медленно протекающая диффузия не успевает за это время выровнять состав бетонной смеси. Поэтому бетон имеет периодическую модулированную структуру, состоящую из растянутых и сжатых зон. Прочность бетона зависит также и от дефектов (несовершенств) структуры.

Как показывают данные электронной микроскопии, значительное место в структуре бетона имеют место границы раздела. Это слабое звено в структуре бетона. На границах раздела сконцентрированы дефекты: вакансии и их комплексы, примесные атомы, дислокации. несовершенства структуры отрицательно сказываются на прочности бетона, однако диффузия атомов практически немыслима в бездефектных кристаллах. Дислокации играют двойную роль. Бетон – хрупкий, пористый материал, однако под нагрузкой этот материал способен к некоторой пластической деформации. Под действием механического воздействия происходит смещение атомных плоскостей и первыми начинают перемещаться дислокации, которые облегчают это смещение. Главным свойством дислокаций является их высокая подвижность. При своём движении дислокации складываются, вычитаются, образуют дислокационные петли и скапливаются по границам зёрен, взаимодействуя с другими дефектами и примесными атомами. При этом дислокации движение прекращают, как бы «замораживаются», упрочняя структуру. Однако если на границе раздела с зерном скапливается более 100 дислокаций, то в нём появляется микротрещина. Поры и свободные объёмы в структуре бетона являются стоком для невступившей в реакцию воды. Главная роль в формировании структуры бетона принадлежит воде. Вода как амфотерное химическое соединение способна под влиянием различных факторов изменять структуру молекулы, повышать химическую

активность и взаимодействовать с адсорбционными центрами минералов любой породы. При таком взаимодействии образуются–возникают два типа активных частиц: ионы водорода H^+ (протоны) и ионы OH^- ; свободные атомы водорода \dot{H} и свободные радикалы \dot{OH} . Первые частицы разрыхляют и диспергируют структуру минералов, облегчая тем самым диффузию атомов. Радикальные частицы \dot{H} и \dot{OH} превращают в радикалы поверхностные адсорбционные центры, которые легко взаимодействуют между собой и с молекулами воды, обеспечивая формирование потока радикалов \dot{H} и \dot{OH} и образование обратной связи, без которой никакого схватывания не наблюдалось бы.

Схватывание и твердение без участия промежуточных активных частиц и радикалов невозможно. В процессах схватывания и твердения вода совершает не совсем полный цикл. Попадая в бетонную смесь, вода под влиянием активных компонентов портландцемента трансформируется в активные промежуточные частицы, которые диспергируют компоненты бетонной смеси и развивают в ней цепной радикальный гетерогенный процесс, приводящий к схватыванию. Вода вошла в бетонную смесь, трансформировалась сама и трансформировала компоненты бетонной смеси, вызвав, химические и физико-химические процессы образования прочного камня бетона, и вышла из этого процесса вследствие рекомбинации активных частиц. Свободная вода распределяется следующим образом: часть воды формирует структуру гидросиликатов кальция, выполняя при этом важную функцию – выравнивания силы кислоты и основания. Другая часть воды остаётся в порах и капиллярах структуры бетона. Третья часть выходит из структуры и удаляется испарением. Свободная фазовая вода только разрушает структуру бетона. Очень трудно определить, сколько необходимо взять воды, потому что при приготовлении бетонной смеси компоненты берутся по массе, а молекулы воды взаимодействуют с поверхностью частиц. Истинную удельную поверхность определить невозможно. В ходе гидратации минералы приобретают кластерную дисперсность. Водоцементное отношение В/Ц имеет определяющее значение в технологии бетона.

Мы доказали, что гидросиликаты кальция – это нанокристаллические вещества, занимающие промежуточное положение между изолированными атомами и массивным твёрдым телом. Цементный камень –

компактированный нанокристаллический материал. Вода и протекание процесса в твёрдой фазе является причиной формирования нанокристаллической структуры бетона. Структура бетона динамическая состоит из периодически повторяющихся сжатых и растянутых зон.

Бетон, как всякое твёрдое тело, обладает двумя категориями свойств: объёмными и структурночувствительными. Объёмные свойства определяются химическим составом и типом кристаллической структуры материала, а структурночувствительные – несовершенством (дефектами) электронной и кристаллической структуры. Объёмными свойствами бетона являются плотность, теплоёмкость, упругость кристаллов. Структурночувствительными свойствами являются электро- и теплопроводность, прочность. Однако такое деление условно, так как трудно найти свойство, которое бы абсолютно не зависело от степени несовершенства или совершенства электронной и кристаллической структуры материала. Например, теплоёмкость при температурах, близких к фазовым превращениям кристалла, становится очень чувствительной к дефектам структуры, что может служить для характеристики последних. Дефекты в твёрдых телах повышают их реакционную способность.

Интенсивность твёрдофазной реакции будет тем выше, чем больше концентрация дефектов, лимитирующей диффузию. Для сознательного осуществления процессов, ведущих к получению нанокристаллических материалов с заданными физико-химическими и механическими свойствами, необходимо знать закономерности возникновения и природу дефектов в твёрдых телах, характер взаимодействия различных видов дефектов и их поведение при химическом и термическом воздействии, взаимосвязь между дефектностью твёрдых тел и их свойствами.

Таким образом, бетон – это не только самоорганизующаяся динамическая система, это компактированный нанокристаллический материал, прочность и долговечность которого зависят от концентрации и размеров наночастиц, вида и концентрации дефектов структуры.

5.2. Взаимодействие добавок ПАВ, апротонных кислот (АК), СП и ГП с кремнеземистой составляющей дисперсных строительных систем

На поверхности оксида кремния функционируют как кислотные, так и основные центры с равной вероятностью. Более активными по отношению к воде являются кислотные центры по Льюису. Так как адсорбционной активностью обладают центры двух химических типов, разной силы, оксид кремния не является специфичным адсорбентом и поверхность его обладает биографической химической неоднородностью. Любой центр адсорбции имеет сложное строение. Он состоит из функциональной группы, представляющей собой атом или группу атомов, на которых происходит адсорбция. Остальная часть адсорбционного центра составляет зону трансмолекулярного влияния, которая представляет собой совокупность других атомов кристаллической решетки гетерогенного адсорбента, связанных непосредственно или через друг друга с атомами функциональной группы и оказывающих влияние на ее адсорбционные свойства. По существующим представлениям, действие добавок, особенно электролитов, связывается с образованием промежуточных соединений растворившихся SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с добавками, которые затем распадаются, образуя ГСК. Работ, в которых рассматривается именно этот механизм влияния добавок, очень много, но мы укажем только на одну [57].

Предполагаем, что ионы апротонных кислот AlCl_3 , BeCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , FeCl_3 , CrCl_3 , CoCl_2 адсорбируются на основных и кислотных центрах частиц оксида кремния с образованием донорно-акцепторных связей разной силы.

Образуются поверхностные валентно-ненасыщенные химические соединения. Катионы апротонных кислот адсорбируются на основных центрах, вследствие чего возникают новые кислотные центры. Ионы Cl^{1-} адсорбируются на кислотных центрах и образуются новые основные центры. Адсорбированные катионы и анионы добавок АК выполняют роль заместителей и оказывают индукционное влияние на связь $\text{Si}-\text{O}$, вследствие чего поверхность SiO_2 становится более химически и энергетически неоднородной. Образование поверхностных химических соединений приводит к уменьшению кратности связи $\text{Si}-\text{O}$, к ее расслаблению и разрыву, в результате чего эффективные заряды на атомах кремния и кислорода возрастают. Возрастает и сила этих

кислотных и основных центров. Вводя добавки апротонных кислот, мы не только повышаем энергетическую неоднородность поверхности, но и легируем структуру SiO_2 и формирующихся в ней фаз. Катионы и анионы добавок поляризуют связи Si-O и разрывают их. Увеличивается концентрация свободных валентностей и дислокаций. С добавками апротонных кислот концентрация кислотных центров увеличивается, поэтому реакция диссоциации молекул воды на кислотных центрах на радикалы становится более интенсивной. Внедрившиеся в тетраэдрические пустоты катионы и анионы добавок деформируют тетраэдры SiO_4 , что приводит к возникновению микронапряжений. С добавками АК энергетически неоднородной и напряженно-деформированной становится вся структура. В структуре насыщенной дислокациями формируются более мелкие блоки мозаики, под разными углами ориентированные по отношению друг к другу. Такая структура обладает большей прочностью. При приложении внешнего напряжения сдвиг атомных плоскостей на дислокациях не происходит на большие расстояния. Этому мешают разориентация блоков, а так же замораживание дислокаций на примесных атомах добавок, которые концентрируются по границам зерен. Прочность структуры становится больше. Наши исследования показали, что размеры блоков мозаики в присутствии добавок АК меньше, чем в присутствии ПАВ, вследствие чего с добавками АК концентрация активных радикальных центров на поверхности блоков больше и химическое взаимодействие между ними многоцентровое. При схватывании образуется более плотная структура, с порами маленького диаметра. Если бы технологически можно было добиться образования структуры с порами, имеющими размеры несколько нанометров, то такая структура обладала бы высокой морозостойкостью. Этого можно добиться более тщательным измельчением и перемешиванием компонентов. Чем меньше размер частиц, тем в большей степени участвует в реакции весь объем частицы. Как показывают опыты в производственных условиях, для частиц размеры которых меньше 0,5 мкм, определяющим является не характер механического контакта, а их индивидуальные химические и физические свойства, которые очень сильно зависят от типа пористости, содержания примесей, дефектности. В ходе реакции непрерывно изменяются реакционная способность, размер, форма, величина и характер пор, накапливаются твердые продукты реакции. Кроме энергетической неоднородности, поверхность частиц SiO_2 обладает

геометрической неоднородностью. На поверхности частиц присутствуют выступы и впадины. Адсорбция катионов Ca^{2+} на основных центрах такой поверхности также приводит к образованию неоднородного твердого раствора. Катионы и анионы апротонных кислот при адсорбции не сглаживают поверхность частиц SiO_2 . Они могут адсорбироваться и на выступах и во впадинах, вследствие того, что размеры их соизмеримы с размерами впадин. Малые размеры блоков увеличивают удельную поверхность частиц твердой фазы, что приводит к увеличению интенсивности взаимодействия молекул воды с кислотными и основными центрами и диссоциации их на активные частицы. На основных центрах адсорбируются и катионы Ca^{2+} , поэтому интенсивность реакции диссоциации воды на этих центрах меньше, чем на кислотных. С добавками апротонных кислот поверхность частиц слабокислая. С АК диссоциация молекул H_2O на активные частицы протекает более интенсивно на кислотных центрах, чем с ПАВ и СП, поэтому с ними ускоряется процесс схватывания.

Действие добавок АК зависит от радиуса катиона и от степени экранирования внешних электронов от ядра, независимо от того, к какому семейству периодической системы относятся катионы данного металла. Наши исследования показали, что квазистационарная концентрация CaO в жидкой фазе системы находится в периодической зависимости от радиусов катионов добавок АК. От размеров радиусов катионов зависит, в каком состоянии находится добавка АК в структуре, в растворенном состоянии в виде ионов или в виде микрохимического соединения. В этом смысле выделяется действие добавки BeCl_2 . Малый катион Be^{2+} , имеющий размер, равный 0,113 нм, представляет собой практически не экранированное ядро, поэтому обладает большой реакционной способностью. Внедрившись в тетраэдр, катионы Be^{2+} образуют с атомами кислорода и кремния ортосиликаты бериллия Be_2SiO_4 , ($\Delta G_{298}^0 = -20415$ кДж/моль). Бериллий находится в ортосиликате в виде тетраэдра $[\text{BeO}_4]^{6-}$. В этом тетраэдре межатомное расстояние $\text{Be}-\text{O}$ равно 0,15-0,5-0,165 нм, в то время как межатомное расстояние $\text{Si}-\text{O}$ в тетраэдре $[\text{SiO}_4]^{4-}$ равно 0,27 нм. Отсюда $[\text{BeO}_4]^{6-}$ более прочная постройка, не способная конденсироваться в более сложные комплексы. Катион Be^{2+} может заменять атом Si в кремнийкислородных мотивах. Be_2SiO_4 находится в структуре в виде микровключений и легирует структуру твердых растворов. Структура

упрочняется, поэтому в присутствии BeCl_2 плотность дислокаций меньше, а размеры блоков мозаики больше. С BeCl_2 скорость затухания колебаний концентрации CaO и процесса схватывания меньше. Однако прочность конечной структуры твердения должна быть больше, так как микровключения ортосиликата бериллия будут гасить сдвиговые перемещения дислокаций при приложении нагрузки.

С добавкой CaCl_2 стационарная концентрация CaO мало зависит от температуры. Крупные катионы Ca^{2+} внедряются в тетраэдрические пустоты SiO_2 . Находясь на близком расстоянии от атомов кислорода, катионы Ca^{2+} образуют октаэдры $[\text{CaO}_6]^{10-}$, которые в большей степени связывают кремнекислородные тетраэдры в ГСК. Появляется связь $-\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-$, которая делает связь $\text{Si}-\text{O}$ более полярной, что приводит к увеличению эффективных зарядов на атомах кремния и кислорода и к большему взаимодействию между ними. Реакция диссоциации молекул H_2O протекает на таких центрах более интенсивно. Состояние неустойчивости системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ наступает быстрее и скорость схватывания больше. С добавкой CaCl_2 уже в первые доли секунды в структуре SiO_2 появляются микровключения ГСК, которые делают и структуру и поверхность более неоднородными. Вследствие удаленности внешних электронов от ядра крупные катионы Ba^{2+} не способны образовывать в матрице SiO_2 подобные соединения, поэтому BaCl_2 в структуре SiO_2 и ГСК находится в виде ионов, преимущественно по границам зерен.

Такое же действие, как BeCl_2 и CaCl_2 оказывают MgCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 . Сравнительную эффективность действия добавок АК, катионы которых принадлежат ко второй группе периодической системы, оценивали структурно-энергетическим коэффициентом K (по Верещагину):

$$K = \frac{\Delta F_D / \Delta F_{\text{SiO}_2}}{|\Delta r| / r_{\text{Si}}}, \text{ где } \Delta F_D, \Delta F_{\text{SiO}_2} - \text{приведенные значения свободной}$$

энергии образования добавки и оксида кремния: $\Delta F = \Delta G_{298}^0 / m \cdot z \cdot r$; где: $|\Delta r|$ – разность кристаллохимических радиусов катионов добавки и кремния; r – радиус катиона добавки; m – число атомов металла в формуле; z – заряд катиона добавки и кремния; r – радиус катиона кремния. Данные расчета представлены в табл. 5.1.

Т а б л и ц а 5.1

Структурно-энергетические коэффициенты
эффективности действия K АК

Добавка	K
BeCl_2	0,364
MgCl_2	0,19
CaCl_2	0,13
BaCl_2	0,125

С увеличением коэффициента активность добавки возрастает. Для воды такой коэффициент равен 2,64. Это доказывает, что самой активной добавкой к SiO_2 является вода.

Действие добавок АК, у которых катионы имеют средний радиус, мало зависит от температуры. Квазистационарная концентрация CaO в жидкой фазе меньше с этими добавками, и при повышении температуры увеличивается незначительно. Действие добавок АК с малыми и большими катионами зависит от температуры, но эта зависимость имеет колебательный характер.

Микровключения и микрохимические соединения добавок АК в структуре SiO_2 вызывают деформирование ее как целого, которое является самосогласованным в том смысле, что не возникает нарушений сплошности.

При приложении внешнего напряжения микровключения АК мешают сдвиговым перемещениям дислокаций и прочность структуры увеличивается. Чем больше интерференция сдвиговых перемещений, тем больше прочность. Чем меньше гранулометрическая неоднородность структуры, тем больше вероятность превращения сдвиговых перемещений дислокаций в простые диффузионные перемещения атомов, особенно по границам зерен и блоков. Такое простое диффузионное течение атомов является причиной ползучести бетонов.

Так как основные центры поверхности частично заняты катионами апротонных кислот и возрастает неоднородность поверхности SiO_2 , поэтому адсорбция катионов кальция с большинством АК приводит к образованию неоднородного твердого раствора. При распаде такого раствора образуются три и более плохо сформировавшихся фаз.

Особенно это наблюдается с такими кислотами Льюиса, как $AlCl_3$, $BeCl_2$, $CaCl_2$. Интенсивность реакции разложения воды зависит не только от концентрации кислотных центров, но и от их силы. С перечисленными добавками сила кислотных центров настолько возрастает, что скорость реакции (2) начинает намного превосходить скорость реакции (3) (см. выше).

Неравенство скоростей этих реакций является одной из причин плохой кристаллизации гидросиликатов кальция. Плохую кристаллизацию нельзя объяснить только замедленным характером диффузии, так как повышение температуры до $75^\circ C$ не улучшает кристаллизацию. Деформационные напряжения, возникающие под действием добавок АК, затрудняют распад твердых растворов, вследствие чего кристаллизация ГСК не завершается. Образующиеся ионы водорода свободно перемещаются в структуре SiO_2 и разрыхляют ее. Многочисленные технологические данные показывают, что электролиты используются для ускорения процессов схватывания и твердения, для повышения прочности, плотности, водонепроницаемости и морозостойкости бетона.

Поверхностно-активные вещества прогресс, ТДСН, ОС-2, ДС-РАС, АНП-2, выравниватель, сульфанол, катапин и СП адсорбируются преимущественно на кислотных центрах поверхности оксида кремния. Образуются поверхностные соединения с донорно-акцепторными связями между основными группами молекул ПАВ и СП: $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-NH_2^-$, N, O, бензольными ядрами и атомами кремния Si. Поверхность становится преимущественно основной, так как кислотные центры оказываются частично занятыми. С добавками ПАВ и СП энергетическая неоднородность поверхности SiO_2 меньше. Однако крупные молекулы большинства ПАВ и СП, имеющие по длине цепи несколько активных функциональных групп, атомов и бензольных ядер, адсорбируются сразу на нескольких атомах кремния. Происходит многоцентровая адсорбция. На основных центрах идут два конкурирующих процесса: адсорбция молекул воды и катионов кальция. Но преобладает процесс сорбции катионов кальция, поэтому с ПАВ интенсивность реакции диссоциации молекул воды на свободные атомы H^\bullet и свободные радикалы OH^\bullet на кислотных центрах снижается.

Из добавок ПАВ самое сильное воздействие оказывают ДС-РАС, сульфанол, катапин, "выравниватель А". Это можно объяснить тем, что в состав молекул этих веществ входят не только электронодонорные

группы, но и бензольные кольца с делокализованными π -электронами, которые способны образовывать π -комплексы с акцепторами электронов, то есть с кислотными центрами, а также водородные связи.

Наши исследования показали, что адсорбция молекул большинства ПАВ носит колебательный характер. В жидкой фазе системы наблюдаются колебания концентраций добавок ПАВ. Это объясняется образованием поверхностных нестойких химических соединений, так как, молекулы воды и катионы кальция, вытесняют крупные молекулы ПАВ с поверхности, а также способностью молекул некоторых ПАВ, например алкамон ОС-2 адсорбироваться как на кислотных так и на основных центрах поверхности SiO_2 . Молекулы ПАВ и СП оказывают влияние преимущественно на поверхность частиц SiO_2 . Крупные молекулы этих добавок не позволяют им проникнуть в тетраэдрические пустоты. Поэтому с добавками ПАВ плотность дислокаций меньше, размеры блоков мозаики больше и удельная поверхность выделяющихся фаз меньше. С добавками ПАВ и СП реакция взаимодействия молекул воды с SiO_2 протекает менее интенсивно, поэтому эти добавки замедляют процесс схватывания и твердения, несмотря на сильное диспергирующее действие. Образуются менее напряженно-деформированные структуры, поэтому прочность конечных структур твердения меньше. Добавки ПАВ и СП не легируют структуры вяжущих, не упрочняют их, смачивая их, они улучшают только реологические свойства поверхности частиц вяжущих.

С добавками, представляющими отходы молочной промышленности, таких как сыворотка, образуются плохо закристаллизованные гидросиликаты кальция. Действие их сходно с действием апротонных кислот.

Изложенное позволяет сделать вывод, что действие апротонных кислот сильнее, чем ПАВ и СП. Апротонные кислоты не только диспергируют частицы, но и усиливают кислотные и основные центры, повышают дефектность структуры, легируя ее. Увеличивается концентрация примесных атомов, которые способствуют лучшей подвижности атомов кремния и кальция. Работа кислотных центров поверхности SiO_2 более производительна.

С добавками основаниями, какими являются большинство ПАВ и СП процессы кристаллизации в системе протекают более замедленно. Молекулы ПАВ, а особенно СП обладают большой диспергирующей

способностью. Способствуя разрыву связи Si–O и увеличивая концентрацию свободных валентностей, они в то же время мешают взаимодействию радикальных кислотных центров одних частиц вяжущего с радикальными основными центрами других частиц.

Практика показывает, что ПАВ и СП, введенные в бетонные смеси, замедляют сроки схватывания, но улучшают пластические свойства бетонных смесей. Такие добавки как катапин и амины являются хорошими замедлителями коррозии стальной арматуры. Таким образом, действие добавок ПАВ и СП сводится к уменьшению геометрической и гранулометрической неоднородности поверхности и структуры, к повышению ее специфичности. Действующим началом в молекулах ПАВ и СП являются не маленькие функциональные группы, а крупные анионы и катионы. Обладая большой диспергирующей способностью, молекулы ПАВ и СП в то же время обладают сильной экранирующей способностью и замедляют все процессы.

Попав в структуру вяжущего после схватывания молекулы ПАВ, СП и ГП, абсорбируясь на волокнах, иглах, пластинках сверхструктуры понижают прочность структуры вяжущего.

5.3. Взаимодействие оксида кремния с водой в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, формируемой в бетонной смеси

Любое химическое взаимодействие твердого тела начинается с его поверхности. Поверхность любого твердого тела представляет собой переходный поверхностный слой определенной, хотя и малой толщины. При взаимодействии с реагентом претерпевает изменения, прежде всего этот слой. При этом образуются поверхностные комплексы различной химической природы: ковалентные, ионно-ковалентные, металлические, которые являются нестехиометрическими соединениями.

Поверхностные химические соединения возникают только при хемосорбции. Возникающие при этом хемосорбционные связи очень многообразны. Эти химические соединения не могут быть выделены в виде индивидуальных веществ. Но благодаря наличию химической связи они обладают химическими свойствами, характерными для обычных объемных химических соединений. В некоторых работах их

рассматривают и схематически изображают в виде поверхностных радикалов.

Образование поверхностных химических соединений может происходить без существенной деформации поверхности адсорбента и адсорбирующихся молекул, с частичной деформацией молекул и поверхности и с разрушением адсорбирующихся молекул. Если химическая связь адсорбированного атома с поверхностью твердого тела прочнее, чем химическая связь поверхностного атома с объемом его, то образовавшееся поверхностное соединение десорбируется, захватывая поверхностные атомы. При этом поверхностный слой разрушается, деформируется. Если химическое сродство адсорбированного атома или молекулы, или иона не компенсируется на поверхности, то возможна нормальная диффузия их в объем твердого тела. Этому способствуют дефекты структуры SiO_2 , которые втягивают их в объем. Нормальная диффузия приводит к дальнейшему химическому взаимодействию. Если химическая связь адсорбированного атома или молекулы с поверхностью твердого тела меньше по силе химической связи поверхностного атома с объемом твердого тела, то происходит десорбция адсорбированного атома или молекулы как без существенной деформации, так с полным распадом адсорбированной молекулы. Такой распад приводит к образованию активных частиц, которые могут взаимодействовать дальше с поверхностью твердого тела. Вода - амфотерное соединение, обладающее и кислотными и основными свойствами. Поэтому из всех компонентов жидкой фазы системы адсорбироваться на кислотных и основных центрах поверхности геля SiO_2 будут в первую очередь маленькие молекулы воды (радиус молекулы равен 0,138 нм). В работе [58] показано, что начальная теплота адсорбции воды на геле поликремниевой кислоты равна 71-92 КДж/моль. Это говорит об образовании довольно прочной донорно-акцепторной связи молекул воды с поверхностью. Так как на поверхности частиц геля SiO_2 имеются кислотные и основные центры разной силы, то образующиеся поверхностные соединения будут обладать самым разным характером химической связи. Поверхность частиц SiO_2 гидратирована. Средний равновесный угол в связях $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в аморфных стеклообразных модификациях SiO_2 составляет $143 \pm 17^\circ$. Поскольку d-орбитали атомов кремния расположены низко, $d_\pi-p_\pi$ - взаимодействия дают существенный вклад в энергию связи $\text{Si}-\text{O}$. За счет роста сил отталкивания уменьшается угол между гидратиро-

ванными тетраэдрами и возникает деформация тетраэдров SiO_4^- . Атомы кремния в деформированных тетраэдрах обладают избыточными эффективными зарядами $q_{\text{эфф}}$. Ввиду значительной ионной связи Si–O гидратация поверхностных тетраэдров и их деформация приведет к изменению $q_{\text{эфф}}$ центральных атомов кремния, они будут координационно ненасыщенными. В случае реальной поверхности SiO_2 наибольшие флуктуации $q_{\text{эфф}}$ наблюдаются там, где имеет место сочленение резко различающихся по размерам тетраэдров. Молекула воды, вступившая в донорно-акцепторную связь, деформируется. При этом возникает комплекс $\text{H}_2\text{O}^{+p}\text{Si}^{-p}$. Введение в структуру SiO_2 атомов с валентностью меньше валентности атомов кремния приводит к появлению дырок. При локализации дырки вблизи комплекса $\text{H}_2\text{O}^{+p}\text{Si}^{-p}$ увеличивается степень затягивания неподеленной пары электронов на d -орбитали атома кремния. Это приводит к дополнительной протонизации молекул воды и в пределе к их распаду.

На поверхности геля SiO_2 найдутся кислотные центры со значительными эффективными зарядами $q_{\text{эфф}}$, и тогда образующиеся поверхностные соединения будут обладать довольно прочной химической связью, но которая будет меньше химической связи поверхностных атомов с объемом структуры SiO_2 . Такие поверхностные химические комплексы оказываются относительно непрочными и диссоциируют на ионы водорода и гидроксиды, на свободные атомы H^\bullet и свободные радикалы OH^\bullet . Если эффективный заряд на основных центрах, атомах кислорода, незначителен, то адсорбция молекул воды на этих центрах приведет к протонизации молекул воды, к повышению кислотности по Бренстеду в зависимости от того, каков эффективный заряд на атоме кремния. Свободных атомов H^\bullet и свободных радикалов OH^\bullet образуется меньше, чем ионов водорода и ионов гидроксидов. Но они являются очень активными. Диссоциация молекул воды на свободные атомы H^\bullet и свободные радикалы OH^\bullet требует затраты энергии 484,88 кДж/моль. Это на 25 кДж больше среднего значения энергии связи O–H в воде и мы получаем выигрыш энергии 25 кДж/моль. Доказательством существования радикалов в системе являются спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) тоберморита 1,4 нм и гидрата трехкальциевого силиката $\text{Ca}_3\text{Si}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ полученных автором работы [52]. В спектрах

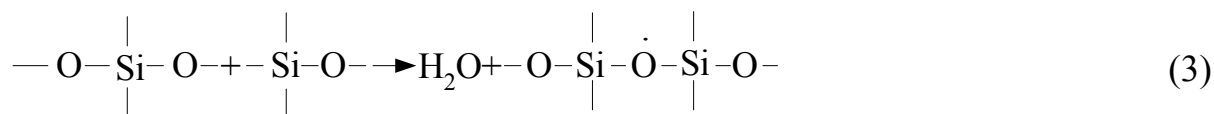
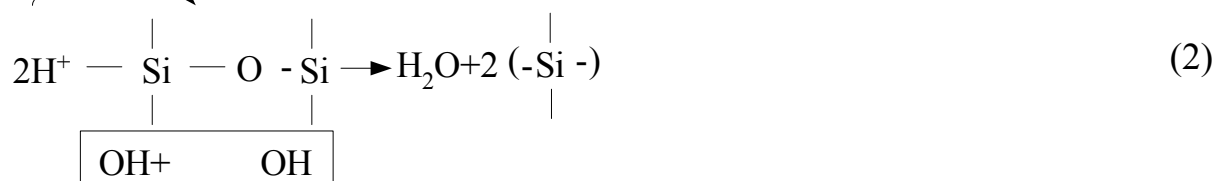
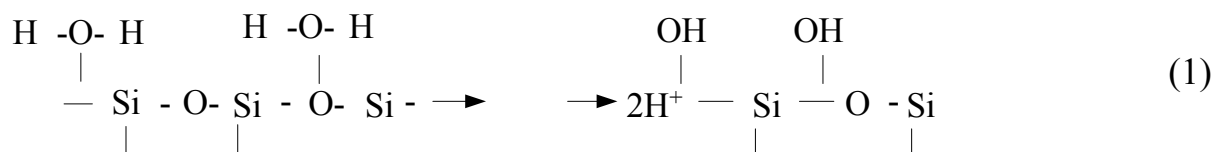
ЯМР этих гидросиликатов кальция имеются сильные полосы излучения. Как показано в работе [52], ядерная поляризация служит однозначным доказательством существования радикальных стадий при протекании химической реакции. Интенсивная полоса излучения доказывает, что в процессе образования гидросиликатов кальция образуются отрицательно поляризованные протоны, а в системе имеется сверхтонкое или контактное магнитное взаимодействие протонов с электронными спинами, принадлежащими свободным радикалам. На кислотных центрах поверхности частиц SiO_2 образуются радикальные пары $\dot{\text{N}}\dot{\text{O}}\dot{\text{H}}$. Если суммарный спин этой радикальной пары будет равен нулю, то спины каждого из радикалов будут ориентированы противоположно и будут вычитываться, компенсируя друг друга. Состояние с нулевым спином называется синглетным. Молекулы воды, рожденные из синглетной пары, будут иметь избыток спинов, ориентированных по полю, то есть иметь положительную поляризацию протонов. Это соответствует избыточной населенности нижнего зеемановского уровня и поглощению в спектрах ЯМР. Поглощение наблюдается и в спектрах ЯМР гидросиликатов кальция. Если спины в радикальной паре $\dot{\text{N}}\dot{\text{O}}\dot{\text{H}}$ будут ориентированы одинаково, то они будут складываться и суммарный спин окажется равным единице. Такое состояние называется триплетным. Из триплетной радикальной пары триплетная молекула не образуется, так как молекулы со спином, равным единице, неустойчивы и не существуют. Для их образования требуется громадная энергия, которую не может обеспечить рекомбинация радикалов, поэтому триплетное состояние недостижимо. Образующая триплетная пара $\dot{\text{N}}\dot{\text{O}}\dot{\text{H}}$ либо диссоциирует и радикалы разойдутся навсегда, либо в радикальной паре произойдет изменение электронного спина от единицы до нуля, то есть она перейдет в синглетное устойчивое состояние. В таком состоянии радикальная пара беспрепятственно рекомбинирует и образует молекулу H_2O . Когда поляризация протонов происходит при триплет-синглетном превращении, то образующаяся система ориентированных против поля ядерных спинов обладает избыточной энергией. В процессе спин-решоточной релаксации избыток ядерных спинов переходит с верхнего зеемановского уровня на нижний. Благодаря контактному магнитному взаимодействию спин электронов передается ядрам и ядра выстраиваются против поля. Радикалы $\dot{\text{N}}$ и

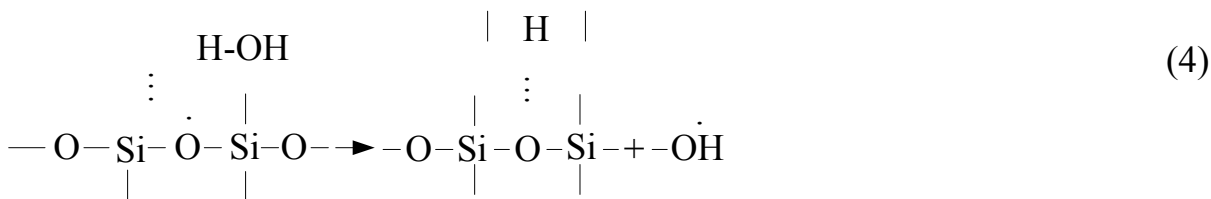
ОН[•] в уже синглетном состоянии рекомбинируют, образуя молекулу воды, но эта молекула содержит избыток ядерных спинов на верхнем зеемановском уровне. Поэтому в спектре ЯМР наблюдается линия излучения. При взаимодействии молекул воды с кислотными центрами поверхности частиц SiO₂ со значительными эффективными зарядами происходит химическая поляризация ядер, но закон сохранения спина не выполняется.

Можно утверждать, что, если молекулы воды образуют поверхностное химическое соединение с кислотным центром, атомом Si^{q+} с большим эффективным зарядом, то диссоциация его происходит на свободный атом Н[•] и свободный радикал ОН[•].

На кислотных центрах с меньшим эффективным зарядом диссоциация молекул воды идет на ионы водорода Н⁺ и ионы гидроксила ОН¹⁻. Если же молекулы воды образуют поверхностное химическое соединение с основными центрами О²⁻ и О¹⁻, то при диссоциации ее могут образоваться как два гидроксила ОН¹⁻, так и два свободных радикала ОН[•].

Возникшие свободные атомы Н[•] и свободные радикалы ОН[•] тут же вступают в реакции рекомбинации. Взаимодействие активных частиц с поверхностью SiO₂ – кодированное. Сродство протона к молекуле воды составляет 761,5 кДж/моль, а сродство к электрону 1309,5 кДж/моль. Поэтому ионы и свободные атомы водорода будут адсорбироваться только на основных центрах поверхности оксида кремния. При этом возможны следующие случаи:

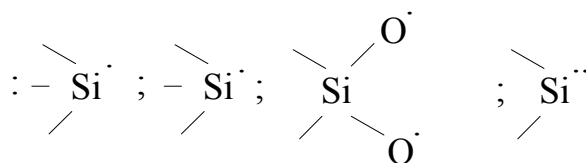




где $\overset{\cdot}{\text{Si}}$ – короткоживущий центр на атоме кремния; ---O^{\cdot} – короткоживущий центр на атоме кислорода.

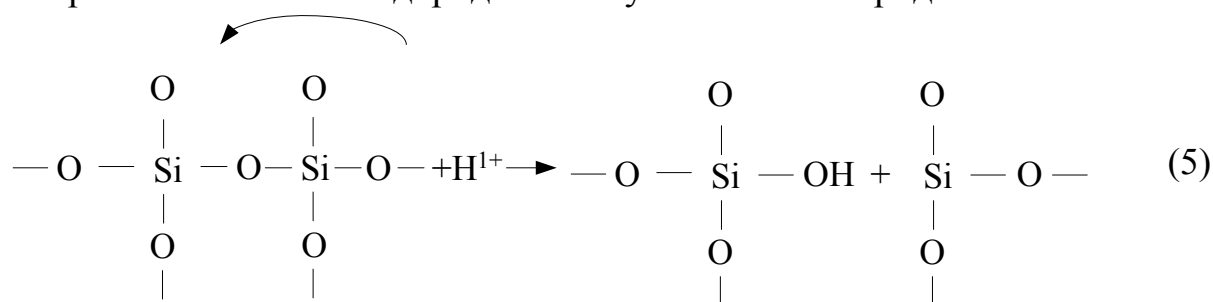
Реакции рекомбинации свободных атомов H^{\cdot} и свободных радикалов OH^{\cdot} приводят к возникновению короткоживущих центров на атомах кремния и кислорода. Эти радикальные центры вступают в дальнейшее взаимодействие с молекулами воды и образование свободных атомов и радикалов идет дальше. Развивается цепной гетерогенный процесс, складывающейся из трех стадий: зарождения цепи, развитие цепи и обрыва цепи. На цепной характер реакции полимеризации и других реакций гетерогенного катализа указывали академик Семенов, Воеводский, и Кондратьев [30,32]. Образуют, на поверхности частиц SiO_2 короткоживущие радикальные центры на атомах Si и O превращают силикатную составляющую SiO_2 в гигантский радикал, который выступает как единое целое.

Свободные атомы H^{\cdot} и свободные радикалы OH^{\cdot} переходят в объем SiO_2 и вызывают в нем реакцию цепь. Если частица SiO_2 , имеющая на своей поверхности катион- и анион-радикалы кремния и кислорода встречается с другой частицей и между ними расстояние равно межатомному, то между этими центрами легко образуется химическая связь и происходит химическое взаимодействие между частицами SiO_2 , подобное взаимодействию между ионами или молекулами. Частицы срастаются в единое целое, образуя гигантскую открытую химически активную кристаллическую систему. Схватывание – это обрыв «радикальных цепей», представляющих собой осколки структуры SiO_2 , статистические коллективы атомов, насыщенных дефектами и радикальными центрами. При кремнеземистой составляющей α -кварца или кварцевого песка на поверхности частиц возникают свободные радикалы следующих видов:

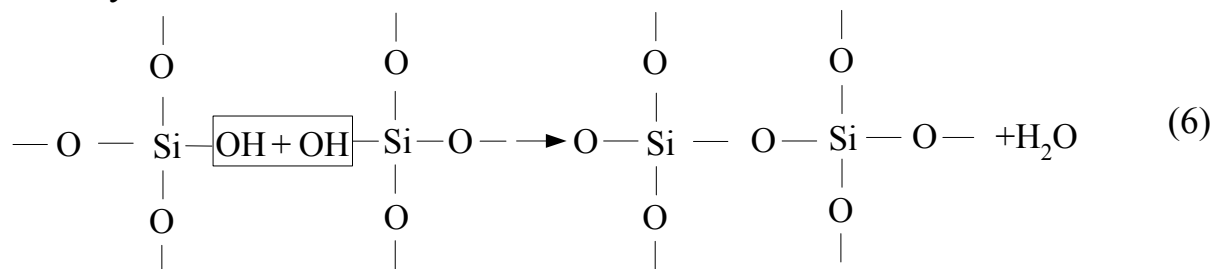


Эти радикалы были обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Молекулы воды взаимодействуют с этими радикалами с образованием H^\bullet и OH^\bullet , чем и объясняется ускорение процесса схватывания при увеличении степени дисперсности кремнеземистой составляющей.

Если радикалы H^\bullet и OH^\bullet вызывают схватывание в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, то ионы H^{1+} и OH^{1-} выполняют другую функцию: они увеличивают подвижность атомов кремния и кислорода в структуре. Атомы кислорода, общие для двух тетраэдров, находятся под особым напряжением. Ионы водорода H атакуют этот кислород по схеме:

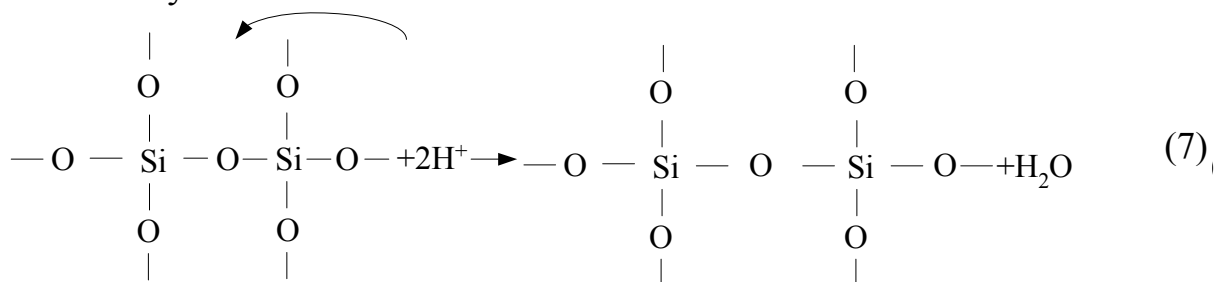


В результате образуется тетраэдр SiO_3OH , а другой тетраэдр оказывается неполным и содержит вакансию по кислороду (O). К тому же происходит разрыв связей между тетраэдрами. Атом кремния тетраэдра, имеющего вакансию по кислороду, будет стремиться изменить свое положение для образования более устойчивой конфигурации. Внедрившиеся катионы кальция в структуру SiO_2 также вызовут перемещение атомов кремния в новое положение. Если рядом окажется группа OH^{1-} , то сильное положительное поле атома кремния неполного тетраэдра, содержащего вакансию по кислороду, будет притягивать эту группу, в результате чего произойдет образование нового тетраэдра SiO_3OH . Гидроксилы двух близко расположенных отдельных таких тетраэдров взаимодействуют друг с другом с образованием пары тетраэдров, связанных общим кислородом, и молекулы воды.



Происходит связывание тетраэдров и рекомбинация воды.

Рекомбинация молекул воды может происходить и по такому механизму:



Таким образом, ионы водорода вызывают разрыв связей между тетраэдрами и появление вакансий в структуре по кислороду. Ионы водорода как бы разрыхляют структуру, способствуя лучшей подвижности атомов кремния, кальция, кислорода. Вода – универсальный катализатор в природе, поэтому взаимодействие геля SiO_2 с водой – это взаимодействие двух бифункциональных катализаторов. Катализатор SiO_2 разлагает воду на активные частицы, которые катализируют процессы структурообразования в SiO_2 . Образуется обратная связь. После процесса схватывания молекулы H_2O оказываются заключенными в пустоты образовавшейся структуры. Под действием положительных полей катионов происходит упорядочение молекул воды.

Образовавшиеся радикальные активные центры вступают в дальнейшее химическое взаимодействие с молекулами воды без энергии активации. Происходит периодическая генерация свободных атомов H^\bullet и свободных радикалов OH^\bullet . Приведенные выше значения энергии активации реакции гидратации очень низки. С такими низкими энергиями активации протекают реакции только по радикальному механизму [30,32]. Наши экспериментальные данные показали низкую энергию активации процесса растворения оксида кремния и процесса сорбции катионов кальция. Расчет показал, что процесс растворения оксида кремния в аморфной форме в сильно щелочной среде требует для своего протекания энергии активации, величина которой зависит от химической природы апротонной кислоты. Только с добавкой FeCl_3 растворение SiO_2 процесс экзотермический. Энергия активации зависит от радиуса и его заряда. Так, с CaCl_2 (250 мг/дм²) $E_a = +5,52$ кДж/моль; MgCl_2 (250 мг/дм²) $E_a = +13,83$ кДж/моль; BaCl_2 (250 мг/дм²) $E_a = +17,82$ кДж/моль; а FeCl_3 (250 мг/дм²) $E_a = -18,66$ кДж/моль.

Растворение гидроксида кальция со всеми добавками АК процесс экзотермический. С BeCl_2 (250 мг/дм²) $E_a = -3,35$ кДж/моль; BaCl_2 (250 мг/дм²) $E_a = -3,19$ кДж/моль; CaCl_2 (250 мг/дм²) $E_a = -3,19$ кДж/моль, FeCl_3 (250 мг/дм²) $E_a = -6,49$ кДж/моль, AlCl_3 (250 мг/дм²) $E_a = -2,70$ кДж/моль, MgCl_2 (250 мг/дм) $E_a = -7,22$ кДж/моль. С добавками ПАВ растворение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ также процесс экзотермический. Так, с «прогресс» (250 мг/дм²) $-E_a = -2,23$ кДж/моль, сульфанол (250 мг/дм²) $-E_a = -0,73$ кДж/моль, алкамон ОС -2 (50 мг/дм²) $-E_a = -8,92$ кДж/моль, алкамон ОС-2 (250 мг/дм²) $-E_a = -1,02$ кДж/моль, с АНП-2 (250 мг/дм) $-E_a = -2,86$ кДж/моль.

После срастания частиц SiO_2 поверхность уменьшается и интенсивность реакции образования H^\bullet и OH^\bullet также уменьшается.

Образующиеся в системе свободные атомы H^\bullet и свободные радикалы OH^\bullet являются переходным активным состоянием, через которое происходит образование гидросиликатов кальция. Эти активные частицы обеспечивают непрерывность химического взаимодействия в системе. Образование радикальных катионов кремния представляет собой реакцию дегидратации, которая сопровождается удалением атомов кислорода из кремнекислородного каркаса SiO_2 . Это приводит к разрыву связи Si-O (самопроизвольное диспергирование) и к более глубокой перестройке структуры SiO_2 . Образование радикальных анионов кислорода представляет собой также реакцию дегидратации, которая не приводит к удалению атомов кислорода из кремнекислородного каркаса.

Таким образом, при взаимодействии геля SiO_2 с водой идут несколько конкурирующих процессов: растворение SiO_2 , образование химически активных частиц: ионов водорода H^+ , ионов гидроксила OH^- , свободных атомов H^\bullet , свободных радикалов OH^\bullet , взаимодействие этих активных частиц с SiO_2 , приводящее к реакциям дегидратации. Эти радикальные, цепные процессы приводят к сильной активизации частиц геля SiO_2 . Они протекают на одних и тех же адсорбционных центрах SiO_2 и с разными константами скоростей. В ходе синтеза изменяется связь Si-O и эффективные заряды на атомах Si и O, поэтому константы скоростей стадий изменяются, вследствие чего эти процессы не протекают с постоянными скоростями, они колебательные. Взаимодей-

ствие активных центров поверхности частиц SiO_2 – это кодированное взаимодействие с потоком молекул воды. Код можно изменять с помощью индукционного влияния заместителей – молекул и ионов добавок АК, ПАВ и СП, которые изменяя эффективный заряд $q_{\text{эфф}}$ на атомах кремния и кислорода, изменяют константы скоростей стадий и соотношение между ними, то есть изменяют химический код.

5.4. Взаимодействие оксида кремния с катионами кальция

Катионы кальция являются стабильными валентнонасыщенными частицами. Чтобы катион кальция смог образовать кислородный октаэдр, он должен вступить в обменное химическое взаимодействие, для чего требуется определенная энергия активации. В системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ этот процесс облегчен. Катионы кальция адсорбируются на анион-радикалах, атомов кислорода. Образуется поверхностное химическое соединение, которое является неустойчивым, так как катионы кальция не могут компенсировать свое химическое сродство.

Адсорбция катионов кальция происходит на связанных атомах кислорода, вследствие чего образующееся поверхностное соединение разрушается, а катион кальция диффундирует в объем геля SiO_2 , так как он не может вырваться из поля поверхностных сил оксида SiO_2 . Наше предположение подтверждает работа [59], в которой показано, что адсорбция молекулярного кислорода O_2 на катион-радикалах кварца, возникающих при помоле, происходит без энергии активации. Характер сорбции катионов кальция на основных центрах частиц поверхности в ходе синтеза изменяется и носит нелинейный характер, так как изменяется энергетическое состояние поверхности оксида кремния, поэтому быстрая адсорбция сменяется активированной десорбцией и медленной активированной адсорбцией. Вследствие энергетически и химически неоднородной поверхности SiO_2 адсорбция катионов кальция сопровождается обратным процессом – десорбцией.

Кривые кинетики сорбции, представленные в настоящей работе, отражают суммарный процесс сорбции, протекающий на разных участках неоднородной поверхности частиц SiO_2 с разной скоростью. Периодическая генерация основных центров на разных участках поверхности протекает так же с разной скоростью. Чем больше степень неоднородности поверхности, тем ярче выражен периодический характер процессов сорбции и десорбции катионов Ca^{2+} . Происходит интерференция процессов сорбции и десорбции протекающих на разных

участках поверхности частиц SiO_2 . Если периоды колебаний на разных участках одинаковы, то при сложении волн происходит их усиление, а на кривой сорбции появляется максимум. Если периоды колебания разные, то при сложении волны гасят друг друга, а на кривой сорбции появляется минимум. Поэтому колебания процесса сорбции Ca^{2+} модулированные. Особенно это ярко проявляется с большинством апротонных кислот, некоторых ПАВ (сульфанол) и СП. Резкие скачкообразные изменения концентрации CaO на кривых сорбции с большинством добавок особенно добавок СП указывают на коллективное взаимодействие катионов кальция только с основными кислородными адсорбционными центрами, что облегчает протекание этого процесса. Адсорбция катионов кальция с последующей диффузией в объем геля SiO_2 приводит к образованию твердого раствора внедрения. Внедрение катионов кальция в структуру SiO_2 вызывает деформацию кремнекислородных тетраэдров, и атомы кремния вынуждены перемещаться, чтобы занять более устойчивое положение.

Образующийся твердый раствор является ограниченным, потому, что катионы кальция становятся в междоузлия кремнекислородного каркаса растворителя – геля SiO_2 , число которых в кремнекислородном каркасе ограничено.

Упомянутая выше реакция дегидратации приводит к удалению части атомов кислорода из кремнекислородного каркаса, в котором образуются пустоты. Катионы кальция будут стягивать к себе оставшиеся атомы кислорода, распределение которых в кремнекислородном каркасе неоднородно, поэтому образующийся твердый раствор неоднороден.

Диффузия катионов кальция в геле SiO_2 затруднена и замедлена, поэтому возникает состояние пересыщения твердого раствора. Крупные катионы кальция очень медленно смещаются в структуре SiO_2 и не могут быстро сформировать с кислородом октаэдрические многогранники, вследствие чего они оказываются статистически распределенными в структуре SiO_2 , в определенных концентрационных границах, и кальций находится в разных валентных состояниях. На дислокациях накапливается аномальное число катионов кальция. Образованию пересыщенного твердого раствора будет способствовать также реакция взаимодействия активных частиц H^\bullet и OH^\bullet с SiO_2 . Сильная химическая активация геля SiO_2 на поверхности и во всем объеме приводит к тому, что в кремнекислородный каркас внедрится больше катионов кальция, чем имеется тетраэдрических и образу-

ющихся в результате реакции дегидратации пустот. Определенную роль при этом играют размеры внедрившихся катионов. Различие в размерах катиона кальция и ионов Si^{4+} и O^{2-} превышает 15%. Это приводит к деформации структуры. Деформация, а также аномальная концентрация растворенных катионов кальция вызывают возникновение напряжений в кремнекислородном каркасе, которые при определенной концентрации становятся столь значительными, что существование твердого раствора становится маловероятным. Твердый раствор становится неустойчивым и распадается. Неустойчивость твердого раствора вызывается также растворением ионов гидроксила в геле SiO_2 , которые адсорбируются на кислотных центрах и координируются вокруг атомов кремния. Большие размеры гидроксильных групп вызывают дополнительную деформацию кремнекислородного каркаса. Неоднородный твердый раствор распадается на две, три и более фаз, в зависимости от природы добавки. Как показали данные рентгенофазового анализа, этот распад не доходит до конца.

Деформационные напряжения, возникшие в структуре, тормозят распад твердых растворов. Поэтому образующиеся в системе наноразмерные гидросиликаты кальция – структуры незавершенные, неравновесные и реакционноспособные.

Процессу распада твердых растворов мешают также продолжающиеся процессы сорбции катионов кальция и ионов гидроксила, ведущие к образованию твердого раствора, процесс растворения геля SiO_2 , процесс диссоциации молекул воды на активные частицы H^\bullet и OH^\bullet , процесс взаимодействия их с гелем SiO_2 , ведущий к реакции дегидратации. В то же время и образование и распад твердых растворов будут мешать протеканию перечисленных процессов. Все названные процессы оказываются конкурирующими и связанными друг с другом. Этим и объясняются колебания pH и концентраций CaO и SiO_2 в жидкой фазе системы, колебания размеров наночастиц L_d гидросиликатов кальция, колебания их химического состава. Математическое моделирование (см. выше) показало, что колебания в системе обусловлены определенным соотношением констант скоростей стадий из которых складывается процесс взаимодействия SiO_2 с H_2O и CaO . Взаимодействие SiO_2 в системе это взаимодействие с потоком катионов кальция. Взаимодействие кодированное.

Изложенное позволяет сделать вывод, что в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ реализуется неравновесное, неустойчивое состояние, при котором образуются промежуточные неустойчивые соединения с повышенной реакционной способностью, в высокоактивной форме, вследствие чего происходит схватывание системы.

5.5. Скорость реакции в твёрдых фазах

Реакции в твёрдом состоянии протекают чрезвычайно медленно и очень редко доходят до конца. Как правило, эти реакции протекают при высоких температурах. Было установлено, что смеси различных твёрдых веществ начинают взаимодействовать друг с другом ещё задолго до появления жидкой фазы. При изучении процессов образования таких неметаллических материалов, как фарфор, цементный клинкер, стекло, учёные обратили внимание на то, что растворимость смеси, после более или менее продолжительного выдерживания её при повышенной температуре, резко меняется. Например, Тамман показал, что если мы имеем смесь карбоната натрия, карбоната кальция и кремниевой кислоты, то уже при температуре 450°C наблюдается постепенное образование более сложных соединений. В результате классических исследований Таммана, Яндера и др. удалось установить основные закономерности, которые характеризуют реакции, протекающие в твёрдом состоянии, и найти зависимость скорости реакции от температуры, степени дисперсности реагирующих твёрдых веществ и т.д. Исходя из теории строения смешанных кристаллов и механизма их образования, Тамман сделал допущение о существовании следующей простейшей зависимости толщины слоя соединений, образующихся вследствие реакции на двух наложенных друг на друга кристаллических гранях компонентов, от времени. Если обозначить время реакции через τ , толщину прореагировавшего слоя – через y , а константы – через b и c , то можно написать уравнение:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{b}{\tau}$$

или после интегрирования:

$$y = b \ln \tau + c .$$

Однако опыты, проведённые Яндером, показали, что скорость реакции в твёрдом состоянии отвечает уравнению:

$$y^2 = 2K\tau,$$

где y – толщина прореагировавшего слоя; τ – время реакции; K – константа.

Скорость реакции в твёрдых телах определяется скоростью диффузии. Реакция в объеме твёрдой старой фазы начинается в некоторых активных центрах. Зародыши новой фазы могут образоваться вблизи дефектов или нарушений кристаллической структуры. Образование зародышей вызывает искажение материнской решётки, которое способствует возникновению новых зародышей. Обозначим объём сферы вокруг растущего кристалла через x , а её поверхность – через S . Тогда скорость её роста в начальный период будет равна:

$$\frac{dx}{d\tau} = KS.$$

Так как $S \approx x^2$, то

$$\frac{dx}{d\tau} = K'x^{\frac{2}{3}}.$$

Если имеется N зародышей, то объём прореагировавшего вещества к некоторому моменту времени составит: $X = Nx$ и скорость реакции будет равна:

$$\frac{dx}{d\tau} = K'x^{\frac{2}{3}}N^{\frac{1}{3}}.$$

Глава 6. ХИМИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ

6.1. Общие сведения о гидросиликатах кальция (ГСК)

Гидросиликаты кальция (ГСК) по своему объему и значению являются основным компонентом цементирующего вещества бетонов, автоклавных изделий и др. Гидросиликатов кальция (ГСК) много. В системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ получено и изучено не менее 24 индивидуальных ГСК, из которых 15 встречаются в виде природных минералов. Все ГСК отличаются друг от друга химическим составом, структурой, физико-химическими и другими свойствами.

Организация производства на основе какого-то одного ГСК в приемлемом для строительства объеме проблематична. Равновесие в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ практически не устанавливается. Условия технического синтеза ГСК отличаются от условий их работы в изделиях и конструкциях во время эксплуатации. Синтезированные при повышенных температурах фазы будут метастабильными при нормальных температурах, поэтому неизбежен переход ГСК в другие более стабильные при нормальной температуре фазы. Стабильное состояние во время изотермической выдержки не достигается не только в промышленных, но и в лабораторных условиях при использовании очень высоких температур и давлений. Обычные параметры технологического процесса обеспечивает получение не мономинерального, а полиминерального продукта на основе ГСК.

ГСК – соединения нестехиометрические и метастабильные. Использование метастабильности ГСК является перспективным методом для разработки новых способов получения строительных материалов путем их поликонденсации и для получения вяжущих веществ дегидратацией кальциевых гидросиликатов при пониженных температурах и давлении. Для этих целей предусматривается использование побочных продуктов, таких как нефелиновый шлак, металлургические шлаки и другие основные горные породы. Синтетические ГСК используются не только в строительстве в качестве связующего в бетонах, но и в химической, нефтехимической промышленности, в производстве пластмасс, бумаги, резины, в качестве сорбента для очистки воздуха, воды, для регенерации масел. Химия ГСК изучена недостаточно, особенно малоизученным является синтез ГСК в многокомпонентных системах. Исследования

многих ученых были направлены на изучение технологических свойств и применение ГСК в качестве наполнителя и заменителя таких природных материалов как тальк, каолин, мел, диоксид титана TiO_2 , а также в качестве промежуточного продукта для синтеза других более ценных силикатов кальция. Наилучшими свойствами в этом плане обладает ксонотлит. ГСК образуется в широком температурном интервале как при отрицательных температурах, так и при температурах выше $100^\circ C$.

6.1.1. Гидросиликаты кальция, синтезируемые в системе $CaO-SiO_2-H_2O$ и цементном тесте

Начиная с Ле Шателье, исследования в системе $CaO-SiO_2-H_2O$ были направлены на изучение состава гидросиликатов кальция, находящихся в кажущемся равновесии с растворами $Ca(OH)_2$ различной концентрации. В этих исследованиях были использованы различные соотношения CaO и SiO_2 , а также безводные силикаты кальция. В качестве силикатной составляющей использовались кварц, гель кремниевой кислоты, стекло различного состава и т.д. Как правило, применялись суспензии с высоким содержанием жидкой фазы, так как это позволяло значительно быстрее достигнуть кажущегося равновесия. Первое обширное исследование системы $CaO-SiO_2-H_2O$ при $30^\circ C$ было проведено в 1932 г. Флинтом и Уэллсом [60]. Растворы, содержащие различное количество золя кремниевой кислоты и $Ca(OH)_2$, в течение месяца выдерживались при $30^\circ C$, отфильтровывались от выпадающих новообразований и анализировались на содержание CaO и CaO . Твёрдая фаза не исследовалась. Таких опытов было проведено 40. Результаты были представлены графически в координатах концентрации CaO г/дм³ – концентрация SiO_2 г/дм³. Флинт и Уэллс считают, что в этой системе образуются лишь те гидросиликаты, которые соответствуют четырём константам диссоциации ортокремниевой кислоты. С точки зрения такого предложения невозможно объяснить существование природных и полученных искусственным путём гидротермального синтеза кристаллических гидросиликатов кальция, имеющих состав $CaO:CaO=2:3$ и $CaO:CaO=4:5$, которые являются солями более сложных, чем ортокремниевая кислота, поликремниевых кислот.

Для установления точного состава гидросиликатов кальция, образующихся в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при обыкновенной температуре Тейлор применил рентгеновский метод [57]. Тейлор доказал образование в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 20°C гидросиликатов $\text{CSH}(\text{B})^x$ и C_2SH_2 и установил условия, при которых они образуются. Возникновение гидросиликатов кальция $\text{CSH}(\text{B})$ начинается при концентрации CaO , равной $1,5 \text{ ммоль/дм}^3$ и наблюдается до концентрации CaO $1,5-20 \text{ ммоль/дм}^3$. Более высокая концентрация CaO , соответствующая насыщению и пересыщению раствора вызывает образование C_2SH_2 . Однако этот гидросиликат кальция является метастабильной фазой. При уменьшении концентрации в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ он распадается на $\text{CSH}(\text{B})$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Реакция эта необратима, повышается лишь отношение C/S в $\text{CSH}(\text{B})$. C_2SH_2 существует только в пересыщенных растворах извести и получается в результате гидратации C_3S и $\beta - \text{C}_2\text{S}$ в цементном тесте. Здесь приняты условные обозначения $\text{C} - \text{CaO}$, $\text{S} - \text{SiO}_2$, $\text{H} - \text{H}_2\text{O}$.

В 1947 г. Стейнор [80] обобщил результаты многочисленных опытов. Результаты были представлены в координатах: концентрация CaO в растворе C/S в твёрдой фазе. Стейнор показал, что при концентрации извести, соответствующей насыщению и пересыщению, образуется метастабильный гидросиликат C_2SH_2 .

Калоусек и Пребус [61] уточнили данные, полученные Тейлором. Они показали, что гель кремнекислоты и гидросиликат с $\text{C/S} = 0,8 (\text{C}_{0,8}\text{SH}_n)$ могут сосуществовать лишь в жидкой фазе состава: $0,07 \text{ г CaO/дм}^3$ (при SiO_2 , равной $0,003 \text{ г/дм}^3$) инвариантна для $(\text{C}_{0,8}\text{SH}_n)$ и жидкой фазы. Следующая инвариантная точка (при $0,06 \text{ г/дм}^3 \text{ CaO}$) соответствует сосуществованию $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}_n$ и $\text{C}_5\text{S}_4\text{H}_n$. Инвариантная точка для равновесия $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}_n$ и $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_n$ и жидкости соответствует концентрации CaO , равной $1,05-1,1 \text{ г/дм}^3$ (насыщенный раствор извести имеет концентрацию $1,1 \text{ г/дм}^3$) и концентрации SiO_2 , равной $0,002 \text{ г/дм}^3$.

Стабильный $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}_n$ имеет инвариантную точку с твёрдой фазой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при концентрации насыщенного раствора. Продукты, содер-

жащие $1,33 \text{ C/S}$, метастабильны. Инвариантная точка метастабильного $\text{C}_7\text{S}_4\text{H}_n$ соответствует $1,14 \text{ г/дм}^3 \text{ CaO}$ и $0,002 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$.

По мнению Калоусека и Пребуса C_2SH_n может сосуществовать только в пересыщенном растворе извести. На равновесной кривой лежат промежуточные твёрдые фазы с переменным C/S . Возможно, что это твёрдые растворы, или изменение C/S связано с адсорбцией извести. Сейчас установлено, что физическая адсорбция в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ играет ничтожную роль. Опыты Калоусека [61] показали, что CSH(B) с C/S в пределах от 0,8 до 1,15 вообще не способен к сколько-нибудь заметной физической адсорбции извести, а CSH(B) с $\text{C/S}=1,33$ способен адсорбировать не более 4% Ca(OH)_2 , независимо от удельной поверхности. Стейнор [62] считает, что представления о CSH(B) с промежуточными C/S как о твёрдом растворе стабильных фаз и химической адсорбции извести стабильными гидросиликатами совпадает, так как гидросиликаты серии CSH(B) имеют легкорасщепляющуюся структуру и толщина частиц с открытой для адсорбции поверхностью может достигать толщины молекулярного слоя. Этот вопрос окончательно ещё не решён. Система $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в области пересыщенных растворов извести изучена недостаточно, ввиду сложности получения таких растворов.

Калоусек [61] исследовал условия возникновения CSH(B) и показал, что это соединение представляет собой непрерывную серию гидросиликатов $\text{C}_{0,8}\text{SH}_x$ до $\text{C}_{1,33}\text{SH}_x$ в зависимости от условий образования. При содержании CaO , равном $0,06 \text{ г/дм}^3$ образуется $\text{C}_{0,8}\text{SH}_x$, при содержании CaO равном $0,2 \text{ г/дм}^3$ – $\text{C}_{1,0}\text{SH}_x$, а при дальнейшем росте концентраций от 0,7 до $1,1 \text{ г/дм}^3$ состав новообразований изменяется значительно медленнее от $\text{C}_{1,0}\text{SH}_x$ до $\text{C}_{1,33}\text{SH}_x$.

По данным Калоусека гелеобразные гидросиликаты кальция, получаемые при комнатной температуре, имеют составы:

- ✓ высокоосновные C_2SH_2 , $\text{C/S}=1,7-1,8$;
- ✓ низкоосновные CSH(B) , $\text{C/S}=0,8-1,33$.

Группа гидросиликатов кальция с основностью от 0,8 до 1,33 имеет волокнистое строение.

Содержание воды в этих гидросиликатах переменное, составляет от 2,0 до 2,5 молекул воды на одну условную молекулу SiO_2 и не зависит от соотношения C/S. Вопрос о том, являются ли гидросиликаты этой группы различными фазами, нуждается в дальнейшем изучении. Рентгенограммы указанных низкоосновных гидросиликатов кальция почти тождественны и сходны с рентгенограммами природных гидросиликатов той же основности. Только с помощью термического анализа можно различать гидросиликаты $\text{CSH}(V)$, имеющие различную основность. Термограммы этих гидросиликатов характеризуются присутствием эндотермического пика при 100-200°C и экзотермического пика при 800-900°C, положение и величина которого зависит от основности гидросиликата. Под обычным микроскопом эти гидросиликаты просматриваются как гель. Их тонковолокнистое строение можно увидеть только в электронном микроскопе. Нагревание при постоянном давлении 6 мм рт.ст. до 100°C снижает содержание воды до 1 моля на моль SiO_2 . Эти потери воды обратимы. При гидратации может быть достигнуто исходное содержание, хотя и наблюдается гистерезис. Рентгенограммы дегидратированных образцов не обнаруживают изменений в структуре слоёв, в то время как расстояние между этими слоями при удалении воды сокращается. Межплоскостное расстояние 001 уменьшается с 14 до 10,4 Å, что указывает на присутствие воды (свыше 1 моля) между структурными слоями. При нагревании (6 мм рт.ст.) до 220°C содержание воды уменьшается до 0,5 моля на 1 моль SiO_2 .

Рентгенограммы показывают дальнейшее уменьшение межплоскостного расстояния (001) до 0,93 нм и небольшое сокращение расстояния в самой плоскости *ab*. При дальнейшем нагревании до полного обезвоживания гидросиликатов (450-550°C) никаких заметных изменений на рентгенограмме не происходит. При 800°C и выше гидросиликаты превращаются в β -волластонит.

Гринберг провёл исследование системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 82°C и обнаружил, что при этой температуре образуются те же фазы, что и при комнатной температуре [63].

Бутт и Майер [3-8] провели опыты со смесью песка и извести при C/S, равном 0,2, 0,25 и 0,5 подвергая её пропариванию при 60°C и 95°C, и сделали некоторые важные выводы. Один из них гласит, что при

температуре ниже 100°C основным продуктом взаимодействия являются одноосновные гидросиликаты $\text{CSH}(\text{B})$, среди которых первым образуется $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}_2$. Его основность уменьшается до 0,8-1,0 по мере увеличения дисперсности песка и продолжительности твердения. Чем меньше соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси, тем больше возможность образования гидросиликата кальция. Авторы считают, что решающее влияние на прочность оказывает не плотность, а состав новообразований. Нарастание прочности материала они объясняют не перекристаллизацией извести, а образованием гидросиликатов кальция, которые представляют собой гелеобразную массу с низким рельефом, цементирующую разъединенные зёрна кварца.

При синтезе гидросиликатов кальция при температуре ниже 200°C состав их зависит в основном от природы исходных материалов. Даже при одном и том же соотношении C/S получаются разные гидросиликаты кальция.

Калоусек, Лоджидайс, Додсон [61] считают, что при синтезе гидросиликатов кальция из извести и кремниевой кислоты главным фактором являются физическое состояние и реакционная способность кремниевой кислоты.

Гидротермальный синтез в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 150°C впервые был проведён Торвальдсоном и Шелтоном в 1929 г. [64]. В 1934 г. Вигфуссон, Бейтс и Торвальдсон [65] полученные кристаллы идентифицировали как $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$. В 1932 году Нагаи установил, что в известково-кварцевой смеси присутствуют минералы, подобные гиллебрандиту C_2SH и афвиооиту $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_3$, а также аморфные массы, имеющие соотношение $\text{C}/\text{S} \approx 1$, среди которых был $\text{CSH}_{0,25}$, соответствующий ксонотлиту [94]. Флинт, Мак-Мерди и Уэллс [60] исследовали систему $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 150°C . Они построили равновесную кривую сосуществования фаз и нашли одну инвариантную точку с концентрацией $\text{SiO}_2-0,73 \text{ г/дм}^3$ и $\text{CaO}-0,033 \text{ г/дм}^3$. Пепплер исследовал систему $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 180°C и нашёл, что в системе образуются четыре стабильных соединения: α -кварц, ксонотлит, гиллебрандит и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Калоусек [61] исследовал систему при 175°C и $\text{C}/\text{S}=0,8$. Он нашёл, что единственным стабильным продуктом был тоберморит. Одновре-

менно он показал, что все изменения прочности образцов на основе портландцемента и молотого песка или другого кремнезёмистого компонента объясняются изменениями фазового состава получающихся гидросиликатов кальция. Геллер и Тейлор исследовали систему $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $C/S=3:2$. Они показали, что при температуре ниже 140°C образуется гидросиликат состава $\text{C}_{0,8-1,33}\text{SH}_{1-2,5}$. Этот гидросиликат является превичным при $140-180^\circ\text{C}$ в основном образуются ксонолит $\text{CSH}_{0,18}$ и гиллебрандит C_2SH .

Бутт с сотрудниками [3-8] синтезировали в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ следующие гидросиликаты: гиролит, $\text{CSH}(\text{B})$, ксонолит, тоберморит, $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ и другие.

При температурах ниже 180°C в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ образуется в основном $\text{CSH}(\text{B})$, C_2SH_2 и тоберморит. При температурах выше 180°C образуются другие гидросиликаты кальция. Большое влияние на фазовый состав гидросиликатов кальция оказывают условия их синтеза. При температуре ниже 200°C главную роль в образовании фазового состава гидросиликатов кальция играет кремнезёмистая составляющая.

6.1.2. Классификация и химическая природа гидросиликатов кальция

Существует несколько классификаций гидросиликатов кальция. В основу одной из них положен вид кремнекислороденого радикала (ККР), в соответствии с которым ГСК делятся на следующие группы:

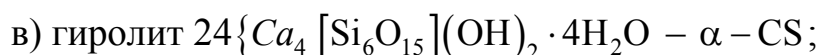
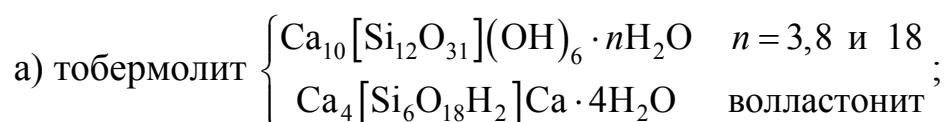
Гидросиликаты с радикалом $(\text{Si}_6\text{O}_7)_\infty$, представляющим собой ленту с восьмичленными кольцами: $\text{C} - \text{S} - \text{H}(\text{I})$ – волластонит.

а) ксонолит: $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ – волластонит ориентиров.;

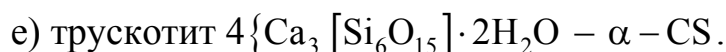
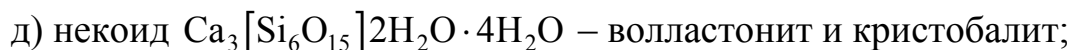
в) гиллебрандит: $\text{Ca}_{12}[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_4 12\text{Ca}(\text{OH})_2$ – неориентиров.
 $\beta - \text{C}_2\text{S}$;

с) фошагит $\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_6$ – волластонит $\beta - \text{C}_2\text{S}$.

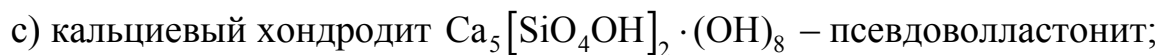
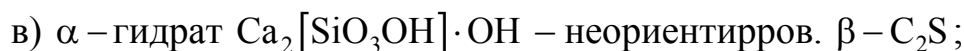
2. Гидросиликаты с радикалом $(\text{Si}_6\text{O}_{15})_\infty$, являющимися сеткой, образованной конденсацией ксонолитовых лент: $\text{C} - \text{S} - \text{H}(\text{II}) - \text{C}_2\text{S}$.



с) окснит $3\{\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}]2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{неориентированный волластонит и кристобалит}\}$;



3. Гидросиликаты с одиночными или со сдвоенными кремнекислородными тетраэдрами:



Примечание: * – молекулы конституционной воды;

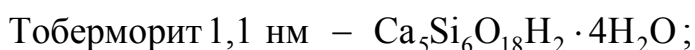
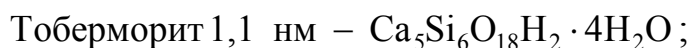
** молекулы цеолитной воды;

Тобермолитовый гель – $\beta - \text{C}_2\text{S}$;

$\text{CSH}(\text{B})$ – волластонит

*** – молекулы межслоевой воды.

Тейлор классифицирует гидросиликаты кальция по степени их закристаллизованности [57]. Хорошо закристаллизованные тоберморитовые фазы наиболее важные из которых имеют базисные расстояния примерно равные 1,4:1,1;0,9 нм и тобермориты с основным расстоянием, равным 1,1 нм, переходящим при нагревании в тобермориты с расстоянием 0,9 нм. Последние называются по Теёлору нормальными; тобермориты Ге имеющие величины 1,1 нм вплоть до температуры, при которой образуется волластонит, именуется «аномальными». Тобермориты с параметром 1,4 нм иногда называют пломбиеритом. Синонимом тоберморита с параметром 0,9 нм является риверсайдит. Химические исследования и исследования с помощью ЯМР, проведённые немецким учёным Викаром, позволили установить ионные составы этих тоберморитов:



Тоберморит 0,9 нм – $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2$;

Тоберморит 0,7 нм – $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17}$.

Эти составы не согласуются с составом $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{12}\text{O}_{31}(\text{OH})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, предложенным для тоберморита 1,1 нм Беловым и Мамедовым и [15].

Стабильность параметров в некоторых синтетических и природных аномальных тоберморитах обусловлена замещением кремния алюминием и наличием щелочных ионов в межслоевых позициях. Однако нормальные и аномальные тобермориты незначительно отличаются по своей структуре. Обе структуры сходны со структурой, найденной экспериментально Мегоу и Келси [66].

Присутствие случайных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ между слоями в аномальных тоберморитах не исключено и может объяснить результаты Винера [67] стабильность основных кристаллических расстояний и наличие спайности по (100), хотя не ясно, почему этой группе явлений благоприятствует замещение атомов кремния алюминия. Были исследованы тобермориты с параметром 1,1 нм, образующиеся в ячеистых бетонах, полученных из извести или цемента в смеси с кварцем и алюминиевой пудрой. Параметр изменяется при 300°C , давая широкую полосу в интервале 1,0-0,95 н. Это позволило предположить, что этот тоберморит был смесью или проращением нормального и аномального типов [67].

Полукристаллические и аморфные фазы имеют общее обозначение $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ с чёрточками между символами, которые показывают, что никакого определённого состава не подразумевается. Хорошо образованные кристаллические формы $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ имеют более точное обозначение $\text{C}-\text{S}-\text{H}(\text{I})$, если $\text{C}/\text{S} = 0,8 \div 1,5$ и $\text{C}-\text{S}-\text{H}(\text{II})$, если $\text{C}/\text{S} > 1,5$. Используется и другое обозначение $\text{C}-\text{S}-\text{H}(\text{I})$ $\text{CSH}(\text{B})$, хотя C/S в $\text{CSH}(\text{B})$ равно $0,8 \div 1,33$. К этой группе гидросиликатов кальция относятся крестморейт, риверсайдит и пломбиерит. Пломбиерит даёт порошковую рентгенограмму, подобную рентгенограмме $\text{C}-\text{S}-\text{H}(\text{I})$, но без основных отражений. В пломбиерите содержится 2,5 моль воды на 1 моль SiO_2 , в риверсайдите – 0,5, в крестморейте – 2, тоберморите – 1.

Установлено, почти полное сходство рентгенограмм крестморейта, пломбиерита, риверсайдита и природного тоберморита. Символ $\text{CSH}(\text{B})$ обозначает серию сходных гидросиликатов кальция, состав которых находится в указанных выше пределах. Исследование $\text{CSH}(\text{B})$ показало

его сходство со слоистыми минералами глин. Оно заключается в способности обратимо отдавать определённое количество воды, заключённой между слоями кристаллической решётки, что сопровождается изменением расстояния между этими слоями. Соответственно расстояние между слоями имеет величину нм; $1,40 \pm 0,04$ нм, $1,04 \pm 0,04$ нм и $0,93 \pm 0,03$ нм.

Содержание воды в CSH(B) не зависит от основности гидросиликата и целиком определяется условиями дегидратации. Природный пломбиерит тождественен 1,4 и 1,04 нм гидратам, а риверсайд 0,93 нм гидрату CSH(B).

Структура пластинчатых тоберморитов очень близка к структуре волокнистых гидросиликатов серии CSH(B). Различие заключается в том, что в CSH(B) пластинки тоберморитов закручены в трубки. В настоящее время считается, что тоберморит является хорошо закристаллизованным CSH(B). Тейлор полагает, что основность гидросиликатов кальция серии CSH(B) изменяется от 1 до 1,5. Клаусек считает, что этот интервал шире (от 0,8 до 1,5). Фазы серии CSH(B) $C_4S_5 \cdot nH_2O$; $CS \cdot H_2O$; $C_5S_4 \cdot nH_2O$ и $C_4S_3 \cdot nH_2O$ рентгенографически неотличимы и различаются только по форме кристаллов.

Основность синтетического тоберморита изменяется от 0,8 до 1.25. По данным немецких исследователей химический состав тоберморитов выражается формулой: $Ca^* [Ca_4Si_6O_{16}(OH)_2] \cdot Ca^*(OH)_2$, где звёздочкой отмечены ионы кальция, содержание которых изменяется от $5 \div 7$. Переменное количество межслоевых пакетов $Ca(OH)_2$ объясняет изменение основности этих фаз.

По Могоу и Келси [66] состав тоберморита выражается формулой $Ca_4[Si_6O_{18}H_2]Ca \cdot 4H_2O$, что указывает на отсутствие OH-групп в структуре тоберморита.

До 20% атомов в тоберморите могут легко обмениваться на катионы кальция Ca^{2+} в растворе. Белов и Мамедов предложили иную формулу тоберморита [15]: $Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_6 \cdot nH_2O$ ($n = 3,8$ или 18). По этой формуле тоберморит подобен ксонотлиту. Структура тоберморита в данном случае получается в результате смещения и конденсации кремнекислородных цепочек. Однако данные Рыскина свидетельствуют

об отсутствии ОН-групп в структуре тоберморита. Тейлор [57] изменение основности объясняет следующим образом. Часть кремнекислородных групп замещается ионами кальция. Наиболее совершенная структура формируется при минимальной величине C/S; замена максимально допустимого числа кремнекислородных групп кальцием даёт соединение C/S=1,75, что соответствует составу сходного с CSH(B) гидросиликата C_2SH_2 . Изменение основности тоберморитов связано с перестройкой структуры.

Выдерживая волокнистые гидросиликаты типа CSH(B) в насыщенном растворе извести можно добиться увеличения их основности. Присоединившаяся известь не извлекается ацетоуксусным эфиром и глицерином, пока C/S < 1,33.

CSH(B) и тобермориты неустойчивы к воздействию влажностного углекислого газа. Карбонизация CSH(B) и тоберморита связывает такое количество CO_2 , которого необходимо для превращения всей содержащейся в гидросиликатах извести в $CaCO_3$. Образовавшийся карбонат кальция $CaCO_3$ может быть ватеритом или кальцитом. Немецкий учёный Шредер считает, что ватерит образуется в результате топомехимической реакции уже при малом содержании воды в окружающей среде. В опытах, проведённых Бутом и Рашковичем, кристаллы $CaCO_3$ были крупнее частиц исходных ГСК, поэтому они считают, что реакция протекает в растворе.

Другой гидросиликат серии C_2SH_2 рентгенографически неотличим от CSH(B) и имеет также волокнистую структуру. Химический состав его выражается формулой: $C_{1,7-2,0}SH_{2-4}$.

Ацетоуксусный эфир и глицерин экстрагируют из C_2SH_2 часть извести, которая задерживается в его структуре в форме $Ca(OH)_2$ между слоями решётки. Синтез CSH(B), тоберморита и C_2SH_2 осуществляется как при комнатной температуре, так и при повышенных температурах из различных исходных компонентов. Синтезированные при комнатной температуре волокнистые гидросиликаты кальция обладают большой дисперсностью, чем гидросиликаты, синтезированные при температуре выше 100°C. Их удельная поверхность на 30-40% больше. Время, необходимое для синтеза рассматриваемых гидросиликатов, зависит от условий синтеза и устанавливается опытным путём.

Гидросиликат $C-S-H(I)$, образующийся в водных суспензиях извести и крнегеля при комнатной температуре даёт порошковую рентгенограмму, состоящую главным образом из hko и hkl отобразжений тоберморитов, обычно вместе с базисным отражением. Для гидросиликата с $C/S=1,07$, полученного из суспензии при комнатной температуре, наблюдается необратимое сокращение базисного расстояния с величины 1,25 нм, если гидросиликат находится в равновесии с насыщенным водяным паром, до 0,98 нм при сушке материала при 85°C в высоком вакууме. Если препарат $C-S-H(I)$ хранится в течение 25 месяцев при другом давлении насыщенного пара базисное расстояние возрастает до 1,33 нм. При уменьшении давления ненасыщенного пара при комнатной температуре базисное расстояние уменьшается по ступеням: в пределах 1,38-1,21 нм; 1,08-1,02 нм и 0,97 нм. Гидросиликаты с C/S , равным 1,07, кристаллизуются как в виде плоских пластинок, так и в виде характерной деформированной фольги. $C-S-H(I)$ образуется, как правило, в цементном тесте. $C-S-H(I)$ образуется и гидротермально, однако связь его с образующимся при комнатной температуре, до сих пор не выяснена. Кристаллические тобермориты, полученные при 90°C и 120°C, очень сходны с ГСК серии $C-S-H(I)$, полученным при комнатной температуре. Расстояние hko с увеличением степени кристаллизации возрастает 0,304 нм, 0,277 нм, 0,182 нм для ГСК с плохой кристаллическостью до 0,308 нм; 0,2825 нм и 0,1835 нм, когда наблюдается кристаллический тоберморит. Кристаллизация $C-S-H(I)$ протекает быстро при $C/S=1$; медленно – при $C/S=0.8$ или 1,2. $C-S-H(I)$, полученный гидротермально в тесте, обладает меньшей степенью кристаллическости в интервале 0,3-0,303 нм для $C_5S_4H_6$ и 0,306-0,309 нм для $C-S-H(I)$ [105].

ГСК $C-S-H(II)$ с $C/S=1,5-2,0$ охватывают несколько полукристаллических фаз различного структурного типа, из которых наиболее чётко определена фаза, описанная как «гидрат кальция (II)» и изученная Брунауэром и Гринбергом [63]. ГСК серии $C-S-H(II)$ имеют волокнистую структуру и являются более высоко кристаллической разновидностью игольчатой составляющей цементного теста. В цементном тесте ГСК серии $C-S-H$ встречается в нескольких разновидностях. Внутренние продукты гидратации, образующиеся в

пространстве, первоначально занятом водой, различны. Представляется вероятным, что внешние продукты гидратации сами по себе являются сложными материалами, состоящими из сетки иголок с заполнением из материала с менее оформленной структурой, а также из кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кристаллических Al- и Fe-содержащих фаз. Согласно другой гипотезе структура материала, заполняющего сетку, образуемую иголками, в основном состоит из листов CaO , в которых атомы кислорода на обеих поверхностях образуют части силикатных ионов различной степени конденсации, OH^- и SiO_4^{2-} - ионов, а также Al- и Fe-содержащих комплексов, причём все эти виды структурных группировок расположены крайне неупорядочено. Эти слои могут быть разделены молекулами воды и добавочными ионами кальция, но возможность связывания промежутков между ними силикатными цепями исключается.

Структура некоторых кристаллических ГСК иллюстрируют громадную приспособляемость полиэдров CaO_6 в их связывании с различными видами силикатных ионов, поэтому возможно, что разные виды силикатных ионов существуют в плохо закристаллизованных компонентах цементного теста.

Внутренний продукт гидратации структурно подобен материалу, но не обязательно имеет то же состав. Его состав вероятно ближе к составу безводной фазы, которую он замещает. Для ГСК, заполняющих сетку, и внутренних продуктов гидратации отношение C/S составляет любую величину от 0,5 до очень большой, поскольку нельзя сделать чёткого различия между C-S-H и плохо закристаллизованным $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащим случайные силикатные ионы.

Гидросиликат кальция $\text{CSH}(\text{A})$ исследован мало. Состав выражается формулой $\text{CSH}_{1,1}$. Рентгенограмм резко отличается от рентгенограмм других одноосновных гидросиликатов. Черкинский считает, что $\text{CSH}(\text{A})$ относится к ГСК с неупорядоченными силоксановыми цепями.

Гидросиликаты кальция серии $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ имеют формулу $\text{C}_2(\text{OH})[\text{SiO}_3(\text{OH})]$. Кристаллы этого гидросиликата имеют форму призматических пластинок. По данным Калоусека [61] основность $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ изменяется в пределах $\text{C}_{1,8-2,4}\text{SH}_{1-1,25}$. На дебаграммах этого

гидросиликата есть почти все линии $\text{Ca}(\text{OH})_2$. ИК-спектры поглощения $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ резко отличаются от спектров других ГСК. $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ разлагается кислотами и содой, но устойчив по отношению к водным растворам Na_2SO_4 , CaSO_4 и NaOH , медленно разрушается под действием MgSO_4 и Na_2SO_3 и быстро – солями аммония. Сахаратными вытяжками $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ полностью разлагается на сахарат кальция и аморфный SiO_2 . Карбонизация $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ протекает своеобразно, призматические пластинки $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ сохраняют свою форму, но целиком состоят из мелких анизотропных зёрнышек CaCO_3 .

Гидросиликат кальция $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ называется гиллебрандит. Встречается в природе в виде радиально-волокнистых масс. По Касоусеку синтетический гиллебрандит имеет переменный состав в пределах $\text{C}_{1,75-2,4}\text{SH}_{1-1,5}$. Мамедовым и Беловым было установлено, что элементарная ячейка гиллебрандита состоит из чередующихся слоёв ксонолита и портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Его структурная формула $\text{Ca}_{12}(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$. По Гарду и Тейлору состав $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ может быть записан как $\text{Ca}_{3+n}\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2$. При $n=1$ получается фошагит $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}$, имеющего структурную формулу $\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_6$ и сходство с β -волластонитом. При $n=3$ – получается гиллебрандит $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$. Как все ГСК $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ легко разлагается кислотами с выделением аморфного кремнезёма; растворы соды Na_2CO_3 и сахара также разлагают $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$. Влажный углекислый газ разрушает $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ с образованием кальцита CaCO_3 и аморфного кремнезёма SiO_2 .

Гидросиликат кальция $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$ по Калоусеку имеет состав: $\text{C}_{1,75-2,25}\text{SH}_{0,3-0,4}$. В природе неизвестен. Образуется при гидратации β и γ - C_2S . Кристаллизуется в виде мелких гранул. Структура мало изучена. Разлагается в растворах кислот, соды, сахара. Влажный CO_2 разлагает $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$ на кальцит и аморфный кремнезём.

Гидросиликат кальция C_3SH_2 образуется при гидратации C_3S при температуре выше 200°C . Кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов. По Бакли, Гарду и Тейлору структурная формула C_3SH_2 имеет вид $\text{Ca}_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot (\text{OH})_6$ и он содержит 1,5 моль воды на 1 моль

SiO_2 . Кристаллы обладают гексагональной или тригональной симметрией [109]. По Мамедову и Белову структурная формула C_3SH_2 имеет другой вид $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$. C_3SH_2 устойчив по отношению к воде [98]. Разлагается в растворах кислот и соды. Глицерин и раствор сахара экстрагируют из C_3SH_2 часть извести. Энергично взаимодействуя с влажным углекислым газом, образуя кальцит и аморфный кремнезём. Гидросиликат кальция – афвиллит $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_2$ – редкий минерал, встречается в природе в виде бесцветных призматических кристаллов. По Могоу состав его выражается формулой: $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Афвиллит – это единственный гидросиликат кальция с расшифрованной структурой и у которого определены координаты ядер водорода. Химические свойства афвиллита изучены недостаточно. При нагревании при температуре выше 870°C афвиллит переходит в ранкинит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Ксонолит-минерал волокнистого или игольчатого строения. В природе встречается в виде так называемой горной шерсти. На основании рентгенографических исследований Мамедов вывел формулу ксонолита: $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ или $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$. Ксонолит-гидросиликат одноосновный с низким содержанием воды. В растворах кислот и соды ксонолит разлагается. Вытяжка ацетоуксусного эфира, спиртовой раствор глицерина и водный раствор сахара не разрушают ксонолита. Влажный углекислый газ разрушает ксонолит с образованием кальцита.

Кальциевый хондродит – $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ кристаллизуется в виде призм при $600 \div 700^\circ\text{C}$. Его рентгенограмма сходна с рентгенограммой $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$, который кристаллизуется из смеси кварца и извести, а также при гидратации $\gamma - \text{C}_2\text{S}$, при $250 \div 300^\circ\text{C}$.

Незначительно отличается от кальциевого хондродита фаза $X - \text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$, полученная Рой при разных режимах, из смеси SiO_2 с $\text{C/S} = 2,5$ при 812°C и давлении 805 атм. При гидратации C_3S при 807°C и давлении 175 атм [110].

Фаза $\gamma - \text{C}_6\text{S}_3\text{H}$ подобна гидросиликату кальция $\text{C}_2\text{SH}(\text{D})$ полученному Флинтом гидротермальной обработкой $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ при 450°C и давлении 400 атм. [60].

Кристаллическую решётку, сходную с кристаллической решёткой γ - C_2S и кальциевого хондродита имеет фаза $Z - C_9S_6H$. Фаза Z получена Рой из геля SiO_2 и CaO с $C/S = 2$ при $443^\circ C$ и давлении 994 атм. По оптическим свойствам фаза Z сходна с ранкинитом $3CaO \cdot 2SiO_2$.

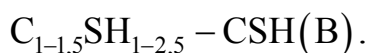
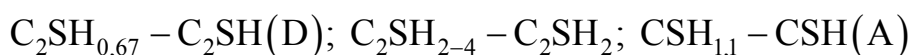
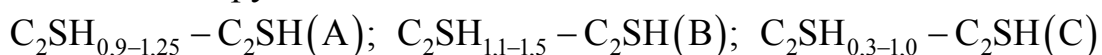
К гидросиликатам кальция с отношением $CaO/SiO_2 < 1$ относятся трускотит $6CaO \cdot 10SiO_2 \cdot 3H_2O$; окенит $3CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$ и некоит $3CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 8H_2O$. Трускотит имеет и другие варианты состава: $3CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$; $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 0,5H_2O$. Состав трускотита изменяется внутри области $C_2SH - C_6S_{10}H_3$. Кристаллическая структура точно не определена.

Характерно наибольшее базальное расстояние 1,9 нм. Трускотит образует бесцветные спутано-волоконистые массы или пластинчатые кристаллы.

Структурная формула окснита $Ca_3[Si_6O_{15}] \cdot 6H_2O$. Триклинная сингония. В природе встречается в виде спутано-волоконистых масс или мелких плоских кристаллов. Растворяется в соляной кислоте с выделением студенистого кремнезёма.

Вероятная структура некоита $Ca_3[Si_6O_{15}] \cdot 8H_2O$. Триклинная сингония. Бесцветные спутано-волоконистые массы или кристаллы в виде планок. Растворяется в соляной кислоте с выделением студенистого кремнезёма. В природе встречается в виде белых волоконистых масс.

Богг вводит другие обозначения для ГСК:



В течение долгого времени оставалось неясным, образуются ли кристаллические гидросиликаты кальция в результате воздействия воды на безводные силикаты кальция $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$ и $3CaO \cdot SiO_2$ при нормальной температуре или в результате реакции между известью и кремнезёмом. То, что кристаллы ГСК образуются в субмикроскопических размерах доказано многочисленными рентгенографическими и электронно-микроскопическими исследованиями.

ГСК образующиеся в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ приведены в табл.6.1. Таблица составлена на основе рентгенометрической картотеки ASTM и данных работ Тейлора [57].

Таблица 6.1

Гидросиликаты кальция, образующиеся в системе CaO – SiO₂ – H₂O и цементном тесте

№ п/п	Группа	Название	Формула	Соотношение	Параметры элементарной ячейки	№ карточки	Температура, °С	Межплоскостные расстояния и относительная интенсивность линий
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		Тоберморит	4CaO·5SiO ₂ ·H ₂ O	0,8:1:0,2	-«-	3-0241		4,22(100%); 376(60%); 3,14(80%); 3,056(100%); 2,85(60%); 2,76(40%); 2,52(60%); 2,30(60%); 2,11(80%); 1,92(80%); 1,88(60%); 1,84(80%)
2		Тоберморит синтетический	xCaO·SiO ₂ ·γH ₂ O x≈1; γ≈		Орторомбическая a ₀ =11,2 Å, b ₀ =7,3 Å, c ₀ =15 Å	6-0010		12,5(100%); 5,3(10%); 3,07(100%); 2,8(80%); 2,40(30%); 2,10(30%); 1,83(80%); 1,67(50%); 1,53(20%); 1,40(30%)
3		Тоберморит синтетический	xCaO·SiO ₂ ·γH ₂ O x≈1; γ≈1	1:1:1	Орторомбическая	6-0359		11(80%); 56(70%); 3,55(10%); 3,28(10%); 3,07(100%); 2,97(80%); 2,52(20%); 2,48(20%); 2,27(70%); 2,15(60%); 2,07(60%); 2,00(60%); 1,93(10%); 1,83(90%); 1,81(10%); 1,76(10%); 1,71(10%); 1,67(80%); 1,61(20%); 1,59(10%); 1,53(50%); 1,43(20%)
4		Тоберморит синтетический	xCaO·SiO ₂ ·γH ₂ O	1:1:1	-«-	6-0012		11,2(100%); 5,5(50%); 4,23(10%); 3,54(40%); 3,31(20%); 3,10(90%); 2,98(70%); 2,82(70%); 2,72(10%); 2,52(30%); 2,44(20%); 2,29(40%); 2,18(10%); 2,14(30%); 2,09(30%); 2,00(40%); 1,84(60%); 1,77(10%); 1,73(10%); 1,67(40%); 1,62(30%); 1,54(30%); 1,508(10%)

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5		Тоберморит синтетический	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	1:1:1	Орторомбическая	6-0606	До 100	6,14(20%); 4,53(40%); 4,25(40%); 3,81(20%); 3,59(40%); 3,22(60%); 3,0292(100%); 2,79(60%); 2,51(60%); 2,23(80%); 2,12(20%); 2,01(40%); 1,90(80%); 1,87(20%); 1,81(20%); 1,63(20%); 1,60(40%)
6		Тоберморит синтетический	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	1:1:1	«-«	6-0611		6,13(20%); 4,52(40%); 4,24(40%); 3,80(20%); 3,58(40%); 3,21(60%); 3,0291(100%); 2,78(60%); 2,23(80%); 2,12(20%); 2,01(40%); 1,89(80%); 1,87(20%); 1,81(20%); 1,77(60%); 1,63(20%); 1,60(40%)
7		Крестоморит	2CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	16161,5	Моноклиная	3-0556		14,9(60%); 10,4(80%); 5,5(40%); 4,9(40%); 4,15(20%); 3,75(40%); 3,51(60%); 3,30(20%); 3,10(100%); 2,96(80%); 2,85(100%); 2,75(60%); 2,67(40%); 2,35(20%); 2,27(40%); 2,18(20%); 2,05(40%); 1,96(60%); 1,87(60%); 1,82(60%); 1,80(20%); 1,78(40%); 1,74(40%)
8		Риверсайдит	5CaO·6SiO ₂ ·3H ₂ O	0,8:1:0,5	«-«			13,72(100%); 11,21(40%); 9,54(20%); 8,28(20%); 5,52(70%); 4,70(60%); 4,34(60%); 4,34(60%); 3,90(60%); 3,443(60%); 3,255(60%); 3,06(100%); 2,989(70%); 2,799(100%) 2,621(40%); 2,525(10%); 2,39(10%); 1,312(50%); 2,252(50%); 2,152(50%); 2,062(60%); 1,994(40%); 1,94(70%); 1,889(40%); 1,833(70%); 1,803(40%); 1,754(10%); 1,63(60%); 1,647(10%); 1,614(30%); 1,592(10%); 1,532(50%); 1,503(40%); 1,474(40%); 1,457(40%); 1,428(40%); 1,40(40%); 1,308(20%); 1,263(10%); 1,241(10%); 1,223(10%)

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9		Пломбиерит	(0,85-1,5)CaO· ·SiO ₂ ·(n-x)H ₂ O		Орторомбическая	10-416		5,48(60%); 3,17(100%); 3,01(100%); 2,81(100%); 2,07(60%); 1,83(100%); 1,67(60%); 1,403(40%)
10	Другие гидросиликаты кальция	Афвиллит природный	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	1,5:1:1,5	Моноклинная	9-454	20-400	46(80%); 5,74(80%); 5,08(50%); 4,73(80%); 4,15(50%); 3,91(50%); 3,75(50%); 3,28(50%); 3,19(100%); 3,05(50%); 2,84(100%); 2,74(100%); 2,67(50%); 2,59(50%); 2,44(40%); 2,35(60%); 2,31(2,21); 2,145(80%); 2,064(40%); 2,017(40%); 1,989(70%); 1,924(50%); 1,862(60%); 1,805(80%); 1,776(80%); 1,724(40%); 1,704(60%); 1,683(60%); 1,63(60%); 1,604(80%); 1,589(60%); 1,563(40%); 1,507(50%); 1,413(40%); 1,382(40%); 1,380(40%);
11		Афвиллит синтетический	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	1,5:1:1,5	-«-	3-0512	20-160	1,369(40%)+14 линий до 1,01 Å 6,5(80%); 5,07(60%); 4,69(40%)4 4,19(40%); 3,77(20%); 3,18(100%); 3,06(20%); 2,86(100%); 2,75(80%); 2,67(40%); 2,60(40%); 2,45(20%); 2,37(60%); 2,34(20%); 2,28(20%); 2,16(60%); 2,07(20%); 2,03(20%); 1,99(40%); 1,96(60%); 1,93(0); 1,87(40%); 1,81(60%); 1,79(20%); 1,74(20%); 1,71(40%); 1,68(40%); 1,63(40%); 1,61(60%); 1,60(60%); 1,57(40%)

Продолжение табл. б. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
12		Афвиллит синтетический (данные Рыскина и Ставицкой)	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,5:1:1,5	Моноклинная		--	6,5(30%); 5,9(5%); 4,67(10%); 4,15(10%); 3,71(10%); 3,27(20%); 3,04(20%); 2,83(100%); 2,67(20%); 2,59(10%); 2,34(20%); 2,31(20%); 2,151(30%); 2,134(30%); 2,014(15%); 1,981(20%); 1,918(15%); 1,866(5%); 1,771(30%); 1,728(5%); 1,684(20%); 1,631(10%); 1,590(30%); 1,510(10%)
13		Гидросиликат кальция (α - гидрат) $\alpha\text{-C}_2\text{S}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2:1:1	Орторомбическая	3-0594	95-200	4,22(40%); 3,82(20%); 3,0495(100%); 2,84(60%); 2,70(80%); 2,47(30%); 2,35(40%); 1,90(80%); 1,85(40%); 1,80(60%); 1,73(40%); 1,66(60%); 1,54(40%)
14		Гидрат $\alpha\text{-C}_2\text{S}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2:1:1	--	3-065	--	4,83(40%); 4,26(60%); 3,55(40%); 3,38(40%); 3,28(40%); 3,0598(80%); 2,93(100%); 2,42(20%); 2,40(40%); 2,24(40%); 2,07(40%); 1,96(60%); 1,88(60%); 1,82(60%); 1,64(40%)
15		Гидрат $\alpha\text{-C}_2\text{S}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2:1:1	--	3-325	--	5,35(30%); 4,63(10%); 4,22(90%); 3,90(80%); 3,54(80%); 3,27(100%); 3,09(30%); 3,07(80%); 2,80(80%); 2,77(30%); 2,71(90%); 2,69(20%); 2,65(60%); 2,60(80%); 2,56(30%); 2,52(30%); 2,47(10%); 2,41(90%); 2,31(20%); 2,27(20%); 2,24(30%); 2,18(50%); 2,16(30%); 2,10(20%); 2,08(30%); 2,06(40%); 2,03(30%); 2,02(20%); 1,98(50%); 1,955(30%); 1,925(50%); 1,89(30%); 1,872(40%); 1,842(20%); 1,82(50%); 1,788(80%); 1,737(40%); 1,712(40%); 1,687(10%)

Продолжение табл. б. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16		Гидросиликат кальция	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3:1:2	Орторомбическая	3-0669		8,8(60%); 3,33(60%); 3,04(60%); 2,92(100%); 2,84(60%); 2,46(40%); 2,17(20%); 2,09(60%); 2,03(20%); 2,00(40%); 1,88(80%); 1,77(80%); 1,70(60%); 1,69(20%); 1,64(40%); 1,58(60%); 1,51(40%); 1,44(40%)
17		Гидросиликат кальция (с)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,3-1)\text{H}_2\text{O}$	2,1:0,3:1	«-»	9-329		5,43(20%); 4,10(10%); 3,80(20%); 3,31(10%); 3,01(100%); 2,84(20%); 2,70(60%); 2,56(20%); 2,48(40%); 2,31(5%); 2,14(5%); 1,91(100%); 1,89(80%); 1,80(60%); 1,67(20%); 1,55(40%); 1,485(10%); 1,45(10%)
18		Гидросиликат кальция	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq} \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$	1:1-1:1,5	«-»	9-120		5,50(70%); 3,49(10%); 3,29(10%); 3,07(100%); 2,97(100%); 2,81(100%); 2,52(40%); 2,48(40%); 2,41(20%); 2,28(70%); 2,22(20%); 2,14(70%); 2,07(20%); 2,00(70%); 1,88(20%); 1,83(100%); 1,80(40%); 1,76(20%); 1,73(20%); 1,67(100%); 1,62(40%); 1,60(20%); 1,56(10%); 1,55(50%); 1,52(20%); 1,50(40%); 1,432(50%); 1,408(50%)
19		Гидрат $\alpha\text{-C}_2\text{S}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2:1:1	«-»	3-588	95-200	4,23(40%); 3,83(20%); 3,05(100%); 2,85(60%); 2,71(80%); 2,48(60%); 2,36(40%); 1,90(80%); 1,85(50%); 1,80(60%); 1,74(40%); 1,66(60%); 1,54(40%)

Продолжение табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
20		Гидросиликат кальция	$10\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2:1:1,2	Орторомбическая	3-02448		5,33(40%); 4,18(100%); 3,91(10%); 3,53(80%); 3,27(100%); 3,05(40%); 2,89(80%); 2,80(80%); 2,72(60%); 2,66(60%); 2,59(60%); 2,51(40%); 2,41(100%); 2,32(40%); 2,24(60%); 2,15(60%); 2,05(60%); 1,98(40%); 1,95(60%); 1,92(80%); 1,83(60%); 1,768(100%); 1,71(80%); 1,65(100%)
21		Гидросиликат кальция	$6\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:1,5: 0,75	-«-	3-0548		4,31(60%); 3,69(40%); 3,46(40%); 3,40(20%); 3,23(60%); 3,11(100%); 2,99(40%); 2,95(20%); 2,87(40%); 2,72(40%); 2,65(40%); 2,59(40%); 2,26(80%); 2,07(80%); 2,04(40%); 1,99(20%); 1,95(50%); 1,90(20%); 1,84(40%); 1,80(40%); 1,76(40%); 1,70(80%)
22		Кальцевый хондродит	$5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,5:1:0,5	Моноклинная $a_0=11,42 \text{ \AA}$, $b_0=5,05 \text{ \AA}$, $c_0=8,94 \text{ \AA}$	11-300	400-800	8,54(20%); 5,42(80%); 4,34(40%); 3,98(50%); 3,79(70%); 2,67(40%); 3,31(80%); 3,23(5%); 3,11(5%); 3,02(100%); 2,92(80%); 2,89(80%); 2,84(5%); 2,76(80%); 2,69(60%); 2,57(70%); 2,54(70%); 2,51(60%); 2,48(60%); 2,46(20%); 2,41(5%); 2,36(20%); 2,27(40%); 2,02(40%); 1,914(5%); 1,908(100); 1,896(50%); 1,87(5%); 1,846(50%); 1,82(59%); 1,801(70%); 1,775(40%); 1,761(60%); 1,695(40%); 1,682(70%); 1,657(80%); 1,619(30%); 1,599(5%); 1,575(5%)

Продолжение табл. 6.1

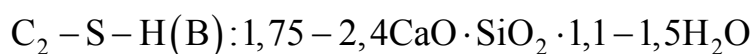
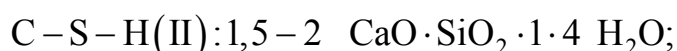
1	2	3	4	5	6	7	8	9
23		Гидросиликат кальция	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3:1:2	Моноклинная $a_0=11,42 \text{ \AA}$, $b_0=5,05 \text{ \AA}$, $c_0=8,94 \text{ \AA}$	11-502		8,6(100%); 4,99(20%); 4,24(10%); 3,84(10%); 3,56(10%); 3,26(80%); 3,01(100%); 2,88(60%); 2,84(60%); 2,74(10%); 2,60(10%); 2,47(40%); 2,29(20%); 2,18(10%); 2,08(60%); 1,99(10%); 1,901(10%); 1,865(60%); 1,833(10%); 1,75(10%); 1,684(30%); 1,619(10%); 1,56(30%); 1,56(30%); 1,498(10%); 1,436(20%)
24		Фаза Y	$6\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2:1:0,3	Триклинная $a_0=6,84 \text{ \AA}$, $b_0=6,94 \text{ \AA}$, $c_0=12,99 \text{ \AA}$	11-507	350- 800	6,90(25%); 4,61(10%); 3,435(70%); 3,349(25%); 3,293(20%); 3,258(25%); 3,209(5%); 3,067(50%); 1,986(40%); 2,89(25%); 2,86(15%); 2,823(35%); 2,7N ₀ (10%); 2,718(20%); 2,634(15%); 2,594(2%); 2,556(25%); 488(2%); 2,473(2%); 2,29(100%); 2,27(5%); 2,243(2%); 2,135(5%); 2,02(10%); 1,936(5%); 1,725(2%); 1,716(25%); 1,635(2%)
25		Гидросиликат кальция	$10\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2:1:1,2	Орторомбическая	3-0247		5,34(25%); 4,19(100%); 3,92(50%); 3,54(75%); 3,28(100%); 3,06(25%); 2,90(75%); 2,81(75%); 2,79(50%); 2,67(50%); 2,60(50%); 2,52(25%); 2,42(100%); 2,33(25%); 2,24(50%); 2,15(50%); 2,05(50%); 1,98(25%); 1,95(50%); 1,92(75%); 1,84(50%); 1,78(100%); 1,73(75%); 1,71(75%); 1,65(100%)

Окончание табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
26		Гидросиликаты кальция	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot(2-4)\text{H}_2\text{O}$	3:1:2-4		11-211		9,8(100%); 3,7(100%); 2,80(90%)
27			$\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,5:1: 0,25		7-302		19(100%); 9,4(100%); 4,13(100%)
28			$6\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2:1:0,6		3-0728		3,07(80%); 2,86(80%); 2,82(100%)
29			$6\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2:1:0,6		3-0735		3,06(80%); 2,82(80%); 2,81(100%)
30		Волластонит	$\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$		Триклинная $a_0=7,88 \text{ \AA}$, $b_0=7,27 \text{ \AA}$, $c_0=7,03 \text{ \AA}$	3-0626		3,83(20%); 3,51(40%); 3,30(60%); 3,20(10%); 3,10(40%); 2,98(100%); 2,46(20%); 2,34(10%); 2,30(10%); 2,18(20%); 2,01(10%); 1,98(10%); 1,83(60%); 1,79(10%); 1,75(20%); 1,71(20%)4 1,60(20%); 1,53(10%); 1,47(10%); 1,45(10%); 1,36(10%)

Изложенное выше показывает, что все гидросиликаты кальция являются нестехиометрическими соединениями, у которых соотношение атомов Ca, Si, O и H дробное.

Некоторые из них являются соединениями переменного состава – бертоллидами с довольно широкими областями гомогенности. Бертоллидами являются фазы: C–S–H(I), C–S–H(II), разновидность C–S–H(I)–C–S–H(II) и C₂–S–H(A, B, C). Они имеют состав:



Здесь 0,8–1,5CaO; 0,5–2,5H₂O; 1,5–2CaO; 1–4H₂O; 0,8–1,33CaO; 0,5–2H₂O – области гомогенности.

Наличие таких широких областей гомогенности является признаком твёрдого раствора внедрения. Атомы Si, Ca, O, H не взаимозамещаемы, так как имеют разные размеры, валентность и энергетические характеристики. Бертоллиды C–S–H(I), C–S–H(II) и C–S–H(B) представляют собой непрерывный набор сходных химических соединений с нерациональной формулой, лежащих в границах областей гомогенности, которые определяются валентными отношениями компонентов. Области гомогенности в твёрдых растворах внедрения – это границы валентных насыщений. Твёрдые растворы C–S–H(I) и C–S–H(II) считаются наполовину закристаллизованными гидросиликатами кальция. Элементарная ячейка у них одинакова – она орторомбическая. Параметры *a* и *b* одинаковы и равны соответственно 1,12 нм и 0,73 нм.

Параметр «*c*» разный. Для C–S–H(I) *c*=0,9–1,4 нм, для C–S–H(II) *c*=1,0 нм. Твёрдый раствор CSH(B) является практически аморфным гидросиликатом кальция, так как даёт на рентгенограммах только три рефлекса при 0,305 нм, 0,28 нм, 0,18 нм.

ГСК тоберморитовой группы кристаллизуются в орторомбической кристаллической решётке и имеют параметры "*a*" и "*b*" такие же, как и у твёрдого раствора C–S–H(I). Но параметр "*c*" у них разный, что является следствием разного количественного состава, при одинаковом

качественном составе. Хотя тоберморитов много, ни один из них не обладает какими-то особыми свойствами по сравнению с другими. Все тобермориты вписываются в области гомогенности твёрдых растворов $C-S-H(I)$ и $C-S-H(II)$ и являются нестехиометрическими химическими соединениями, образованными на базе этих твёрдых растворов. Качественный и количественный состав ГСК зависят от большого числа параметров синтеза, поэтому структура их практически не воспроизводима. Образуются всегда сходные по структуре метастабильные ГСК, которые при изменении условий синтеза переходят в другие.

Нестехиометричность, переменный состав и соотношения $C:S:H$, приведённых в табл.6.1 гидросиликатах кальция, позволяют считать, что все гидросиликаты кальция являются членами непрерывного ряда твёрдого раствора внедрения с переменным числом атомов в элементарной ячейке: $0,5-3CaO \cdot 0,5-2SiO_2 \cdot 0,15-2H_2O$.

В состав областей гомогенности твёрдых растворов входят как нестехиометрические, так и стехиометрические гидросиликаты кальция. Стехиометрические соединения постоянного состава, например $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O (CaH_2SiO_4)$ никакими особыми свойствами не обладают.

Растворимость в твёрдом состоянии в первую очередь определяется характером химической связи. Большую роль при этом играют подобие кристаллических решёток и размерный фактор – соотношение атомных радиусов компонентов, образующих твёрдый раствор. В соответствии с правилом Руайе различие в размерах атомов компонентов не должно превышать 8-15%.

Ионно-атомные радиусы элементов, образующих гидросиликаты кальция, отличаются между собой

$$Si - 0,116 \text{ нм}, O - 0,05 \text{ нм}, H - 0,0529 \text{ нм}, Ca - 0,19 \text{ нм}.$$

Размеры рёбер тетраэдров SiO_4^{4-} и октаэдров CaO_6 также различны и равны соответственно: 0,27 нм и 0,38 нм. Несмотря на такое различие в размерах, CaO , SiO_2 и H_2O образуют непрерывный ряд твёрдых растворов внедрения, которые могут быть только ограниченными. В твёрдых растворах внедрения при определённой концентрации растворённого вещества напряжения в решётке растворителя могут стать столь значительными, что само существование твёрдого раствора будет невозможным.

Энергия связи в SiO_2 , H_2O и CaO соответственно равны: $\text{Si}-\text{O}-468,9$ кДж/моль, $\text{H}-\text{OH}-460,6$ кДж/моль. Все три связи по величине близки между собой. Следовательно, между SiO_2 , H_2O и CaO возможно образование твёрдых растворов.

Известно, что если энергия взаимодействия разных атомов больше полусуммы энергии взаимодействия одинаковых атомов, то образуется химическое соединение. Это означает, что энергия связи $E_{\text{Si-O-Ca}}$ должна быть больше полусуммы энергии связи одинаковых атомов $E_{\text{Si-Si}}$, $E_{\text{Ca-Ca}}$, $E_{\text{O-O}}$. $E_{\text{Ca-Ca}} = 25,1$ кДж/моль, $E_{\text{O-O}} = 210$ кДж/моль, $E_{\text{Si-Si}} = 222$ кДж/моль.

$$\frac{1}{2}(E_{\text{Si-Si}} + E_{\text{Ca-Ca}} + E_{\text{O-O}}) = \frac{1}{2}(222 + 25,1 + 210) = \frac{1}{2}457,1 = 228,5 \text{ кДж/моль.}$$

Так как связи $E_{\text{Si-O}} = 468,9$ кДж/моль, а $E_{\text{Ca-O}} = 485,7$ кДж/моль, то ясно, что энергия химической связи $E_{\text{Si-O-Ca}}$ больше полусуммы энергии связи одинаковых атомов. Это означает, что твёрдые растворы, образуемые SiO_2 , H_2O и CaO , являются химическими соединениями переменного состава.

При растворении твёрдых веществ друг в друге ведущая роль принадлежит характеру химической связи. Вещество с пристрастно-направленными ковалентными связями всегда является плохим растворителем для других веществ. Связь $\text{Ca}-\text{O}$ самая прочная. Поэтому при самых высоких температурах ($400-800^\circ\text{C}$), когда связь $\text{Ca}-\text{O}$ ослабляется, растворителем является CaO . В химическом составе индивидуальных фаз, полученных при высоких температурах, преобладает CaO , несмотря на очень плохую растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в этих условиях. Связь $\text{H}-\text{OH}$ менее прочна, поэтому при низких температурах в зависимости от условий синтеза растворителем может быть вода, что подтверждается данными табл.6.1. Длина (энергия) связи $\text{Si}-\text{O}$ близка по величине $\text{H}-\text{OH}$. Поэтому, как при низких температурах, так и при более высоких температурах, вплоть до 400°C растворителем является SiO_2 .

Процессы схватывания и твердения, протекающие в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, не зависят от того, рациональный или нерациональный состав имеют образующиеся при этом гидросиликаты кальция и какова степень их закристаллизованности.

Ограниченная растворимость в твёрдом состоянии приводит к образованию пересыщенных, неустойчивых растворов. Разница в размерах атомов Ca, Si, O и H, а также неустойчивость твёрдых растворов является причиной их распада на метастабильные соединения переменного состава - гидросиликаты кальция.

В соответствии с теорией Курнакова, гидросиликаты кальция – это бертоллиды в широком смысле слова, представляющие собой фазы переменного состава, внутри области гомогенности которых попал случайно рациональный состав, не обладающий специфическими свойствами и при изменении температуры переходящий в другие фазы.

Твёрдый раствор состава $(1-1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5-2,5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тобермориты обладают самой высокой степенью конденсации кремнекислородных тетраэдров. Они же обладают и «вяжущими» свойствами. Поэтому наибольшее значение имеют гидросиликаты кальция тоберморитовой группы.

Гидросиликаты кальция этой группы являются главным компонентом связующего вещества в большинстве автоклавных цементно-кремнеземистых или известково-кремнеземистых строительных материалов. Гидросиликаты кальция в пределах тоберморитовой группы характеризуются непрерывной изменчивостью химического состава и устойчивы до температуры 140°C.

Хотя кристаллохимическая структура гидросиликатов кальция расшифрована [57]. Однако эта классификация учитывает лишь различие кремнекислородного мотива и не отражает химическую специфику гидросиликатов кальция. Она не отвечает на вопрос: почему в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ возможно образование разнообразных кристаллических структур. Она не отвечает на вопрос: почему так велико влияние на процессы образования гидросиликатов кальция условий кристаллизации: температуры, отношения Ca/Si, В/Т, природы кремнеземистой составляющей. Это понимание очень важно. Существенной особенностью материальной кристаллической решётки является её динамический характер, возможность образования метастабильных структур и различных дефектов в стабильной структуре в зависимости от условий её образования.

Гидросиликаты кальция, образующиеся в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ не подчиняются закону постоянства состава, закону простых и кратных отношений и закону эквивалентов. Температура, наличие примесей в

системе, состояние кремнезёмистой составляющей (метод приготовления её, а значит, дефектность) – все эти факторы влияют на химическую природу образующихся гидросиликатов кальция. При изменении условий гидросиликаты кальция переходят из одного вида в другой. Это значит, что гидросиликаты кальция являются метастабильными соединениями переменного состава, бертоллидами по Курнакову. В работах русских учёных Менделеева, Коновалова и Курнакова была доказана идея непрерывной организации вещества ГСК подтверждают эту идею.

С позиций современной квантовой механики химическое взаимодействие есть проявление волновых свойств электронов. В соответствии с этим принципом химические соединения могут быть образованы из любого числа атомов. Гидросиликаты кальция своим переменным химическим составом подтверждают главный принцип квантовой механики – непрерывность химического воздействия. Все важные для промышленности материалы: стекла, сплавы, растворы, полупроводники, катализаторы, затвердевшие минералы цементного клинкера являются соединениями переменного состава с валентнонасыщенными связями между атомами и ионами их образующими.

Для решения вопроса и кислотно или основным характере гидросиликатов кальция было использовано понятие электроотрицательности (ЭО).

Понятие электроотрицательности имеет эквивалент в учении о кислотах и основаниях и по теории Льюиса может характеризовать его кислые и основные свойства. Расчёт электроотрицательности гидросиликатов кальция вели по методу, который применили Бокий и Бацанов. Используя представления Сандерсена электроотрицательность условной «молекулы» ГСК вычисляли как среднегеометрическое электроотрицательностей всех индивидуальных атомов до их комбинации. В табл.6.2 приводятся электроотрицательности гидросиликатов кальция, H_2SiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2O и H_4SiO_4 .

Т а б л и ц а 6.2

Электроотрицательности гидросиликатов кальция,
 H_2SiO_3 , $Ca(OH)_2$, H_2O и H_4SiO_4

Наименование гидросиликата кальция	Формула ГСК	Электроотрицательность (ЭО)
Гиллебрандит	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O$	2,41
Афвиллит	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	1,40
Фошагит	$4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,15H_2O$	1,53
Ксонотлит	$6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	1,29
Риверсайдит	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$	1,26
Тоберморит	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$	1,22
Пломбиерит	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O$	1,14
Гиролит	$2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O$	1,50
Окениит	$CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	1,85
Трускотит	$CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 0,67H_2O$	1,94
Некойт	$CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	1,85
H_2SiO_3 (поликремниевая кислота)		2,71
$Ca(OH)_2$		2,26
H_2O		2,57
H_4SiO_4		2,96

Значения ЭО индивидуальных атомов брали из работы. Данные табл. 6.2 показывают, что все гидросиликаты кальция обладают основными свойствами. В пределах одного кремнекислородного мотива гидросиликаты кальция резко отличаются между собой по значениям ЭО. В гидросиликатах кальция со структурой волластонита (некойт, окениит, ксонотолит, фошагит, гиллебрандит) ярко выраженными основными свойствами обладают те, у которых повышенное содержание CaO . Тоберморитовая группа имеет особенно низкие значения электроотрицательностей, что объясняется повышенным содержанием воды, наличием добавочных ионов гидроксита и кислорода. В группе гиролита (гиролит, трускотит) содержание воды в гидросиликатах кальция меньше, что приводит к повышению основных свойств.

Таким образом, гидросиликаты кальция являются соединениями переменного состава, бертоллидами, обладающими основными свойствами.

Дегидратация ГСК с разной степенью конденсации кремнекислородных тетраэдров и обогащения компонентами CaO и H₂O приводит к образованию силикатов с разным кремнекислородным мотивом. Так, при дегидратации твёрдых растворов CSH(V), C-S-H-(I), гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, группы гиролита образуется, как правило, волластонит или псевдоволластонит. При дегидратации ГСК с менее конденсированным кремнекислородным мотивом образуется γ - и β -модификация ортосиликата кальция 2CaO·SiO₂. Это значит, что не существует одного реального или мнимого химического соединения, на основе которого образовались бы все ГСК.

По классификации Сироты ГСК – это бертоллидные фазы, представляющие собой твёрдые растворы компонентов друг в друге в реально существующих модификациях при наличии других промежуточных фаз дальтониidных или бертоллидных типов.

По современным данным цементный «гель» состоит преимущественно из кристаллов ГСК и в меньшем количестве из гидроалюминатов кальция. Присхватывании и твердении при обычных температурах образуются ГСК относящиеся к тоберморитовой группе CSH(V). По разным данным их удельная поверхность составляет 200-400 м²/2. Это значит, на кристаллы ГСК достигают толщины только двух-трёх элементарных слоёв.

Установление химической природы гидросиликатов кальция имеет существенное значение механизма их образования, и их вяжущих свойств. Высокую реакционную способность нестехиометрических соединений ГСК можно объяснить с позиций химической теории фаз переменного состава согласно которой нестехиометрические соединения – это фазы, содержащие элементы с непрерывно изменяющейся по влияниям факторов равновесия валентностью. В качестве исходных активных веществ ГСК являются нестехиометрические соединения: оксид кремния SiO₂, оксид кальция CaO, минералы β -C₂S, C₃S и вода H₂O, которые являются бертоллидными фазами. В основе реакционной способности бертоллидных фаз лежит изменение валентности элементов, образующих фазы.

6.1.3. Гранулометрический состав гидросиликатов кальция (ГСК) и влияние на него добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) и апротонных кислот (АК)

Основным связующим веществом в бетонах являются ГСК. Большое значение для связующих свойств ГСК имеют размеры кристаллитов или блоков мозаики L_d и их гранулометрический состав, то есть однородность структуры.

Было исследовано влияние добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) и апротонных кислот (АК) на гранулометрический состав ГСК.

Блоки мозаики – это области однородности кристаллической структуры внутри кристаллов, поэтому величина их может дать существенную информацию о степени упорядоченности и удельной поверхности кристаллов гидросиликатов кальция. Величину блоков мозаики L_d определяли по формуле Селякова

$$L_d = \frac{\lambda \cdot 180^\circ}{\pi \Delta\theta \cos \theta},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения медного анода, равная 0,1537 нм; $\Delta\theta$ – полуширина пика B , выраженная в градусах.

Были определены размеры блоков мозаики для 5 и 4 семейств атомных плоскостей.

Так как рентгеновские лучи чувствуют все поверхности раздела кристалла, то размер кристаллитов определённый рентгеновским методом безусловно меньше размера частиц, найденный методом газовой адсорбции.

Данные о размерах блоков мозаики кристаллов гидросиликатов кальция, полученных с добавками поверхностно-активных веществ и апротонных кислот представлены в табл. 6.3 и 6.4 соответственно.

Из табл. 6.3 видно, что при 30°C анионоактивное вещество ТДСН при концентрации 50 мг/дм³ на величину блоков мозаики кристаллов гидросиликатов кальция влияния почти не оказывает. При концентрации 250 мг/дм³ оно уменьшает размеры блоков мозаики для плоскостей с межплоскостными расстояниями 0,303; 0,31; 0,192 нм. Для остальных расстояний L_d возрастает. При повышении температуры до 50 и 75°C величина блоков мозаики L_d с этим веществом уменьшается почти для всех межплоскостных расстояний.

Таблица 6.3

Величина блоков мозаики L_d гидросиликатов кальция, полученных с добавками ПАВ

№ п/п	Наименование добавки	Концентрация, мг/дм ³	Основные линии (нм)						Основные линии (нм)										
			0,577-0,613		0,301-0,318		0,187-0,182		0,577-0,613		0,301-0,318		0,187-0,182						
			L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм					
			Температура 30°C						Температура 50°C										
1	Без ПАВ	-	66,0	76,0	80,0	40,0	40,0	-	66,0	62,5	80,0	60,0	60,0	-	57,0	68,0	100,0	76,0	40,0
2	Алкамон ОС-2	50 250	54,0 60,0	76,0 64,0	80,0 50,0	50,0 70,0	50,0 40,0	-	31,5 76,0	44,5 39,5	80,0 -	-	-	-	44,5 57,0	46,0 62,55	80,0 53,0	-	80,0 40,0
3	ТДСН	50 250	66,0 78,0	70,0 60,0	80,0 65,0	40,0 40,0	40,0 40,0	-	57,0 66,0	76,0 62,5	80,0 62,0	50,0 40,0	50,0 40,0	-	101,0 66,0	68,0 35,5	100,0 0	-	-
4	«Прогресс»	50 250	- -	30,0 30,0	30,0 30,0	30,0 20,0	30,0 20,0	30,0 20,0	- -	40,0 20,0	20,0 30,0	30,0 30,0	30,0 30,0	20,0 20,0	- -	40,0 30,0	30,0 20,0	40,0 30,0	20,0 20,0
5	ДС-РАС	50 250	57,0 57,0	60,0 60,0	62,0 60,0	80,0 60,0	80,0 60,0	-	60,0 60,0	60,0 70,0	60,0 80,0	80,0 80,0	80,0 80,0	-	50,0 50,0	70,0 60,0	60,0 80,0	70,0 60,0	-
6	АНП-2	50 250	- -	60,0 50,0	70,0 60,0	80,0 70,0	80,0 40,0	-	- -	50,0 50,0	80,0 70,0	70,0 70,0	70,0 40,0	70,0 40,0	- -	50,0 70,0	60,0 100,0	90,0 1000,0	-
7	Катанин	50 250	50,0 50,0	60,0 60,0	80,0 50,0	80,0 60,0	80,0 60,0	-	60,0 50,0	65,0 50,0	75,0 60,0	80,0 70,0	80,0 70,0	-	50,0 50,0	60,0 70,0	80,0 70,0	70,0 80,0	-

Таблица 6.4

Величина блоков мозаики L_d гидросиликатов кальция, полученных с добавками апротонных кислот

№ п/п	Наименование добавки	Концентрация, мг/дм ³	Основные линии (нм)						Основные линии (нм)								
			0,301-0,318		0,192		0,187		0,301-0,318		0,192		0,187		0,301-0,318		
			Температура 30 ⁰ С						Температура 50 ⁰ С						Температура 75 ⁰ С		
			L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм	L_d , нм
1	Без добавок	-	76,0	80,0	40,0	40,0	35,0	62,5	80,0	10,0	76,0	40,0	40,0	100,0	76,0	40,0	40,0
2	AlCl ₃	50 250	20,0 25,0	20,0 20,0	40,0 40,0	40,0 40,0	13,0 13,0	30,0 30,0	30,0 30,0	13,0 13,0	38,0 38,0	20,0 25,0	20,0 25,0	80,0 53,0	- 80,0	- 40,0	- 40,0
3	CaCl ₂	50 250	15,0 30,0	25,0 30,0	30,0 45,0	11,0 13,0	30,0 30,0	20,0 20,0	20,0 20,0	25,0 27,0	30,0 30,0	27,0 25,0	27,0 25,0	100,0 0	- -	- -	- -
4	FeCl ₃	50 250	33,0 33,0	30,0 30,0	40,0 30,0	30,0 30,0	30,0 30,0	20,0 32,0	25,0 30,0	70,0 30,0	30,0 30,0	15,0 15,0	15,0 15,0	30,0 20,0	40,0 30,0	20,0 20,0	20,0 20,0
5	BeCl ₂	50 250	50,0 70,0	80,0 150,0	85,0 90,0	65,0 70,0	60,0 60,0	90,0 90,0	90,0 90,0	22,0 21,0	30,0 30,0	15,0 20,0	15,0 20,0	60,0 80,0	70,0 60,0	- -	- -

Катионактивное вещество «алкамон ОС-2» при концентрации 50 мг/дм³ значительно уменьшает величину блоков мозаики L_d кристаллов ГСК. Особенно это наблюдается при температурах 50 и 75°C. При концентрации 250 мг/дм³ уменьшает величину блоков мозаики для расстояния 0,305 нм (при температуре 50°C). Почти в 2 раза уменьшается величина L_d для расстояний 0,304-0,310 и 0,192 нм при температурах 50 и 75°C соответственно.

Анионактивное вещество ДС-РАС при обеих концентрациях при всех температурах уменьшает величину блоков мозаики L_d почти в 2 раза для всех приведённых расстояний, кроме одного (0,187 нм).

Анионактивное вещество «прогресс» при обеих концентрациях (50 и 250 мг/дм³) при температуре 30°C уменьшает величину блоков мозаики L_d для большинства расстояний в 2,5 раза. Повышение температуры до 50 и 75°C также способствует тому, что это вещество для всех расстояний уменьшает величину блоков мозаики L_d в 1,5-4 раза. Катионактивное вещество АНП-2 при обеих концентрациях при температурах 30, 50, 75°C для одних расстояний уменьшает величину L_d , для других – увеличивает. С катионактивным веществом катапином при 30, 50, 75°C при обеих концентрациях изменение величины L_d носит колебательный характер.

Из табл.6.4 видно, что апротонные кислоты $AlCl_3$, $CaCl_2$, $FeCl_3$ при обеих концентрациях (50 и 250 мг/дм³) 30 и 75°C оказывают более сильное влияние на величину блоков мозаики L_d . Величина L_d уменьшается в 2-4 раза, особенно для расстояний 0,305-0,192 нм.

Особенно мелкие кристаллы растут для расстояния 0,182 нм. Из трёх названных добавок более сильное влияние, оказывает $CaCl_2$ затем следуют $AlCl_3$, $FeCl_3$. Крупные катионы Al^{3+} (радиус катиона Al^{3+} равен 0,143 нм), (радиус катиона Fe^{3+} равен 0,163 нм), Ca^{2+} (радиус катиона Ca^{2+} равен 0,19 нм), внедрившиеся в структуру, мешают формированию кристаллитов ГСК.

Апротонная кислота $BeCl_2$ при концентрациях 50 и 250 мг/дм³ уменьшает величину блоков мозаики L_d только при температуре 75°C в 2-5 раз. При температуре 30 и 50°C добавка $BeCl_2$ уменьшает величину L_d только для расстояния 0,305 нм; для расстояний 0,192 и 0,187 нм наблюдается даже увеличение величины L_d . Маленькие катионы Be^{2+}

(радиус атома Be равен 0,113 нм), внедрившиеся в структуру, не мешают формированию кристаллитов ГСК, при температурах 30 и 50°C. При 75°C увеличивается подвижность атомов в структуре, увеличивается концентрация тепловых вакансий, что мешает формированию кристаллитов ГСК, влияние же катионов Be^{2+} становится незначительным.

С добавками всех АК как и с добавками ПАВ наблюдается гранулометрическая неоднородность структуры ГСК. Прочность гидросиликатов кальция, как поликристаллических веществ, сильно зависит от величины блоков мозаики. Определение величины блоков мозаики L_d позволяет приближённо судить о гранулометрической неоднородности структуры гидросиликатов кальция и их химической активности.

Если блоки мозаики L_d , различные по структуре и составу объединяются произвольно, то образуются нестехиометрические фазы переменного состава. Нестехиометрия ГСК определяется и размерами блоков L_d , так как от них зависят координационные числа (число валентных связей) атомов. Чем меньше величина блоков, тем больше нестехиометрия. Для большинства межплоскостных расстояний размеры блоков L_d меньше 100 нм, особенно с добавками апротонных кислот (АК). Данные табл. 6.3 и 6.4 показывают, что самые мелкие кристаллы образуются с анионактивным веществом «прогресс» и апротонными кислотами $AlCl_3$, $CaCl_2$, $FeCl_3$. С этими добавками формируются метастабильные, плохо сформированные гидросиликаты кальция (ГСК). Прочность определяется не только напряжениями или размерами и дезориентировкой блоков, но и наличием метастабильных выделений. Более мелкие кристаллы как правило, более когерентно связаны с матрицей, то есть с твёрдым раствором, из которого они выделяются. Чем более когерентно связаны метастабильные кристаллы выделяющейся фазы с матрицей, тем больше величина упругих напряжений и выше прочность.

При распаде твёрдых растворов всегда возникают внутренние упругие напряжения. Чем больше их величина, тем больше упрочнение. Следовательно, с АК и анионактивным веществом «прогресс» упрочнение при схватывании и твердении должно быть больше, так как с этими добавками выделяются более мелкие когерентные кристаллы метастабильных фаз. С анионактивным веществом ТДСН, катионактив-

ным веществом алкамон ОС-2 и другими ПАВ формируются крупные кристаллы, когерентность связывания их с твёрдым раствором меньше; метастабильные фазы при этом превращаются в более равновесные и упрочнение при схватывании и твердении меньше. На это указывают все технологические исследования. Все ПАВ повышают пластичность бетонных смесей, но прочность их при этом всегда понижается.

Совместно с профессором ПГУАС Н.И.Макридиным было исследовано влияние концентрации суперплатификатора СП С-3 и способа его введения в цементное тесто на гранулометрическую неоднородность структуры ГСК в цементном камне.

Результаты исследования представлены в табл.6.5

Из табл. 6.5 следует, что размеры блоков мозаики L_d для разных семейств атомных плоскостей различны, что является следствием гранулометрической неоднородности структуры образцов цементного камня. Размеры всех блоков меньше значения, равного 100 нм. Это значит, что с добавкой СП С-3 в структуре цементного камня формируется предфазовое активное состояние, а гидросиликаты кальция имеют наноразмеры и являются наночастицами.

Совместно с профессором ПГУАС Н.И. Макридиным были рассчитаны размеры блоков мозаики L_d ГСК шлакового вяжущего в зависимости от природы активатора и условий твердения для четырёх семейств атомных плоскостей. Данные расчёта представлены в табл.6.6.

Таблица 6.5

Размеры блоков мозаики L_d ГСК с добавкой СП С-3

Серия образцов	Отношение В/Ц	Концентрация СП С-3, %	Технологический способ приготовления цементной пасты	Линии, мм			
				L_d , мм	L_d , мм	L_d , мм	L_d , мм
				0,264÷0,268	0,278÷0,279	0,280÷0,282	0,301÷0,3110
1	0,27	-	Ц+0,5Н ₂ О+0,5Н ₂ О	24,5 33,0	- -	33,0 18,0	28,0 40,0
2	0,27	1,0	Ц+(0,5Н ₂ О+0,5С-3)+ (0,5Н ₂ О+0,5С-3)	24,5 17,0	- -	- -	- -
3	0,27	0,5	Ц+(0,5Н ₂ О+0,5С-3)+ (0,5Н ₂ О+0,5С-3)	18,0 24,5	- -	21,5 15,0	28,0 16,0
4	0,27	0,5	Ц+0,5Н ₂ О+(0,5Н ₂ О+1,0С-3)	36,0 26,0	- -	110,0 36,0	- -
5	0,27	0,25	Ц+(0,5Н ₂ О+0,5С-3)+ (0,5Н ₂ О+0,5С-3)	36,0 28,0	26,0 18,0	40,0 30,0	26,0 36,0
6	0,27	0,25	Ц+0,5Н ₂ О+(0,5Н ₂ О+1,0С-3)	22,0 26,0	- -	20,0 10,0	24,0 22,0

Таблица 6.6

Величина блоков мозаики L_d наночастиц ГСК в шлаковом вяжущем

№ п/п	Активатор	Межплоскостные расстояния d_{hkl} , нм			
		0,335- 0,338	0,305- 0,307	0,286- 0,289	0,268- 0,270
1	NaOH				
	а) нормальные условия твердения	45,3	18,3	55,2	40,9
	б) тепловлажностная обработка	45,3	22,8	45,6	40,8
	Сульфатно-щелочной плав				
2	а) нормальные условия твердения	51,7	26,0	24,4	40,9
	б) тепловлажностная обработка	51,7	30,3	45,7	46,0
3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$				
	а) нормальные условия твердения	24,1	28,0	52,0	46,0
	б) тепловлажностная обработка	30,2	28,0	30,5	46,0

Табл. 6.6 показывает, что ГСК цементного камня на шлаковом вяжущем гранулометрически неоднородны.

Таблица 6.7

Величина блоков мозаики в цементном камне полученном с добавками модифицированных ГСК

№ п/п	Добавка	Модификатор добавки ГСК	Количество добавки ГСК,%	Межплоскостные расстояния d_{hke} , нм							
				0,358- 0,361 L_d ,нм	0,331- 0,336 L_d ,нм	0,304- 0,305 L_d ,нм	0,274- 0,275 L_d ,нм	0,206 L_d ,нм	0,191- 0,192 L_d ,нм	0,182 L_d ,нм	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	ГСК	Сульфанол 50 мг/дм ³ 20 ⁰ С	0,5	32,8	45,0	36,0	33,0	38,0	24,0	39,0	
2	ГСК	СПС-3 50 мг/дм ³ 20 ⁰ С	0,1	40,0	24,0	40,5	36,7	38,0	26,0	41,0	
3	ГСК	MgCl ₂ 250 мг/дм ³ 75 ⁰ С	0,1	40,0	24,0	45,5	40,8	38,0	27,5	39,0	
4	ГСК	ЛСТ 500 мг/дм ³ 20 ⁰ С	0,1	-	24,0	45,5	36,5	31,5	14,5	30,0	
5	ГСК	ЛСТ 500 мг/дм ³ 20 ⁰ С	0,5	40,0	21,5	40,5	30,5	38,0	22,5	39,0	
6	ГСК	Al(NO ₃) ₃ 250 мг/дм ³ 20 ⁰ С	0,5	-	30,0	40,5	26,0	31,7	22,5	43	

Окончание табл 6.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7	ГСК	CoCl ₂ 50 мг/дм ³ 50 ⁰ С	0,5	36,0	26,0	40,5	24,5	34,5	22,5	32,5
8	ГСК	Выравниватель «А» 250 мг/дм ³ 50 ⁰ С	0,1	40,0	40,5	38,0	19,0	42,0	26,0	39,0
9	ГСК	Выравниватель «А» 50 мг/дм ³ 50 ⁰ С	0,5	40,0	28,0	43,0	26,0	38,0	25,5	39,0

Данные таблицы показывают, что и в цементном камне гидросиликаты кальция имеют нанометровые размеры меньше 100 нм.

6.2. Дислокации и их влияние на структуру ГСК

Линии в плоскости скольжения, отделяющие области, в которых скольжение произошло, от областей, где его ещё не было, называются дислокациями. Дислокации – это геометрические нарушения типа обрыва или сдвига атомных плоскостей в кристалле/

Дислокации в кристалле являются центрами поля внутренних напряжений. Поле напряжений дислокаций распространяется на большие расстояния. Для средних и больших расстояний напряжения и деформации решётки обратно пропорциональны расстоянию от дислокации. Упругая энергия дислокации пропорциональна квадрату вектора Бюргерса. Общая упругая энергия дислокации на единицу её длины в изотропной среде равна:

$$E_{\text{упр}} = \frac{G\epsilon^2}{4\pi} \ln \frac{r}{r_0},$$

где G – модуль сдвига; ϵ – вектор Бюргерса; r_0 – радиус ядра дислокаций; r – расстояние от ядра дислокации.

В анизотропной среде упругая энергия на единицу длины дислокации равна:

$$E = (K'\epsilon^2 / 4\pi) \ln(r/r_0),$$

где K' – зависит от постоянных упругости.

Общая упругая энергия, создаваемая в кристалле вокруг дислокации принимается равной $G \cdot \epsilon^2$.

Вокруг краевой дислокации имеет место деформация сжатия в одной части кристалла и растяжения в другой. Вокруг винтовой дислокации нет ни сжатия, ни растяжения.

Ширина ядра дислокации составляет несколько периодов решётки, а длина 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. Важнейшим свойством дислокаций является их подвижность. Однако, на силу, необходимую для старта движения дислокации в кристаллической решётке, оказывает влияние положение атомов в ядре дислокации. При движении дислокации меняются смещения вокруг неё, изменяется и энергия, сосредоточенная в ядре дислокации. В результате на дислокацию действует сила:

$$F = -\frac{dE}{dx},$$

где E – энергия, обусловленная наличием дислокации.

Максимальное значение этой силы называется силой Пайерлса. Большое значение имеет ширина дислокации. Если ширина дислокации очень мала, то немногим атомам в её ядре приходится совершать большие прыжки, чтобы она могла продвинуться на одно межатомное расстояние, так как энергетический барьер может быть слишком большим.

Если в кристалле создать небольшое напряжение сдвига порядка $0,1 \text{ кг/мм}^2$, то дислокация начнёт перемещаться в кристалле, пока не встретит какое-либо препятствие, которым может быть другая дислокация, границы зерна, атом внедрения.

При встрече с препятствием дислокация искривляется, огибает препятствие образуя расширяющуюся дислокационную петлю, которая затем отшнуровывается и образует отдельную дислокационную петлю, причём в области обособленной расширяющейся петли остаётся отрезок линейной дислокации, который под воздействием внешнего напряжения будет изгибаться и весь процесс повторится. Дислокации в пересекающихся плоскостях скольжения действуют друг на друга с силами, которые обусловлены их полями напряжений. Две винтовые дислокации притягиваются, если их поля напряжений взаимно уничтожаются и отталкиваются, если они взаимно усиливаются. В пересекающихся плоскостях скольжения дислокации взаимодействуют по-другому, если они прорезают друг друга. Так как кристаллическое вещество по одну сторону от поверхности, заметаемой движущейся дислокацией смещается на вектор Бюргерса по отношению к материалу с другой стороны, каждая из дислокаций приобретает лишний уступ, по величине

и направлению равной вектору Бюргерса второй дислокации. Если этот добавочный уступ лежит в той плоскости, по которой уже прошла оставшаяся часть дислокации, то он называется перегибом, который может исчезнуть в процессе скольжения. Если уступ лежит не в той плоскости, то он называется ступенькой. Две пересекающиеся дислокации могут вступать в реакцию с рождением новой дислокации. Между параллельными краевыми дислокациями, находящимися на расстоянии r друг от друга, действует центральная сила

$$F = \mu b^2 / 2\pi r,$$

где μ – модуль сдвига.

Эта сила рассчитывается на единицу длины линии дислокации и является силой отталкивания, если винтовые дислокации одноимённые, то есть их поля напряжений усиливают друг друга. Если винтовые дислокации противоположны по знаку, так что при встрече дислокаций их поля напряжений уничтожаются, то эта сила действует как сила притяжения. Положения равновесия не существует.

Упругая энергия смешанной дислокации равна:

$$E = (Kb^2 / 4\pi) \ln(R/r_0),$$

где $R = [\mu / (1 - \nu)] \sin^2 \theta + \mu \cos^2 \theta$;

здесь ν – коэффициент Пуассона; r_0 – радиус ядра дислокации; R – радиус от ядра дислокации.

При увеличении R упругая энергия возрастает бесконечно; в реальном кристалле R ограничено поверхностью кристалла или другими дислокациями. Чтобы получить полную энергию дислокации, необходимо к приведённой выше энергии добавить энергию сосредоточенную внутри ядра дислокации. Энергия ядра дислокации равна $\mu b^3 / 10$ на один период кристаллической решётки. Энергия ядра меньше энергии, сосредоточенной вне ядра. В реальном кристалле вклад энергии ядра определяется не её величиной, а тем, что величина энергии ядра меняется, когда дислокация движется через кристалл. Если энергия ядра сильно возрастает, когда дислокация уходит из положения минимума энергии, то наблюдается сильное сопротивление её движению. Две дислокации всегда могут объединиться, образуя одну.

Вектор Бюргерса результирующей дислокации ϵ_3 будет равен сумме векторов Бюргерса дислокаций вступивших в реакцию

$$\epsilon_3 = \epsilon_1 + \epsilon_2.$$

Приведёт ли эта реакция слияния двух дислокаций к уменьшению энергии определяется выражением

$$\epsilon_3^2 < \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2,$$

то есть при таком условии упругая энергия кристалла уменьшится. Это так называемое правило Франка. Это правило можно выразить через угол θ между двумя векторами Бюргерса. Если $\theta < 90^\circ$, реакции между двумя дислокациями не будет. Если $\theta > 90^\circ$, дислокации будут притягивать и между ними произойдёт реакция. Большинство дислокаций, у которых векторы Бюргерса не равны кратчайшим векторам решётки, являются неустойчивыми и распадаются. Дислокация, у которой вектор Бюргерса больше, чем кратчайший вектор решётки, иногда не может самопроизвольно распадаться. Дислокации с наименьшими векторами Бюргерса обладают наименьшей упругой энергией; это хорошо согласуется с тем, что направление скольжения всегда оказывается кратчайшим вектором трансляции в решётке кристалла. Упругая энергия дислокации меняется в зависимости от угла θ между линией дислокации и её векторам Бюргерса.

При взаимодействии движущихся дислокаций с препятствиями происходит 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 решётку любых атомных дефектов приводит к появлению вокруг них некоторого поля упругих деформаций. Между полями упругих 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 области растяжения вблизи дислокации, то свободная энергия кристалла уменьшится за счёт 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 кривой дислокации, равна:

$$E = 0,2Gb \cdot \varepsilon \cdot r^3 \frac{\sin \theta}{R},$$

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

Так примесные атомы притягиваются дислокациями и стремятся скопиться вокруг них, образуя так называемые облака Коттреля. Количество примесных атомов, скопляющихся у дислокаций, зависит от температуры: при высоких температурах облака рассеиваются, при низких – образуются вновь. Образование облаков из примесных атомов вокруг дислокаций приводит к микронеоднородности распределения легирующих примесей. Упругое поведение вакансий и межузельных атомов соответствует появлению в кристаллах центров сжатия и расширения, поэтому точечные дефекты также притягиваются к краевым дислокациям.

В результате таких взаимодействий точечный дефект перемещается к дислокации и поглощается ею, так что полностью аннигилирует на ней.

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

Особое влияние дислокации оказывают на прочность поликристаллических материалов. Прочность идеального кристалла рассчитывается как сила, необходимая для того, чтобы оторвать атомы, ионы, молекулы друг от друга, то есть прочность кристалла должна определяться произведением величины сил химической связи между атомами на количество атомов, приходящихся на единицу площади соответствующего сечения кристалла. Однако прочность реальных кристаллов на три-четыре порядка ниже расчётной идеальной прочности. Причиной уменьшения прочности является наличие дефектов в решётке реального кристалла.

Однако прочность монокристаллических образцов, во всём объёме которых сохраняется единая ориентация кристаллографических осей ниже прочности поликристаллических образцов. В ряде случаев кристаллы с большим числом дефектов обладают более высокой прочностью, чем кристаллы с меньшим числом дефектов. Таким образом, дефекты оказывают двоякое влияние на прочность. Дислокационная теория пластической деформации объясняет двоякое действие дефектов на прочность. Согласно этой теории при пластической деформации скольжение атомных слоёв кристалла происходит не по всей плоскости сечения кристалла, а начинается на дислокациях. Уже при небольших напряжениях дислокации начинают скользить и выходят на поверхность кристалла, если на их пути не встречаются препятствия. Выход краевой дислокации на поверхность эквивалентен сдвигу части кристалла на величину, равную периоду решётки. После выхода дислокаций, если их мало, на поверхность кристалл становится прочнее. Но в реальных кристаллах плотность дислокаций и других дефектов достаточно велика, поэтому вероятность беспрепятственного выхода дислокаций на поверхность кристалла очень мала.

Размножение дислокаций на препятствиях также снижает прочность кристалла. Однако уменьшение прочности кристалла при увеличении концентрации дефектов имеет место до какого-то определённого предела. Дефекты решётки, если их много затрудняют движение дислокаций, что упрочняет кристалл. Следует идти не по пути получения бездефектных кристаллов, а по пути создания однородных материалов с оптимальной плотностью дислокаций и других дефектов. Достигнуть этого можно несколькими путями: получением мелкозернистой структуры материала, так как граница зёрен труднопроходима для дислокаций; легированием, то есть введением определённого оптимального количества примесей, которые сильно взаимодействуют с дислокациями и затрудняют их движение; оказывать такие механические воздействия на структуру, которые бы повышали количество дислокаций при деформации, дислокации при этом переплетаются, движение их затрудняется и прочность материала возрастает. Наибольшее упрочнение наблюдается при плотности дислокаций, равной $10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Учитывая большое влияние дислокаций на химические, физические и механические свойства композиционного силикатного материала, мы рассчитали плотность дислокаций ρ .

6.2.1. Плотность дислокаций в структуре ГСК

Была рассчитана плотность дислокаций ρ , см^{-2} на основании размеров наночастиц L_d . Расчёт вели по формуле

$$\rho = \frac{3}{L_d^2}, \text{ см}^{-2}.$$

Данные о плотности дислокаций в кристаллах гидросиликатов кальция, полученных с добавками ПАВ и апротонных кислот, приведены в табл. 6.8 и 6.9 соответственно. Из табл. 6.8 и 6.9 следует, что с уменьшением размеров наночастиц плотность дислокаций в них увеличивается. Сравнение величины плотности дислокаций с относительными интенсивностями линий показывает, что между ними строгой корреляции не наблюдается. Всё зависит от типа добавки.

С добавкой анионноактивного вещества ДС-РАС и катионоактивного вещества катапин при повышении температуры до 50, 75°C относительная интенсивность линии 0,613 нм и плотность дислокаций возрастают. Для линий 0,304-0,305 и 0,187 нет строгой зависимости между относительной интенсивностью и плотностью дислокаций не наблюдается.

С анионноактивным веществом «прогресс» плотность дислокаций в кристаллах гидросиликатов кальция на порядок выше, чем с добавками остальных ПАВ, но корреляции между относительной интенсивностью линий и плотностью дислокаций не наблюдается. Температура также не оказывает влияния на плотность дислокаций.

С добавками апротонных кислот BeCl_2 , AlCl_3 , CaCl_2 , FeCl_3 плотность дислокаций в кристаллах гидросиликатов кальция представлена в табл.6.9.

Таблица 6.8

Плотность дислокаций ρ в кристаллах гидросиликатов кальция, полученных в присутствии ПАВ

№ п/п	Наименование добавки	Концентра- ция, мг/л	Основные линии				
			5,77 – 6,13Å ρ, см	3,01 – 3,18Å ρ, см	1,92Å ρ, см	1,87Å ρ, см	1,82Å ρ, см
1	2	3	4	5	6	7	8
Температура 30°C							
1	Без ПАВ	-	$6,8 \cdot 10^{10}$	$5,1 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	-
2	Алкамон ОС-2	50	$1,03 \cdot 10^{11}$	$5,1 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	-
		250	$8,3 \cdot 10^{10}$	$7,3 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$	$6,1 \cdot 10^{10}$	-
3	ТДСН	50	$6,8 \cdot 10^{10}$	$6,1 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{11}$	-
		250	$4,9 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$7,1 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	-
4	«Прогресс»	50	-	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$
		250	-	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{11}$
5	ДС-РАС	50	$9,2 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$7,8 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	-
		250	$9,2 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	-
6	АНП-2	50	-	$8,3 \cdot 10^{10}$	$6,1 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	-
		250	-	$1,2 \cdot 10^{11}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{10}$

Продолжение табл. 6.8

1	2	3	4	5	6	7	8
7	Катапин	50 250	1,2·10 ¹¹ 1,2·10 ¹¹	8,3·10 ¹⁰ 8,3·10 ¹⁰	4,6·10 ¹⁰ 1,2·10 ¹¹	4,6·10 ¹⁰ 8,3·10 ¹⁰	- -
Температура 50°С							
1	Без ПАВ	-	6,8·10 ¹⁰	7,6·10 ¹⁰	4,6·10 ¹⁰	8,3·10 ¹⁰	-
2	Алкамон ОС-2	50 250	3,0·10 ¹¹ 5,1·10 ¹⁰	51,5·10 ¹¹ 1,9·10 ¹¹	4,6·10 ¹⁰ -	- -	- -
3	ТДСН	50 250	9,2·10 ¹⁰ 6,8·10 ¹⁰	5,1·10 ¹⁰ 7,6·10 ¹⁰	4,6·10 ¹⁰ 7,8·10 ¹⁰	1,2·10 ¹¹ 1,8·10 ¹¹	- -
4	«Прогресс»	50 250	- -	1,8·10 ¹¹ 7,5·10 ¹¹	7,5·10 ¹¹ 3,3·10 ¹¹	3,3·10 ¹¹ 3,3·10 ¹¹	7,5·10 ¹¹ 7,5·10 ¹¹
5	ДС-РАС	50 250	8,3·10 ¹⁰ 8,3·10 ¹⁰	8,3·10 ¹⁰ 6,1·10 ¹⁰	8,3·10 ¹⁰ 4,6·10 ¹⁰	4,6·10 ¹⁰ 4,6·10 ¹⁰	- -
6	АНП-2	50 250	- -	1,2·10 ¹¹ 1,2·10 ¹¹	4,6·10 ¹⁰ 6,1·10 ¹⁰	6,1·10 ¹⁰ 6,1·10 ¹⁰	6,1·10 ¹⁰ 1,8·10 ¹¹
7	Катапин	50 250	8,3·10 ¹⁰ 1,2·10 ¹¹	7,1·10 ¹⁰ 8,3·10 ¹⁰	5,3·10 ¹⁰ 8,3·10 ¹⁰	4,6·10 ¹⁰ 6,1·10 ¹⁰	- -

Окончание табл. 6.8

1	2	3	4	5	6	7	8
Температура 75°С							
1	Без ПАВ	-	$9,2 \cdot 10^{10}$	$6,4 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$5,1 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{10}$
2	Алкамон ОС-2	50	$1,5 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{11}$	-	-
		250	$9,2 \cdot 10^{10}$	$7,6 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{11}$
3	ТДСН	50	$3 \cdot 10^{10}$	$6,4 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	-	-
		250	$6,8 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^{10}$	-	-	-
4	«Прогресс»	50	-	$1,8 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{11}$
		250	-	$3,3 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{11}$
5	ДС-РАС	50	$1,2 \cdot 10^{11}$	$6,1 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$6,1 \cdot 10^{10}$	-
		250	$1,2 \cdot 10^{11}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	-
6	АНП-2	50	-	$1,2 \cdot 10^{11}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^{10}$	-
		250	-	$6,1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	-
7	Катапин	50	$1,2 \cdot 10^{11}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$6,1 \cdot 10^{10}$	-
		250	$1,2 \cdot 10^{11}$	$6,1 \cdot 10^{10}$	$6,1 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	-

Таблица 6.9

Плотность дислокаций ρ в кристаллах гидросиликатов кальция, полученных в присутствии апротонных кислот

№ п/п	Наименование добавки	Концентрация, мг/л	Основные линии			
			3,01–3,18Å ρ , см	1,92Å ρ , см	1,87Å ρ , см	1,82Å ρ , см
1	2	3	4	5	6	7
Температура 30°C						
1	Без добавок	-	$5,1 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	-
2	AlCl ₃	50	$7,5 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{12}$
		250	$4,8 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{12}$
3	CaCl ₂	50	$1,3 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{12}$
		250	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{12}$
4	FeCl ₃	50	$2,7 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$
		250	$2,7 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$
5	BeCl ₂	50	$1,2 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$4,1 \cdot 10^{10}$	$7,1 \cdot 10^{10}$
		250	$6,1 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^{10}$	$6,1 \cdot 10^{10}$
Температура 50°C						
1	Без добавок	-	$7,6 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	-
2	AlCl ₃	50	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{12}$
		250	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^{12}$

Окончание табл. 6.9

1	2	3	4	5	6	7
3	CaCl ₂	50	3,3·10 ¹²	7,5·10 ¹¹	2,4·10 ¹¹	1,3·10 ¹²
		250	3,3·10 ¹¹	7,5·10 ¹¹	2,4·10 ¹¹	1,7·10 ¹²
4	FeCl ₃	50	7,5·10 ¹¹	4,8·10 ¹¹	2,4·10 ¹¹	7,5·10 ¹¹
		250	2,8·10 ¹¹	3,3·10 ¹¹	2,4·10 ¹¹	7,5·10 ¹¹
5	BeCl ₂	50	8,3·10 ¹⁰	3,7·10 ¹⁰	3,7·10 ¹⁰	6,6·10 ¹⁰
		250	8,3·10 ¹⁰	3,7·10 ¹⁰	5,3·10 ¹⁰	6,4·10 ¹⁰
Температура 75°С						
1	Без добавок	-	6,4·10 ¹⁰	3·10 ¹⁰	5,1·10 ¹⁰	1,8·10 ¹¹
2	AlCl ₃	50	3,3·10 ¹¹	1,7·10 ¹¹	2,0·10 ¹¹	7,5·10 ¹¹
		250	3,3·10 ¹¹	2,4·10 ¹⁰	2,0·10 ¹⁰	4,8·10 ¹¹
3	CaCl ₂	50	3,3·10 ¹¹	4,8·10 ¹¹	3,3·10 ¹¹	4,1·10 ¹²
		250	3,3·10 ¹¹	4,1·10 ¹¹	3,3·10 ¹¹	4,8·10 ¹²
4	FeCl ₃	50	3,3·10 ¹¹	6,1·10 ¹⁰	3,3·10 ¹¹	1,3·10 ¹²
		250	3,3·10 ¹¹	3,3·10 ¹¹	3,3·10 ¹¹	1,3·10 ¹²
5	BeCl ₂	50	3,3·10 ¹¹	6,1·10 ¹¹	3,3·10 ¹¹	1,3·10 ¹²
		250	3,3·10 ¹¹	6,8·10 ¹¹	3,3·10 ¹¹	7,5·10 ¹¹

Кроме того, 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, и упрочняет кристалл. В присутствии апротонных кислот образуются кристаллы метастабильных гидросиликатов кальция с высокими плотностями дислокаций. Дислокации способствуют лучшей диффузии атомов в твёрдой фазе системы, и химическая активность таких неустойчивых гидросиликатов кальция велика. Прочность при схватывании и твердении гидросиликатов кальция с апротонными кислотами больше.

Уменьшение относительных интенсивностей линий при повышении температуры и при повышении плотности дислокаций объясняется тем, что вблизи дислокаций кристалл обладает повышенной свободной энергией и повышенной химической активностью. Попадающие в твёрдую фазу – оксид кремния – в результате адсорбции катионы кальция, ионы гидроксидов и молекулы воды, будут притягиваться дислокациями и скапливаться вокруг них, что приведёт к появлению дефектов в упаковке кристаллов гидросиликатов кальция, к их неоднородности. При повышении температуры дислокации будут сильнее взаимодействовать с атомами кристаллической решётки, а это приведёт к более сильному нарушению упорядоченности отражающих плоскостей кристаллов гидросиликатов кальция. Дислокации являются радикалами, осколками кристаллической решётки, обладающими неспаренными электронами. Как система с неспаренным электроном, имеющая нескомпенсированный электронный спин, радикал обладает рядом характерных особенностей. С одной стороны, это его высокая химическая реакционная способность, связанная с тенденцией компенсировать спин, с другой – специфические магнитные свойства.

Следовательно, гидросиликаты кальция – это неустойчивые химически незавершённые образования – поливалентные неорганические радикалы.

Это полимерные неорганические радикалы, обладающие неспаренными электронами оборванных химических связей. Обладая большой реакционной способностью ГСК кальция, связывают в монолит все компоненты твердеющих многокомпонентных систем. С добавками ПАВ плотность дислокаций лежит в пределах $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Это

значит, что расстояние между дислокациями составляет от 7,3 нм ... 727 нм до ~8 нм ... 800 нм. С добавками АК плотность дислокаций лежит в пределах $10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Это значит, что с добавками АК расстояние между дислокациями составляет от ~ 6, нм ... 670 нм до 7,3 нм ... 727 нм. Как с добавками ПАВ, так и с добавками апротонных кислот каждый атом поверхности может быть расположен вблизи дислокации. Добавки как ПАВ, так и апротонных кислот оказывают влияние не кинетику роста наночастиц гидросиликатов кальция L_d . В табл. 6.10 представлено влияние апротонной кислоты FeCl_3 на кинетику роста наночастиц ГСК.

Из табл. 6.10 следует, что без добавки, и с добавкой FeCl_3 при всех температурах для всех межплоскостных расстояний наблюдается изменение плотности дислокаций. Это означает, что в ходе синтеза под действием внутренних сил кристаллической решётки ГСК дислокации движутся в любых направлениях. Эти силы обуславливаются локальными внутренними напряжениями. На дислокации, кроме того, действуют «химические» силы, обусловленные отсутствием атомов в некоторых узлах кристаллической решётки вблизи дислокации. Если концентрация вакансий имеет равновесное значение, то дислокация не будет ни генерировать, ни поглощать вакансии путём переползания. Так как в кристаллической решётке ГСК наблюдается движение дислокаций, то это означает, что в ходе синтеза концентрация вакансий не достигает равновесного значения.

Известно, что когда краевая дислокация переползает под действием внешнего или внутреннего напряжения, то образуется или пора или скопление избыточных атомов. Переползание дислокации прекращается, если пора не заполняется или если накапливается избыточное количество атомов. Движение дислокаций позволяет утверждать, что такие условия в кристаллической решётке ГСК не реализуются.

Химическая сила равна и противоположна по знаку силе, которая создаётся напряжением.

Таблица 6.10

Кинетика образования наночастиц L_d и плотности дислокаций ρ , см с добавкой FeCl_3

№ п/п	Наименование добавки	Концентрация, мг/дм ³	Основные линии											
			0,182 нм		0,187 нм		0,303-0,306 нм		0,192 нм					
			L_d , см	ρ , см ⁻²	L_d , см	ρ , см ⁻²	L_d , см	ρ , см ⁻²	L_d , см	ρ , см ⁻²				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
Температура 30°C														
1	Без добавки:													
	а) через 5 мин	-	50,0	$1,2 \cdot 10^{11}$	37,0	$2,1 \cdot 10^{11}$	28,5	$3,6 \cdot 10^{11}$	-	-				
	б) через 1 ч		27,5	$3,9 \cdot 10^{11}$	37,5	$2,1 \cdot 10^{10}$	34,5	$2,5 \cdot 10^{11}$	-	-				
	в) через 3 ч		33,5	$2,6 \cdot 10^{11}$	51,0	$1,2 \cdot 10^{11}$	35,0	$2,4 \cdot 10^{11}$	-	-				
2	с FeCl_3													
	а) через 5 мин	50	36,0	$2,3 \cdot 10^{11}$	30,0	$3,3 \cdot 10^{11}$	26,0	$4,4 \cdot 10^{11}$	25,0	$4,8 \cdot 10^{11}$				
	б) через 1 ч		30,0	$3,3 \cdot 10^{11}$	49,0	$1,3 \cdot 10^{11}$	24,0	$5,2 \cdot 10^{11}$	27,0	$4,1 \cdot 10^{11}$				
	в) через 3 ч		33,0	$2,7 \cdot 10^{11}$	13,0	$1,8 \cdot 10^{11}$	23,0	$5,6 \cdot 10^{11}$	77,0	$5 \cdot 10^{10}$				

Окончание табл. 6.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Температура 50°C										
1	Без добавки: а) через 5 мин б) через 1 ч в) через 3 ч	-	22,0 20,5 19,0	6,4·10 ¹¹ 7,1·10 ¹¹ 7,9·10 ¹¹	43,0 39,0 34,0	1,6·10 ¹¹ 1,9·10 ¹⁰ 2,5·10 ¹¹	28,0 30,0 26,0	3,8·10 ¹¹ 3,3·10 ¹¹ 4,4·10 ¹¹	32,0 27,0 32,0	2,9·10 ¹¹ 4,1·10 ¹¹ 2,9·10 ¹¹
2	с FeCl ₃ а) через 5 мин б) через 1 ч в) через 3 ч	50	19,0 21,0 26,0	7,9·10 ¹¹ 6,8·10 ¹¹ 4,4·10 ¹¹	55,0 49,0 39,0	9,7·10 ¹⁰ 1,3·10 ¹¹ 1,9·10 ¹¹	24,0 24,0 26,0	5,2·10 ¹¹ 5,2·10 ¹¹ 4,4·10 ¹¹	24,0 32,0 35,0	5,2·10 ¹¹ 2,9·10 ¹¹ 2,4·10 ¹¹
Температура 75°C										
1	Без добавки: а) через 5 мин б) через 1 ч в) через 3 ч	-	24,0 24,0 31,0	5,2·10 ¹¹ 3,8·10 ¹¹ 3,1·10 ¹¹	43,0 43,0 43,0	1,6·10 ¹¹ 1,6·10 ¹¹ 3,1·10 ¹¹	27,0 27,0 27,0	4,1·10 ¹¹ 4,1·10 ¹¹ 4,8·10 ¹¹	39,0 32,0 55,0	1,9·10 ¹¹ 2,9·10 ¹¹ 9,9·10 ¹¹
2	с FeCl ₃ а) через 5 мин б) через 1 ч в) через 3 ч	50	18,5 30,0 39,0	8,7·10 ¹¹ 3,3·10 ¹¹ 1,9·10 ¹¹	35,0 43,0 48,5	2,4·10 ¹¹ 1,6·10 ¹¹ 1,2·10 ¹¹	31,0 29,0 24,0	3,1·10 ¹¹ 3,5·10 ¹¹ 5,2·10 ¹¹	29,0 35,0 48,0	3,5·10 ¹¹ 2,4·10 ¹¹ 1,2·10 ¹¹

Химическая сила равная и противоположная силе F , создаваемой концентрацией вакансий C , определяется по уравнению:

$$-F = (kT / \alpha \cdot \beta v^2) \ln(C / C_0).$$

Если напряжение отсутствует концентрация вакансий C , не равная равновесной концентрации C_0 , создаёт химическую силу, которая не уравновешивается силой, создаваемой напряжением. Здесь α и β – константы, равные ≈ 1 . $kT \approx 0,025$ эВ. В реальных кристаллах ГСК вакансии постоянно зарождаются и исчезают не только при росте кристаллов, но и под действием тепловых флуктуаций. По формуле Больцмана равновесная концентрация вакансий C_p в кристалле при данной температуре T определяется

$$C_p = n_a \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}},$$

где n_a – число атомов в единице объёма кристалла; k – постоянная Больцмана, равная $1,38054 \cdot 10^{-23}$ Дж·град⁻¹; E_g – энергия образования вакансий.

Для большинства кристаллов энергия образования вакансий равна 1 эВ, отсюда

$$\frac{C_p}{n_a} \approx e^{-\frac{1}{0,025}} \approx 10^{-14}.$$

При повышении температуры относительная концентрация вакансий увеличивается. Энергия образования внедрений (дефектов Френкеля) больше и составляет $3 \div 5$ эВ. Вследствие чего равновесная концентрация атомов внедрения равна:

$$C_{p.вн.} = n_a \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}}.$$

Из табл. 6.10 следует, что в ходе синтеза плотность дислокаций как уменьшается, проходя через максимум, так и увеличивается, проходя через минимум. Уменьшение плотности дислокаций вызывается или выходом дислокаций на поверхность, или взаимодействием разноимённых краевых дислокаций из разных плоскостей скольжения, которые взаимно аннигилируют. Увеличение плотности дислокаций вызывается размножением их на препятствиях. Максимумы и

минимумы на кривых $\rho = f(d_{hkl})$ обуславливаются изменением направления скольжения дислокаций в ходе синтеза. Для линии 0,182 нм характерно уменьшение плотности дислокаций; при 30°C это уменьшение проходит через максимум: сначала происходит размножение дислокаций, затем, изменив направление скольжения дислокации, встречаются на своём пути разноимённые дислокации и поглощают друг друга.

Для межплоскостного расстояния 0,187 нм наоборот более характерно увеличение плотности дислокаций, переходящее через минимум: сначала дислокации поглощают друг друга, затем, встретив препятствие, огибают его и размножаются. Для линии 0,192 нм характерно только уменьшение плотности дислокаций; без добавок это уменьшение проходит через максимум. Для линии 0,303 ÷ 0,305 нм наблюдается больше увеличение плотности дислокаций, чем уменьшение.

Внедряясь в элементарные ячейки и между плоскостями структуры ГСК, добавки АК, ПАВ и СП оказывают влияние на движение дислокаций, а именно на произведение вектора Бургерса на нормаль $b \cdot n$. Поскольку все композиционные силикатные материалы на основе системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ имеют пористую структуру, то можно утверждать, что произведение $b \cdot n$ всегда положительно. Добавки влияют только на величину поры. С добавками АК поры меньше, чем с добавками ПАВ и СП. В структуре ГСК происходит только скольжение дислокаций, а не переползание, вследствие чего переноса массы вещества не происходит и структура ГСК модулированная.

Таким образом, используя добавки различной химической природы, можно изменять плотность дислокаций, влияя тем самым на прочность и пористость изделий. Изложенное позволяет утверждать, что система $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ – это гранулометрически неоднородная дислокационная система, в которой число линий дислокаций, пересекающих единицу площади в кристалле, зависит нелинейно от времени, температуры, природы и концентрации добавки и межплоскостного расстояния. В структуре ГСК можно выделить области с различным поведением дислокационной подсистемы: области структуры ГСК, в которых угол θ между вектором Бургерса $>90^\circ$, вследствие чего дислокации притягиваются, между ними происходит реакция и плотность их увеличивается, области структуры ГСК, в которых угол θ между

векторами Бюргерса меньше 90° , вследствие чего реакций между дислокациями не происходит, и если у дислокаций вектор Бюргерса больше, чем кратчайший вектор решётки, то они не могут самопроизвольно распадаться. Это области стабильных дислокаций; области структуры ГСК, в которых векторы Бюргерса большинства дислокаций не равны кратчайшим расстояниям решётки, но не больше их, вследствие чего дислокации оказываются неустойчивыми и распадаются. Образовавшиеся дислокации продолжают скольжение и размножаются на препятствиях; в областях структуры ГСК с большим числом пересекающихся плоскостей скольжения при движении дислокаций с противоположно направленными векторами Бюргерса в пересекающихся плоскостях скольжения, они гасят друг друга.

Таким образом, функциональное пространство гранулометрически неоднородной структуры ГСК и функциональное дислокационное пространство системы, как во времени, так и в пространстве неустойчивы.

6.2.2. Роль дислокаций в процессе разрушения материалов

Дислокации играют большую роль в процессах разрушения материалов. Установлено, что причиной образования зародышевых трещин в кристаллах является перемещение дислокаций при нагружении материала. Согласно модели Стро-Мотта дислокации при движении, встречая на пути препятствие, например, границу зерна, скапливаются перед ним. У головных дислокаций находящихся у самого препятствия, напряжение на три порядка может превышать приложенное напряжение. В результате происходит слияние нескольких головных дислокаций и образование зародышевой трещины так, как показано на рис. 6.1.

В реальных условиях при нагружении материала трещина опасного размера, которая может привести к хрупкому разрушению, образуется при скоплении около ста дислокаций. При вязком разрушении развитие трещины критического размера происходит также за счёт перемещения дислокаций. Отличие вязкого разрушения от хрупкого заключается в том, что при хрупком разрушении дислокаций мало, при вязком – много. При хрупком разрушении развитие трещины не сопровождается образованием и движением дислокаций. Вязкое разрушение происходит

при раскрывающейся трещине. Для этого вида разрушения характеризуется тупая трещина. Причиной образования трещин и пор является концентрация напряжений от скопления дислокаций около различного рода включений.

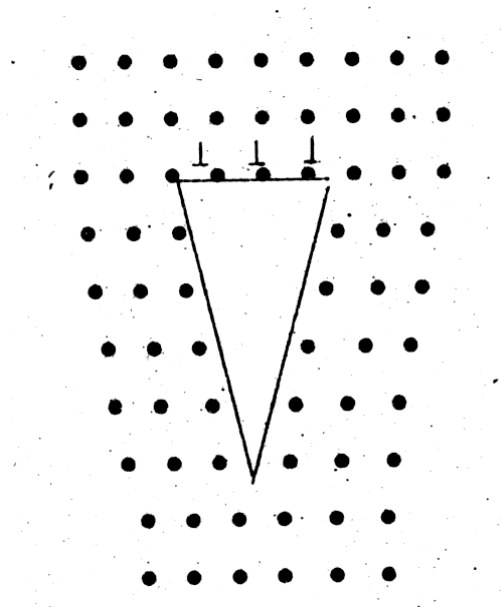


Рис.6.1. Дислокационный механизм образования трещины

Есть ли некоторый критический размер зерна или частицы, ниже которого проявляются свойства, характерные для нанокристалла, а выше – для массивного объёмного вещества. Возникает вопрос, является ли с термодинамической точки зрения переход от массивного твёрдого вещества, каким является, например, бетон, к нанокристаллическому, фазовым переходам первого рода. На первый взгляд кажется, что переход к нанокристаллическому состоянию не является фазовым переходом, так как размерные эффекты на всех свойствах проявляются постепенно и постепенно нарастают по мере уменьшения размера изолированных наночастиц или размера зёрен в компактных наноматериалах. Все строительные материалы – это дисперсные материалы с неоднородным гранулометрическим составом, то есть со значительной дисперсией размеров частиц или зёрен и можно предположить, что дисперсия размеров размывает фазовый переход. Структура и распределение частиц по размерам, то есть дисперсность, а, следовательно, и свойства наноматериалов зависят от способа их получения.

Изолированные наночастицы или нанокластеры и нанопорошки имеют свои особенные физические свойства. Частицы, составляющие на-

но порошки, занимают промежуточное положение между нанокластерами и объёмными твёрдыми веществами. При исследовании компактных нанокристаллических материалов возникают несколько проблем: 1 – проблема микроструктуры компактных наноматериалов и её стабильность; 2 – состояние межзёренных границ и их релаксация.

6.3. Гидросиликаты кальция – нанокристаллические вещества

С большинством добавок ПАВ максимальный размер наночастиц ГСК достигает ~80 нм. Исключение составляют ГСК, полученные без добавок при температуре 75°C для семейства атомных плоскостей с L_{hkl} , равным 0,192 нм, с добавкой катионактивного вещества АНП-2 при температуре 75°C и атомных плоскостей с L_{hkl} равных 0,192 нм и 0,187 нм и с добавкой анионактивного вещества тетрадецилсульфата натрия ТДСН при концентрации 50 мг/дм³ также при температуре 75°C для семейств атомных плоскостей с L_{hkl} , равных 0,613 нм и 0,192 нм. Размеры наночастиц ГСК достигают в данных случаях 100 нм. Таким образом, с большинством добавок ПАВ ГСК являются нанокристаллическими веществами, а не субмикрокристаллическими. С добавкой апротонных кислот $AlCl_3$, $CaCl_2$, $FeCl_3$ максимальный размер наночастиц ГСК составляет 45 нм, а минимальный – 10 нм, что означает, что с этими добавками формируются истинные наночастицы ГСК. На действие добавки $BeCl_2$ сильное влияние оказывает температура.

При температуре 30 и 50°C максимальный размер наночастиц достигает 90 нм; исключение составляет размер 150 нм для семейства атомных плоскостей с $L_{hkl} = 0,192$ нм при температуре 30°C. При температуре же 75°C размеры наночастиц ГСК резко уменьшаются до 30 нм и 15 нм. Истинными нанокристаллическими веществами являются и ГСК, полученные с добавкой СП С-3 и полученные с добавками модифицированных ГСК, размеры наночастиц ГСК определены только для нескольких семейств атомных плоскостей, наночастицы остальных семейств имеют размеры менее 10 нм.

6.3.1. Структурные и фазовые превращения гидросиликатов кальция

Удельная поверхность ГСК составляет 200-400 м²/г и кристаллы ГСК достигают толщины только двух-трёх элементарных слоёв. Развитая поверхность изолированных наночастиц даёт большой вклад в их свойства. Наличие вклада границ раздела фаз приводит к неаддитивности термодинамических функций, которая учитывается введением макроскопического параметра поверхностного натяжения σ , что приводит к размерным эффектам термодинамических величин. Однако в случае наночастиц необходимо учитывать зависимость поверхностного натяжения σ от размеров частиц. Чем меньше размеры частиц, тем меньше вклад объёмного эффекта и больше вклад поверхностного эффекта, то есть макроскопическое поверхностное натяжение в наносистемах является понятием условным. Наночастицы в бетонной смеси состоят из атомов разных элементов (Ca, Si, O, Al, Fe, K, Na) и имеют свободные валентности, то есть являются радикалами и легко коллективно взаимодействуют между собой, гетерогенность отсутствует, поскольку поверхность в наносистеме CaO–SiO₂–H₂O превалирует над объемом ввиду малого размера наночастиц. Влияние поверхностной энергии сказывается на термодинамических условиях фазовых превращений. В наночастицах могут возникать фазы, которые не существуют в данном веществе в массивном состоянии.

С уменьшением размера частиц вклад поверхности $F = \oint \sigma(n) dS$, где $\sigma(n)$ поверхностное натяжение вектора n , нормального к поверхности, в свободную энергию $F = F_v + F_s$ увеличивается, а объёмный вклад уменьшается. Если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива фаза 1, то есть $F_v^{(1)} < F_v^{(2)}$, то при уменьшении размера частиц с учётом F_s может оказаться, что $F_v^{(2)} + F_s^{(2)} \leq F_v^{(1)} + F_s^{(1)}$, то есть при достаточно малых размерах частиц устойчивой будет фаза (2).

Так как поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объёмной, то из последнего уравнения следует, что для понижения полной энергии системы необходима деформация кристалла, приводящая к понижению поверхностной энергии. Подобное понижение может быть реализовано изменением кристаллической структуры наночастицы по сравнению с массивным образцом.

Для плотноупакованных структур поверхностная энергия минимальна. Для металлических наночастиц наиболее предпочтительна гранецентрированная (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структуры.

Все материалы имеют координационные кристаллические решётки, и уменьшение поверхностной энергии происходит за счёт увеличения координационного числа, то есть коэффициента компактности поверхностных наночастиц.

Силикаты – природные, синтетические и гидросиликаты имеют островную (ортосиликаты), цепную, кольцевую и слоистую структуры. При изменении условий (температуры, воздействия воды, механического воздействия) один тип структуры силикатов может переходить в другой. Перечисленные структуры силикатов отличаются от координационных наличием неограниченных по протяжённости в одном или двух измерениях групп атомов, на которые как бы разбивается решётка. Если протяжённость такой группы атомов во всех направлениях конечна, то структура является островной. Если протяжённость группы атомов бесконечна в одном направлении, вдоль некоторого вектора, то структура является цепной. Атом кремния в основной элементарной структурной единице имеет координационное число $n = 4$; атом кальция в октаэдре имеет координационное число $n = 6$. Координационное число n , например, в октаэдрах зависит от структуры цепей. Предположим, что в центре октаэдра находится атом кальция, а в вершинах атомы кислорода. Каков химический состав группы CaO_n в зависимости от структуры цепи, образуемой октаэдрами. Для определения координационного числа n сложим структурные дроби для атомов кислорода O в каждой позиции. Если октаэдры соединяются в цепи так, что четыре атома кислорода принадлежат только данной координационной сфере, а оставшиеся 2 атома кислорода являются общими между данным и соседним октаэдром, то отсюда следует, что на один атом кальция приходится n атомов кислорода, где $n = \frac{4}{1} + \frac{2}{2} = 5$ и координационная сфера имеет состав CaO_5 . Если октаэдры соединяются в цепи противоположными рёбрами, то $n = \frac{2}{1} + \frac{4}{2} = 4$ и координационная сфера имеет состав CaO_4 .

Если октаэдры соединяются гранями, то $n = \frac{6}{2} = 3$ и координационная сфера имеет состав CaO_3 и т.д. Таким образом, у гидросиликатов кальция имеется больше возможностей уменьшить поверхностную энергию за счёт уменьшения координационной сферы атома кальция. Чем больше n , тем больше поверхностная энергия. Гидросиликаты кальция, их наночастицы уменьшают поверхностную энергию за счёт деформации октаэдров CaO_n , изменения их связи между собой и с тетраэдрами SiO_4^{4-} . Координационное число атома кремния также может изменяться. Под действием силового поля, создаваемого силами химической связи возможна деформация связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$, ведущая к деформации, как тетраэдров, так и октаэдров. Большую роль в уменьшении поверхностной энергии наночастиц ГСК играет степень конденсации тетраэдров SiO_4^{4-} . Чем больше степень конденсации тетраэдров, тем плотнее структура и тем меньше и поверхностная энергия наночастиц и общая энергия структуры ГСК. Формирование той или иной структуры ГСК является следствием пространственного распределения физических сил, ведущих к наибольшей устойчивости именно определённой структуры, определённой фазовой модификации ГСК в данных условиях температур и давлений, состояния воды, природы добавок и др. факторов.

К уменьшению поверхностной энергии в наносистеме $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, структура которой состоит из наночастиц, может привести поверхностная релаксация. Атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в объеме и все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс и приводит к изменению равновесных межатомных расстояний, сдвиговым деформациям, сглаживанию вершин и ребер. Поверхностная релаксация захватывает несколько поверхностных слоев и вызывает поправки к объему частицы порядка D^{-1} (D – размер наночастицы). Авторы работ [68, 69] показали, что в наночастицах поверхностная релаксация максимальна на поверхности, уменьшается от поверхности к центру частицы и при некоторых условиях может быть осциллирующей. Спадающая к центру частицы осциллирующая поверхностная релаксация связана с фриделевскими осцилляциями плотности вырожденного электронного газа. Осцилляции Фриделя вызываются любыми дефек-

тами, нарушающими трансляционную симметрию кристалла; таким двумерным дефектом является поверхность. Фриделевские осцилляции передаются решетке через электрон-фононное взаимодействие и приводят к изменению межплоскостных расстояний. В зависимости от параметров решетки и размера кристалла поверхностная релаксация может не только уменьшать, но и увеличивать его объем [68, 69]. Авторы работы [68, 69] предложили рассматривать наноматериал как двухкомпонентную систему, образованную конечными кристаллитами и бесконечной матрицей границ зерен, содержащий сильно разупорядоченное вещество. В работах [68, 69] по результатам электронно-позитронной аннигиляции установлено, что границы зерен содержат два типа свободных объемов: отдельные вакансии и вакансионные кластеры. Поэтому плотность вещества в границах зерен меньше плотности совершенных бездефектных кристаллов. Границы зерен имеют избыточный объем ΔV , который определяется как $\Delta V = (V - V_0) / V_0$, где V и V_0 – молярные объемы границ зерен и совершенных кристаллитов соответственно. Дефекты, существующие на границах зерен, создают поле напряжений, под действием которого атомы наночастиц отклоняются от их нормального положения в узлах решетки и это приводит к искажению решетки. Поверхностная релаксация может значительно уменьшить протяженность связей в наночастицах. Если поверхностный атом имеет более одной свободной связи, то возможным механизмом уменьшения поверхностной энергии в наноматериалах является реструктуризация поверхности, которая заключается в том, что свободные связи соединенных поверхностных атомов объединяются, образуя сильно деформированные связи. Поверхностная энергия наноматериалов может быть уменьшена за счет сегрегации элементов структуры.

Однако самым эффективным методом уменьшения поверхностной энергии является поверхностная адсорбция путем формирования химических связей или слабых физических сил притяжения типа сил Ван-дер-Ваальса.

Главной особенностью материальной кристаллической решетки является её динамический характер, возможность образования метастабильных и неравновесных структур и различных дефектов в стабильной структуре в зависимости от условий её образования. Основной реакцией, приводящей к перестройке и деформации структуры, является

взаимодействие молекул воды с активными центрами поверхности кремнеземистой составляющей.

Анализ электронного строения фрагментов поверхности показал, что поверхностные атомы кремния, несущие функциональные группы, способны проявлять тенденцию к повышению координационного числа за счёт образования донорно-акцепторных связей с электронно-донорными молекулами воды и могут рассматриваться как активные центры. Увеличение координационного числа атома кремния приводит к увеличению размеров наночастиц ГСК, к расширению структуры. Однако молекулы воды могут образовывать с атомами кислорода поверхности SiO_2 водородные связи, которые, наоборот уменьшают поверхностную энергию и сжимают структуру наночастиц ГСК. Размеры наночастиц зависят от природы добавки. С добавками АК за исключением BeCl_2 , размеры наночастиц ГСК могут достигать 40 нм; с добавками ПАВ – 80 нм.

Формирование наночастиц начинается на основе простейших стабильных атомных конфигураций тетраэдров и октаэдров и они являются вторичными кристаллами с упорядоченной структурой. Молекулы воды атакуют фрагменты поверхности кремнезёма и образуют с атомами кремния донорно-акцепторные связи, что приводит к увеличению координационного числа атома кремния до 5 или до 6. Происходит уменьшение электронной плотности на связи Si – O и атом кислорода энергично взаимодействует с атомами кальция с образованием кальций-кислородных конфигураций.

Размеры наночастиц ГСК увеличиваются, но так как поверхностная энергия велика, то наночастицы становятся неустойчивыми при достижении ими размера 40 нм.

Увеличение координационного числа поверхностных атомов *Si* позволяет молекулам воды проникать в тетраэдрические и октаэдрические пустоты и образовывать с атомами кислорода водородные связи, которые сжимают структуру наночастиц, и размеры их уменьшаются.

Уменьшение поверхностной энергии наночастиц ГСК происходит и за счёт деформации тетраэдрических и октаэдрических конфигураций внедрившимися в них катионов и анионов АК.

Действие добавок ПАВ на формирование наночастиц ГСК иное. Молекулы ПАВ содержат электронно-донорные функциональные группы и длинные углеводородные радикалы.

Молекулы ПАВ экранируют поверхность фрагментов SiO_2 , мешают молекулам воды образовывать и донорно-акцепторные и водородные связи и наночастицы могут увеличивать свои размеры до 80 нм. Уменьшение размеров наночастиц ГСК происходит за счёт образования водородных связей и адсорбции молекул ПАВ на поверхности наночастиц. Вследствие того, что наночастицы ГСК имеют малые размеры и значит количество атомов в них не превышает 10^3 , то поверхностный эффект в них превалирует над объёмным. Плотность дислокаций в ГСК очень высока. Практически каждая наночастица окружена дислокациями, вследствие чего каждая наночастица представляет собой поливалентный радикал.

Наночастицы ГСК являются радикальными, именно поэтому гидросиликаты кальция являются адсорбентами, катализаторами и регентами. Радикальные наночастицы без энергии активации реагируют между собой, образуя более крупные кластеры с увеличением числа атомов. Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому повышению энергии упругой деформации, которая пропорциональна объёму: в результате чего в кластере большого размера рост упругой энергии превышает снижение поверхностной энергии, следствием чего является дестабилизация образовавшегося кластера. Как правило, такие кластеры имеет икосаэдрическую структуру. Таким образом, существует некоторый критический размер, выше которого икосаэдрические структуры, состоящие из 13 атомов с осями симметрии 5-го порядка, становятся менее стабильными, чем кубические или гексагональные, характерные для наночастиц размером более 10 нм.

Приложение всестороннего гидростатического давления к наночастице приводит к уплотнению её структуры и к изменению её симметрии. Если поверхностная энергия увеличивается, то должно увеличиваться и давление для того, чтобы изменить тип кристаллической структуры, то есть параметр решётки. Зависимость формы твёрдого тела или капли жидкости от давления даётся уравнением Лапласа.

Авторы работ [68-69] проанализировав уравнение Лапласа, показали, что давление Лапласа не может вызвать однородного сжатия физических тел. В самом деле, давление Лапласа стремится изменить форму тела таким образом, чтобы обеспечить минимум его поверхностной энергии E . В случае жидкой капли принято считать, что E_s пропорциональна площади поверхности S , то есть $E_s = \sigma \cdot S$, где

поверхностное натяжение σ считается постоянным. Площадь поверхности капли можно уменьшить двумя способами: сделать её сферической без сокращения объёма или сжать её, в результате чего уменьшится площадь поверхности даже сферической капли. Однако соотношение $E_s = \sigma \cdot S$ верно только в единственном случае, если изменение площади поверхности производится при неизменном объёме. Это означает, что поверхностное натяжение σ определяет равновесную форму поверхности малых частиц, но не приводит их к сжатию. Согласно [68-69] давление Лапласа является чисто математическим понятием, позволяющим формально представить химический потенциал атомов μ в теле конечных размеров при истинном давлении p как химический потенциал в теле бесконечно больших размеров при давлении $p + \Delta p$, то есть при давлении, сдвинутом относительно истинного давления p на величину лапласовского давления Δp . Авторы [68-69] произвели следующий расчёт. Пусть частица с размером d , имеющая площадь поверхности S и плотность атомов n , то есть фаза 1, находится в равновесии с фазой 2 при давлении p и температуре T . Число атомов в частице равно $N_1 = n \cdot dS/4 \equiv n_1 r \cdot S/2$. В этом случае свободная энергия Гиббса

$$\Delta G = \Delta G_1(P_1T) + \Delta G_2(P_1T) + \sigma \cdot S = \Delta G_1(P_1T) + \Delta G_2(P_1T) + 2\sigma N_1 / n_1 \cdot r.$$

Продифференцировав ΔG по N_1 , авторы получили химический потенциал частицы

$$\mu_1(S, p, T) \equiv \mu_1(d, p, T) = \mu_i(\infty, p, T) + 2\sigma / n_i r,$$

где $\mu_1(\infty, p, T)$ – химический потенциал образца бесконечного размера. Давление Лапласа Δp позволяет выразить химический потенциал малой частицы через химический потенциал массивного образца с $S \rightarrow \infty$. При учёте зависимости химического потенциала малой частицы от S вводить давление Лапласа вообще не требуется. Выполненный анализ в работах [68, 69] показал, что давление Лапласа не вызывает сжатия тел и не может быть причиной уменьшения параметров решётки наночастиц. Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решётки малых частиц по сравнению с массивным веществом является некомпенсированность межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри частицы, и как следствие этого сокра-

щение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы.

Основной причиной изменения межатомных расстояний и параметров решётки в наночастицах диаметром менее 5 нм является уменьшение числа атомов, составляющих эти частицы и ограничение числа взаимодействующих атомов в наночастицах по сравнению с числом, взаимодействующих атомов в массивных кристаллах.

Таким образом, свойства нанокристаллических веществ отличны от свойств крупнозернистых поликристаллических, что связано с разной величиной кристаллитов и чрезвычайно развитыми границами раздела, содержащими до 50% атомов нанокристаллов. Гидросиликаты кальция получают либо в виде порошка, либо в виде компактного нанокристаллического материала. Порошкообразные нанокристаллические ГСК получают в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, в суспензии с высоким В/Т-отношением. Компактные нанокристаллические ГСК получают при схватывании и твердении портландцемента, содержащего до 85% силикатов кальция ($\beta - \text{C}_2\text{SiC}_3\text{S}$), при В/Ц, равном 0,26. Компактные нанокристаллические ГСК образуются при химическом взаимодействии силикатов кальция с водой, приводящим к схватыванию и твердению. В настоящее время исследователи компактных нанокристаллических материалов полагают, что специфика их свойств, особенно механических, обусловлена протяжённостью и специфическим строением границ раздела. Цементный камень представляет собой компактированный наноматериал, связывающий в единый прочный монолит бетонную смесь. Компактирование – физико-химическое; цементный камень, как и любой материал, с позиций квантовой химии представляет собой систему ядер и электронов. Наночастицы ГСК химически связываются между собой с образованием более крупных кластеров и зёрен. При химическом взаимодействии происходит взаимодействие и энергетических уровней атомов с образованием общего электронного пространства (электронного газа). Когда энергетические уровни атомов наночастицы вливаются в такой общий электронный газ, то они теряют свою дискретность, а наночастица теряет свои уникальные свойства. Следовательно, взаимодействие наночастиц, приводящее к схватыванию, возможно только при снятии вырождения электронного газа. Наночастицы должны быть дискретны. Когда поверхностная энергия достигает максимального значения в наносистеме и она становится

неустойчивой, то дискретные радикальные наночастицы, имеющие наноразмеры, вынуждены прореагировать между собой, приводя к схватыванию. Следовательно, схватывание и твердение бетонной смеси есть проявление уникального химического эффекта наноразмерных ГСК, а также физико-химический процесс формирования единого электронного газа, связывающего в прочный монолит ядра атомов всех компонентов смеси. Формирование структуры бетона обязано потери дискретности наночастиц. Слабым звеном в такой системе является наличие границ раздела между зёрнами [68-69].

6.4. Граница раздела в компактируемых наноматериалах

Разные методы компактирования нанопорошков показали, что плотность нанокристаллических материалов составляет от 70-80 до 95-97% от теоретической [68-69].

Простой нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит два компонента, различающихся по структуре [68-69]: упорядоченные зёрна (кристаллиты) размером 5-20 нм и межкристаллитные границы шириной до 1,0 нм. Все кристаллиты имеют одинаковую структуру, но различаются только своей кристаллографической ориентацией и размерами. Структура границ раздела определяется типом межатомных взаимодействий: металлическими, ковалентными, ионными и взаимной ориентацией соседних кристаллитов. Разная ориентация соседних кристаллитов приводит к некоторому понижению плотности вещества в границах раздела.

Атомы, находящиеся на границах раздела, имеют иное ближайшее окружение, чем атомы в кристаллитах. В работе [68,69] показано, что плотность вещества границ раздела на 20-40% меньше плотности обычного массивного материала [68,69].

Структура межкристаллитного вещества характеризуется произвольным размещением атомов и отсутствием не только дальнего порядка, но и ближнего. Такое состояние авторы [68-69] назвали газоподобным, при этом имеется в виду не подвижность атомов, а только их расположение.

Некоторая разупорядоченность межкристаллитного вещества в компактированных наноматериалах подтверждается экспериментально [68-69]. Однако в этих работах показано, что структура границ раздела в

наноматериалах близка к таковой в обычных поликристаллах. Это относится к наноматериалам, состоящим из одного компонента. Бетон – сложная система, состоящая из компактированного нанокристаллического вещества – цементного камня и заполнителя. Наночастицы цементного камня имеют разный химический состав. Гидросиликаты кальция отличаются степенью конденсации кремнекислородных тетраэдров, которая определяется степенью валентного насыщения атомов кальция в кальций-кислородных конфигурациях. Чем больше степень валентного насыщения атомов кальция, тем больше степень конденсации SiO_4^{4-} . Разный химический состав наночастиц цементного камня обуславливает, и разный химический состав границ раздела. Атомы границ раздела в таком материале могут находиться под влиянием не только двух соседних кристаллитов, но и нескольких кристаллитов. Границы раздела между кристаллитами имеют разную протяжённость и на тройных стыках, а не по всей протяжённости границ раздела, возникают нанопоры. На границах раздела между кристаллитами имеется вода. Поры являются стоком для молекул воды.

Границы раздела нанокристаллических компактированных материалов могут содержать три типа дефектов: отдельные вакансии; вакансионные скопления или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллитов; большие поры на месте отсутствующих кристаллитов. Эти дефекты являются структурными элементами границ раздела с пониженной плотностью. Пренебрежение наличием свободных объёмов приводит к заметным ошибкам при определении объёмной доли границ раздела в нанокристаллических материалах. Авторы работ [68-69] изучили свободные объёмы в нанокристаллических компактированных материалах методом аннигиляции позитронов. В бездефектных металлах позитроны аннигилируют из свободного состояния с характерным временем жизни $\tau_1 - 100\text{пс}$. Захват позитронов такими дефектами, как вакансии, вакансионные скопления или нанопоры или поры приводит к увеличению времени жизни позитронов; по его величине судят о типе дефекта. Время жизни позитрона тем больше, чем больше размер дефекта. Принадлежность свободных объёмов границам раздела, а не кристаллитам определяется тем, что время жизни τ наблюдается, например, в нанокристаллических металлах и после их отжига при температуре, которая выше температуры отжига решёточных

моновакансий. Время жизни позитронов τ_2 характеризует аннигиляцию их в трёхмерных вакансионных агломератах (нанопорах), размер которых примерно соответствует 10 удалённым атомам.

Таким образом, авторы работ [68-69] выделили три времени жизни позитронов: τ_1 – время жизни позитронов в вакансиях границ раздела; размер этих вакансий соответствует одному-двум удалённым атомам; τ_2 – время жизни позитронов в нанопорах; τ_3 – время жизни позитронов в свободных объёмах. Это можно показать на рис. 6.2.

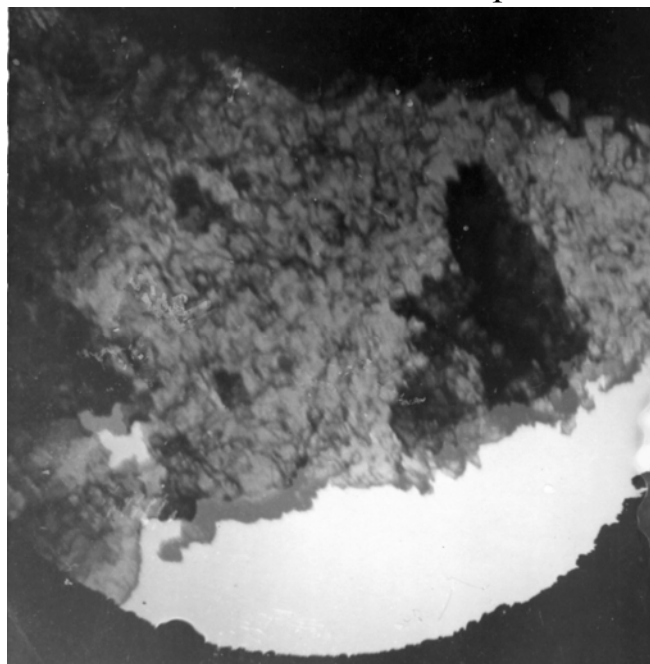


Рис. 6.2. Поверхность гидросиликата кальция, полученная с добавкой анионоактивного вещества ТДСН при комнатной температуре (увеличение 68000)

На рис. 6.2 видны: а) наночастицы, размеры которых находятся в интервале 2,2-13,23 нм; б) вакансии на границе раздела; в) нанопоры в тройном стыке кристаллитов; с) большая каверна на месте отсутствующего кристаллита. На рисунке видны дислокации, окружающие наночастицы и кристаллиты, состоящие из нескольких наночастиц. Наночастицы находятся в окружении дислокаций.

Изучение аннигиляции позитронов показало в компактированных нанокристаллических металлах и сплавах следующее:

Время жизни позитронов в нанокристаллических металлах больше, чем время жизни свободных делокализованных позитронов.

Доля позитронов, захваченных вакансиями, растёт с увеличением давления, используемого для компактирования; это означает, что

повышение давления компактирования приводит к росту площадей границ раздела.

Позитроны захватываются моновакансиями, вакансионными комплексами, а также порами, близкими по размеру к кристаллитам.

Свободные вакансионные объёмы, захватывающие позитроны принадлежат границам раздела, а не кристаллитам.

Захват позитронов дислокациями маловероятен, так как пластическая деформация металлов приводит к меньшему изменению времени жизни позитронов, чем получение металлов в нанокристаллическом состоянии путём компактирования.

Компактированный нанокристаллический материал – цементный камень имеет зернистое строение. Субмикроструктура цементного камня состоит из произвольно ориентированных по отношению друг к другу зёрен, состоящих из упорядоченных наночастиц. Зёрна разделены границами раздела; в субмикроструктуре цементного камня имеются вакансионные агломераты и нанопоры, а также свободные атомы, размеры которых равны размерам зерна. Границы раздела неравновесные и обладают повышенной энергией из-за наличия дислокаций непосредственно в границах раздела и нескомпенсированных дисклинаций в тройных стыках.

На рис.6.3 представлена модель гидратации портландцемента при разных В/Ц-отношениях [70].

Дальнодействующее поле напряжений неравновесных границ раздела характеризуется тензором деформации, компоненты которого внутри зерна пропорциональны $r^{1/2}$ (расстоянию до границы зерна).

Поле напряжений приводит к возникновению упругих искажений кристаллической решётки, величина которых максимальна вблизи границ раздела. Плотность дислокаций внутри зёрен меньше, чем на границах раздела, именно поэтому неравновесные границы раздела служат главным источником упругих напряжений.

Микроструктура нано- и субмикрокристаллических материалов в некотором плане сходна, в частности в них присутствуют свободные объёмы одинакового типа. Об этом свидетельствуют данные по аннигиляции позитронов [68, 69].

Модель границ зерна [68], учитывающая наличие дислокаций и дисклинаций, позволяет количественно оценить величину создаваемых напряжений и избыточной энергии границ раздела, а также изменение

объёма кристалла, обусловленное избыточной упругой энергией. По [68], среднеквадратическое напряжение ε , возникающее в границе раздела, представляющее собой неупорядоченную сетку дислокаций и отнесённое к единице площади границы раздела равно

$$\varepsilon = 0,23b \left[(\rho/d) \lg(R/2b) \right]^{1/2} = 0,13 \left[\rho_v \lg(R/2b) \right]^{1/2},$$

где b – вектор Бюргера дислокаций; d – размер зерна в нанокристалле; ρ и $\rho_v = 3\rho/d$ – линейная и объёмная плотности дислокаций; R – размер зерна в обычном поликристалле.

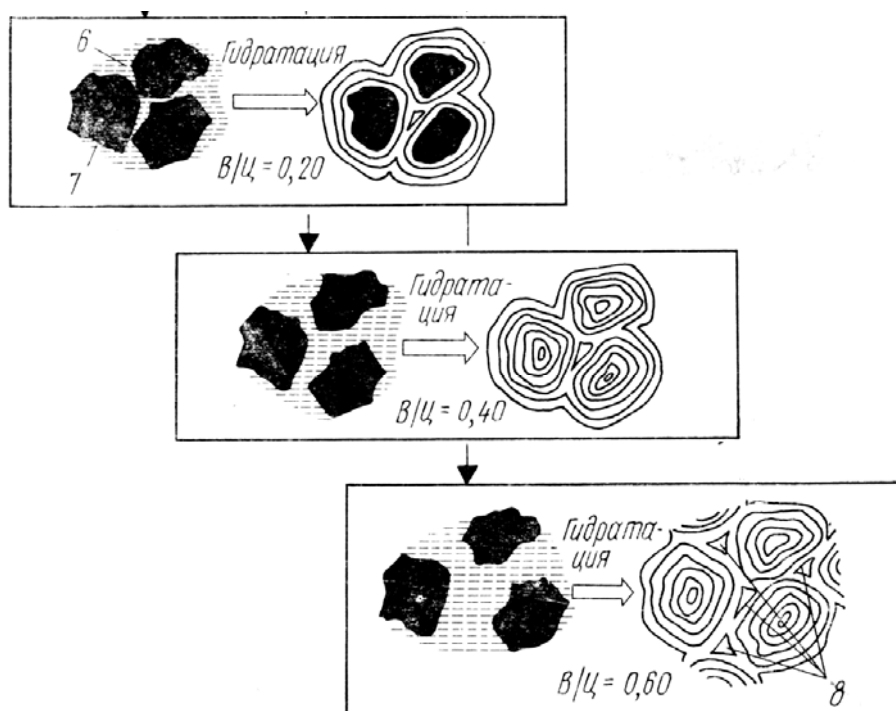


Рис.6.3. Модель гидратации портландцемента при разных В/Ц-отношениях

Большие внутренние напряжения приводят к изменению объёма субмикроструктурного материала

$$\Delta V/V = 0,13\rho_v \lg(R/2b).$$

Обусловленная наружными дислокациями избыточная энергия, приходящаяся на единицу площади границы раздела равна

$$\gamma_{\text{дискл}} = Gb^2\rho \lg(R/2b) / [4\pi(1-\nu)],$$

где G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона.

Подобные уравнения получены для системы дисклинаций, образующейся на стыке нескольких зёрен, в двумерной модели поликристалла с квадратными зёрнами:

$$\varepsilon = 0,1 < \Omega^2 > 1/2,$$

где $< \Omega^2 >$ – среднеквадратическая мощность дисклинаций.

Согласно [68,69] дисклинации имеют мощность $1-2^0$, откуда $< \Omega < 1/2 = 0,03$. Объёмная плотность дислокаций ρ_v в субмикрористаллических материалах составляет $3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$. С учётом этого численные оценки дают следующие величины: например, для субмикрористаллического алюминия с размером зёрен 100 нм $\gamma_{\text{дискл}} = 0,06 \text{ Дж/м}^2$, а $\gamma = 0,3 \text{ Дж/м}^2$.

Увеличение объёма, обусловленное наличием дислокаций, составило $\Delta V / V = 4 \cdot 10^{-4}$.

Дисклинации, образующиеся в тройных стыках зёрен, играют важную роль в субмикрористаллических материалах и наноматериалах.

Особый интерес представляют расщепляющиеся дисклинации [68]. Расщепление дисклинаций в тройных стыках уменьшают упругую энергию системы. Если расщепление дисклинации происходит на дисклинации меньшей мощности и в объёме, то происходит аморфизация области тройного стыка. Другим вариантом является расщепление дисклинации на три ряда менее мощных дисклинаций, расположенных по границам соседних зёрен. Возможно и линейное расщепление на ряд дисклинаций меньшей мощности, расположенных вдоль границы зерна. Понижение упругой энергии исходной зернограницной дисклинации тем больше, чем больше число образующихся новых дисклинаций. В случае линейного расщепления наибольшее уменьшение упругой энергии достигается при образовании двух дисклинаций, расположенных на максимально допустимом расстоянии друг от друга, то есть на расстоянии, равном длине границы зерна. Расщепление дисклинаций в границах раздела нанокристаллических материалов является эффективным каналом релаксации упругой энергии; оно сопровождается изменением структуры границ раздела, в ней появляются дефекты упаковки; уменьшается вероятность зарождения микротрещин вблизи границы раздела и стимулирует зернограницную диффузию.

Наличие дальнедействующего поля упругих напряжений наряду с малым размером зерен и большой протяжённостью границ раздела является основной особенностью нанокристаллических материалов.

Представления о микроструктуре нанокристаллических материалов во многом базируются на результатах рентгеновского изучения параметров решётки, внутренних напряжений, атомных смещений. По сравнению с крупнозернистыми материалами рентгенограммы нанокристаллических материалов, в том числе и гидросиликатов кальция, отличаются большей шириной дифракционных отражений, некоторым изменением формы, а также смещением их положения. Уширение дифракционных отражений обусловлено малым размером зёрен и микродеформациями и дефектами упаковки кристаллической решётки; форма и интенсивность отражений зависят от величины атомных смещений. Смещение отражений свидетельствует об изменении параметров решётки. Важные сведения об особенностях структуры даёт фон как результат теплового диффузного рассеяния, отсутствия порядка в расположении атомов при аморфизации вещества и диффузного рассеяния твёрдым раствором. Тепловое диффузное рассеяние вызывает монотонный рост интенсивности фона с ростом угла отражения θ , а отсутствие порядка в расположении атомов – монотонное убывание его. Наличие ближнего порядка типа упорядочения или расслоения приводит к периодическим изменениям интенсивности фона.

Уменьшение размера зёрен нанокристаллических материалов может приводить как к уменьшению, так и к увеличению параметров решётки. Более вероятным является уменьшение параметра решетки, которое может наблюдаться при размере частиц менее 10 нм вследствие их сжатия. Увеличение параметра решётки, скорее всего, является следствием адсорбции и растворения примесей поверхностью кристаллитов.

Уширение дифракционных линий наблюдается на всех рентгенограммах нанокристаллических материалов. Уширение ΔB , связанное с малым размером d кристаллитов выражается формулой

$$\Delta B(2\theta) = \frac{K\lambda}{d \cdot \cos \theta},$$

где K – главное квантовое число, равное 1; λ – длина волны рентгеновского излучения; d – межплоскостное расстояние, нм; θ – угол отражения рентгеновских лучей.

Деформационное уширение ΔB_d , обусловленное дефектами упаковки, рассчитывается по формуле

$$\Delta B(2\theta) = 2A \langle \varepsilon_2 \rangle^{1/2} \operatorname{tg}\theta,$$

где A – константа, примерно равная единице при равномерном распределении дислокаций в кристаллите. В обоих выражениях ΔB выражается в радианах.

Зависимость размерного и деформационного уширения от порядка отражения различна и это позволяет разделить эти вклады, используя пары дифракционных отражений (hkl) , различающиеся только порядком отражения

$$\Delta B_{\text{пол}} = 0,5 \left[\Delta B + \left(\Delta B^2 + \Delta B_d^2 \right)^{1/2} \right],$$

где $\Delta B_{\text{пол}}$ – полное уширение дифракционного отражения; при разделении полагают, что ΔB не зависит от индекса l .

Разделение размерного и деформационного уширения отражений показывает, что среднеквадратическая деформация в нанокристаллических металлах Al, Ru, Pd, Cu составляет 1-3% и выше аналогичной величины в крупнозернистых металлах.

Подробный анализ результатов рентгеновских дифракционных исследований нанокристаллических материалов дан в [68]. Расчёты, проведённые авторами работ [68, 69] показали, что атомные смещения на поверхности кристаллитов приводит только к снижению интенсивности дифракционных отражений, но не влияют на их форму, ширину и положение. Уменьшение размера кристаллитов вызывает заметное уширение дифракционных отражений. Влияние дальнего действия поля упругих напряжений на параметры дифракционного отражения моделировалось изменением линейной плотности дислокаций ρ границ раздела. Увеличение плотности дислокаций от 0 до 0,1 и до 1,0 nm^{-1} привело к уширению отражения и его смещению в область больших углов θ . При $\rho = 0,1 \text{ nm}^{-1}$ размерный эффект уширения становится преобладающим, когда размер кристаллитов меньше, чем 30 периодов элементарной ячейки ($d < 30a$).

В случае более крупных кристаллов основной вклад в уширение дифракционных отражений дают упругие искажения решётки кристал-

лита, обусловленные дислокациями границ раздела. При уменьшении размера кристаллитов влияние упругих напряжений границ раздела на микроструктуру нанокристаллических материалов понижается.

Необычным свойством нанокристаллических материалов является высокая твёрдость. Твёрдость характеризует сопротивление материала упругой и пластической деформации при вдавливании индентора и определяется пределом текучести σ_T . Размер зёрен оказывает значительное влияние на σ_T ; этот эффект хорошо изучен на керамике, металлах и сплавах с размером зёрен d более 1 мкм. Согласно закону Холла-Петча

$$\sigma_T = \sigma_0 + K_T \cdot d^{1/2},$$

где σ_0 – внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокаций; K_T – константа.

При отношении $T/T_m < 0,4 - 0,5$ (T_m – температура плавления) твёрдость H_v (микротвёрдость по Виккерсу) связана с пределом текучести σ_T эмпирическим соотношением $H_v/\sigma_T = 3$.

Отсюда вытекает зависимость твёрдости от размера частиц

$$H_v = H_0 + K \cdot d^{1/2},$$

где H_0 и K – константы.

Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то при небольшой температуре T/T_m скорость деформации будет равна

$$\varepsilon = B\sigma\Omega\delta D / K_b T \cdot d^3,$$

где B – коэффициент пропорциональности; σ – приложенное напряжение; Ω – атомный объём; δ – толщина границы зерна; D – коэффициент зернограницной диффузии.

Из двух последних уравнений следует, что уменьшение размера зёрен должно приводить к заметному изменению механических свойств. Эти уравнения предсказывают упрочнение материала при уменьшении размера частиц d . Из последнего уравнения следует, что при нанометровом размере зёрен диффузионное скольжение приобретает важную роль даже при комнатной температуре, заметно увеличивая скорость деформации. Таким образом, влияние размера зёрен на твёрдость нанокристаллического материала неоднозначно и зависит от

соотношения предела текучести σ_T и скорости деформации. Необходимо также учитывать возможное увеличение коэффициента зернограницной диффузии D при уменьшении размера зерен. При 300 K микротвёрдость нанокристаллических материалов в 2-7 раз выше, чем H_v крупнозернистых материалов. По литературным данным сведения по размерной зависимости микротвёрдости нанокристаллических материалов противоречивы. Например, установлено снижение H_v нанокристаллических сплавов $Ni-P$ при уменьшении зёрен от 60-100 до 6-10 нм.

6.5. Влияние добавок модифицированных гидросиликатов кальция на прочность цементного камня

Гидросиликаты кальция по объёму и значению являются основным связующим веществом в бетонах и основным носителем прочности цементного камня. В этой связи большой теоретический и практический интерес представляло исследование влияния добавок модифицированных гидросиликатов кальция (ГСК), полученных в отдельно взятой системе $CaO-SiO_2-H_2O$ с добавками АК, ПАВ и СП, на прочность цементного камня. Совместно с профессором Макридиным Н.И. такое исследование было проведено [161]. Для оценки механической прочности цементного камня использовался бездобавочный сульфатостойкий портландцемент марки 400 с нормальной плотностью, равной 0,24. Модифицированные различными добавками ГСК брались в количестве 0,1÷0,5 % от массы цемента. После изготовления образцы твердели в лаборатории при нормальных тепловлажностных условиях. Механические испытания проводили в контрольные сроки: 1, 7, 14, 28 и 210 суток.

В табл. 6.11 представлены результаты исследований механической прочности цементного камня в зависимости от количественной дозировки ГСК и модификаторов ГСК, а также возраста образцов.

Таблица 6.11

Влияние модифицированных гидросиликатов кальция на прочность
цементного камня

Шифр состава (серии)	Добавка	Модификатор ГСК	Количество добавки ГСК, %	Прочность на сжатие, МПа в возрасте, сут.				
				1	7	14	28	210
1(1)	–	–	–	14,8	48,7	–	62,2	85,6
2(4)	ГСК	Сульфонол 50 мг/дм ³ , 20°С	0,5	7,5	49,0	52,6	83,7	106,6
3(7)	ГСК	С-3 50 мг/дм ³ , 20°С	0,1	18,8	65,8	–	79,2	105,0
4(11)	ГСК	MgCl ₂ 250 мг/дм ³ , 75°С	0,1	17,7	–	52,6	73,3	103,3
5(21)	ГСК	BaCl ₂ 50 мг/дм ³ , 50°С	0,1	13,0	58,4	67,3	95,5	117,7
6(21)	ГСК	ЛСТ 500 мг/дм ³ , 20°С	0,1	16,3	–	43,7	60,7	100,0
7(22)	ГСК	ЛСТ 500 мг/дм ³ , 20°С	0,5	15,6	44,4	58,5	86,6	126,7
8(28)	ГСК	Al(NO ₃) ₃ 250 мг/дм ³ , 20°	0,5	–	–	67,4	102,9	104,8
9(30)	ГСК	CoCl ₂ 50 мг/дм ³ , 50°С	0,5	8,6	44,5	59,0	87,0	104,4
11(33)	ГСК	«Выравниватель А» 250 мг/дм ³ , 50°С	0,1	8,7	60,0	81,6	86,0	118,3
12(34)	ГСК	«Выравниватель А» 250 мг/дм ³ , 50°С	0,5	8,4	47,4	77,8	100,7	110,3
10(32)	ГСК	FeCl ₃ 500 мг/дм ³ , 20°С	0,5	8,4	54,0	68,9	77,8	111,1

Из табл. 6.13 следует, что образцы всех серий с добавками модифицированных ГСК показали увеличение прочности цементного камня в возрасте 28 суток по сравнению с контрольным образцом 1(1). Исключение составляет состав серии 6(21). После 210 суток твердения образцы всех серий цементного камня с добавками модифицированных ГСК показали более высокую прочность относительно контрольных образцов. Наибольший прирост прочности, в 48 %, показали образцы цементного камня с добавкой ГСК, модифицированных суперпласти-

фикатором ЛСТ. Данные Таблицы 6.5.1 показывают, что действие ГСК на прочность цементного камня зависит от природы модификатора. Действие добавок ГСК с одним модификатором, но при разной их концентрации, различно. ГСК с СП ЛСТ при количестве этой добавки 0,1 %, введенной в цементный камень, повышают прочность образцов только на 16,8 %. ГСК – поликристаллические вещества переменного состава с дефектной структурой, с большой плотностью дислокаций, с гранулометрической неоднородностью, которые зависят от природы модификатора. При введении в цементное тесто добавок таких ГСК увеличивается концентрация адсорбционных центров, взаимодействующих с водой; повышается плотность дислокаций, увеличивается гранулометрическая неоднородность, кристаллиты становятся более разориентированными. При приложении внешнего напряжения происходит интерференция сдвиговых перемещений дислокаций и их затухание. Такая интерференция упрочняет кристаллы цементного камня. Примеси ГСК и границы зерен труднопроходимы для дислокаций. Под воздействием приложенного напряжения дислокации движутся, но встречают на своем пути примеси модифицированных ГСК и взаимодействуют с ними, переплетаются с дислокациями примесных ГСК, их движение затрудняется и они фиксируются в решетке структуры цементного камня. «Замораживание» дислокаций легированием посредством введения примесей всегда упрочняет структуру. Добавки модифицированных ГСК повышают интенсивность реакции взаимодействия молекул воды с минералами портландцемента, способствуют формированию мелкозернистой структуры с различной ориентацией зерен, обладающей лучшими механическими свойствами и большой прочностью. Повышение прочности цементного камня с добавками модифицированных ГСК можно объяснить также кристаллохимическим соответствием кристаллических решеток добавок ГСК и выделяющихся фаз. Добавки ГСК связываются когерентно с выделяющимися фазами и не нарушают непрерывности взаимодействия между этими фазами. Структура цементного камня непрерывна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В III части монографии «Химия в строительстве» изложены предполагаемый механизм процессов схватывания и твердения неорганических вяжущих веществ и химия гидросиликатов кальция, показан их переменный состав и нестехиометричность, а также наноразмерный характер их частиц и дефектность структуры гидросиликатов кальция. Теория схватывания и твердения может быть использована для объяснения динамического характера структуры бетона и его химической коррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Халстед, С.Д. Кинетика реакций в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / П.Е. Халстед, С.Д. Лоуренс. Труды четвертого международного конгресса по химии цемента. – М.: Госстройиздат, 1964. – С. 261.
2. Красильников, К.Г. Природа сорбций CaO из водных растворов силикагелями и алюмогелями [Текст] / К.Г. Красильников, А.В. Киселев. Сб. научных трудов по вяжущим материалам. – М.: Промстройиздат, 1949. С. 141.
3. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.М. Рашкович. – М.: Госстройиздат, 1961. – 326 с.
4. Бутт, Ю.М. О характере процессов, протекающих при автоклавном твердении известково-песчаных материалов [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.М. Рашкович. – М.: Строительные материалы, 1958. – №12. – С. 22.
5. Бутт, Ю.М. О взаимодействии портландцемента с кристаллическим кремнеземом при автоклавной обработке [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.М. Рашкович. – М.: Цемент, 1956. – №2. – С. 21.
6. Бутт, Ю.М. Теоретические основы получения строительных материалов гидротермального твердения [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.М. Рашкович. // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1960. – С. 192.
7. Бутт, Ю.М. К вопросу об исследовании гидратации портландцемента [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.М. Рашкович // ЖПХ. – 1974. – Т. 67. – №8. – С. 1705.
8. Бутт, Ю.М. Физико-химические основы процессов автоклавной обработки известково-песчаных изделий [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.М. Рашкович. – М., 1960. – 185с.
9. Плачинда, А.С. Взаимодействие силикагелей разной пористой структуры с раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Текст] / А.С. Плачинда, В.М. Чертов, И.Е. Неймарк // Украинский химический журнал. – 1965. – Т. 31. – №6. – С. 567.
10. Михальченко, В.А. Влияние степени гидратации на скорость поглощения извести кремнеземом [Текст] / В.А. Михальченко // ЖПХ. – 1948. – Т.21. – №10. – С. 1025.
11. Абросенкова, В.Ф. Связывание извести в гидросиликат кальция при нормальных условиях [Текст] В.Ф. Абросенкова, Г.И. Логинов, П.А. Ребиндер. – М.: ДАН СССР, 1957. – Т. 115. – №3. – С. 503.
12. Крягова, А.М. Сорбция CaO силикагелем [Текст] / А.М. Крягова // ЖОХ. – 1938. – №8. – С. 625.
13. Красильников, К.Г. Исследование сорбции гидрата окиси кальция кремнеземом (система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) [Текст]: автореф. ... канд. дис. / К.Г. Красильников. – М.: ИФХ, 1953. – 26с.

14. Джигит, О.М. Влияние структуры силикагеля на скорость сорбции $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ из водных растворов [Текст] / О.М. Джигит, В.Ф. Кисеев, К.Г. Красильников. – М.: ДАН СССР, 1950. – Т. 71. – №1. – С. 77.

15. Белов, Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами [Текст] / Н. В. Белов. – М.: АН СССР, 1961. – 325 с.

16. Брунауэр, С. Гидратация трехкальциевого и β -двухкальциевого силиката при комнатной температуре [Текст] / С. Брунауэр, С.А. Гринберг: Тр. четвертого конгресса по химии цемента. – М.: Госстройиздат, 1964. – С. 123.

17. Коупленд, Л.Е. Химия гидратации портландцемента при обычной температуре [Текст] / Л.Е. Коупленд, Д.Л. Катро // Химия цемента: сб. – М.: Госстройиздат, 1969. – С. 233.

18. Шемякин, Ф.М. Физико-химические периодические процессы [Текст] / Ф.М. Шемякин, П.В. Михалёв. – М-Л.: Изд-во АН СССР, 1938. – 287 с.

19. Жаботинский, А.М. Концентрационные колебания [Текст] / А.М. Жаботинский. – М.: Наука, 1974. – 310 с.

20. Вернигорова, В.Н. Концентрационные колебания в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. [Текст] / В.Н. Вернигорова, П.Р. Таубе. // ЖФХ. – 1979. – Т. 53. – №4. – С. 966.

21. Вернигорова, В.Н. Концентрационные колебания в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. [Текст] / В.Н. Вернигорова, П.Р. Таубе // Актуальные вопросы технологии строительных материалов: сб. тр. – Ленинград: ЛИСИ, 1978. – С. 11.

22. Вернигорова, В.Н. Математическое моделирование колебательных процессов в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин. – Новосибирск: Известия высших учебных заведений. 1998. – С. 38. Сер. Строительство.

23. Франк-Каменецкий, Д.А. Периодические процессы в кинетике окислительных реакций [Текст] / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: ДАН СССР, 1939. – Т. 25. – С. 672.

24. Белоусов, В.П. Периодически действующая реакция и ее механизм [статья] / В.П. Белоусов // Рефераты по радиационной медицине за 1958 год: сб. – М.: Медгиз, 1959. – С. 145.

25. Вернигорова, В.Н. Математическое моделирование химических процессов в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова, А.А. Сотникова, Н.И. Перфильева; сб. ст. МНТК. – Пенза: РИО ПГСХА, 2007. – С. 48-50.

26. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция [Текст] / В.Н. Вернигорова // Актуальные проблемы современного строительства: сб. – Пенза: ПГУАС, 2007. – С. 156-157.

27. Вернигорова, В.Н. Математическое моделирование реакции взаимодействия кремнезема с водой в композиционных материалах на основе системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, А.А. Сотникова, Н.И. Перфильева // Композит-2007: доклады междунар. конф. – Саратов, 2007. – С. 413-420.

28. Вернигорова, В.Н. Математическое моделирование процессов электропроводности в жидкой фазе системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова, А.А. Сотникова, Н.И. Перфильева // Седьмая МНТК. – Пенза: РИО ПГСХА, 2007. – С. 5.

29. Вернигорова, В.Н. Математическое моделирование процесса взаимодействия кремнеземистой составляющей с водой в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, Д.С. Костин // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сб. – Пенза: ПГУАС, 2008. С.

30. Воеводский, В.В. О роли свободных валентностей в гетерогенном катализе [Текст] / В.В. Воеводский, Ф.Ф. Волькенштейн, Н.Н. Семенов // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности: сб. – М.: АН СССР, 1955. – С. 423.

31. Семенов Н.Н. Цепные реакции в химии [Текст] / Н.Н. Семенов. // Успехи химии. – 1951. – Т. 20. – №6. – С. 673.

32. Воеводский, В.В. Радикалы в цепных реакциях [Текст] / В.В. Воеводский, В.Н. Кондратьев // Успехи химии. – 1950. – №6. – Т. 19. – С. 673.

33. Бучаченко, А.Л. Радиоизлучение и другие магнитные эффекты в химических реакциях [Текст] / А.Л. Бучаченко. – М.: Знание, 1979. – 65 с.

34. Рэни, А.Э. Исследование свойств водных суспензий гидроокиси кальция и кинетика образования известково-кремнеземистого монолита автоклавного твердения на их основе [Текст]: автореф. ... канд. дис. / А.Э. Ряни. – Таллин, 1969 – 24 с.

35. Вернигорова, В.Н. Влияние поверхностно-активных веществ на фазовый состав гидросиликатов в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова, П.Р. Таубе // Неорганические материалы. – 1972. – Т. 17. – №2. – С. 401.

36. Таубе, П.Р. Влияние добавок суперпластификаторов на свойства портландцемента [Текст] / П.Р. Таубе, В.Н. Вернигорова, Т.Н. Хаскова // Цемент. – 1983. – №2. – С. 17.

37. Вернигорова, В.Н. Синтез гидросиликатов кальция в присутствии ПАВ [Текст] / В.Н. Вернигорова, П.Р. Таубе // Коллоидный журнал. – 1976. – №1. – С. 133.

38. Вернигорова, В.Н. Гетерогенность в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова // Известия высших учебных заведений. Сер. «Строительство». – Новосибирск, 1999. – №4. – С. 43.

39. Вернигорова, В.Н. CaO-SiO₂-H₂O – динамическая диссипативная система [Текст] / В.Н. Вернигорова // Известия высших учебных заведений. Сер. «Строительство». – Новосибирск, 1999. – №1. – С. 43.

40. Боженков, П.И. Физико-химические аспекты синтеза гидросиликатов кальция и основные направления использования в строительстве материалов на их основе [Текст] / П.И. Боженков, Б.А. Григорьев. // Гидросиликаты кальция и их применение: сб. всесоюзного семинара. – Каунас, 1980. – С. 21.

41. Ярусова, С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства [Текст]: автореф. дис. ... канд. наук / С.Б. Ярусова. – Владивосток, 2010. – 28 с.

42. Макридин, Н.И. О влиянии добавок ГСК на синтез прочности цементного камня [Текст]: тез. докл. конф. / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова, С.А. Мещеряков. – Пенза: ПГАСА, 1993. – С. 11.

43. Вернигорова, В.Н. О химическом аспекте влияния ГСК на синтез прочности цементного камня [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, И.Н. Максимова // Проблемы строительного материаловедения: сб. – Саранск: Изд-во Мордовского гос. ун-та, 2002. – С. 46.

44. Вернигорова, В.Н. Математическое моделирование химических процессов в композиционных материалах на основе самоорганизующейся системы CaO-SiO₂-H₂O [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Перфильева, А.А. Сотникова // Региональная архитектура и строительство. – Пенза: ПГУАС. – 2009. – №1. – С. 25.

45. Вернигорова, В.Н. Морфология поверхности гидросиликатов кальция [Текст] / В.Н. Вернигорова, Д.С. Саденко, М.М. Вернигоров // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №2. – С. 62.

46. Вернигорова В.Н. Морфология поверхности гидросиликатов кальция [Текст] / В.Н. Вернигорова, Д.С. Саденко, М.М. Вернигоров // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №2. – С.62.

47. Вернигорова, В.Н. Математическое моделирование реакции взаимодействия кремнезема с водой в композиционных материалах на основе системы CaO-SiO₂-H₂O [Текст]: сб. ст. конф. / В.Н. Вернигорова, М.М. Вернигоров. – Пенза: ПДНТП, 2011. – С. 29-35.

48. Вернигорова, В.Н. О влиянии добавок ПАВ на плотность дислокаций в гидросиликатах кальция [Текст] / В.Н. Вернигорова // Проблемы развития строительной отрасли. Теория и практика: сб. науч. тр. – Пенза: ПДНТП, 2011. – С. 24.

49. Вернигорова, В.Н. Фазовый портрет системы CaO-SiO₂-H₂O [Текст] / В.Н. Вернигорова, М.М. Вернигоров, К.Н. Махамбетова // Проблемы и перспективы развития строительной отрасли: сб. науч. тр.; 23-25 ноября 2013. – Пенза: ПГУАС, 2013. – С. 32.

50. Вернигорова, В.Н. Влияние добавок на формирование наночастиц L_d гидросиликатов кальция по семействам атомных плоскостей кристаллов [Текст] / В.Н. Вернигорова, М.М. Вернигоров, К.Н. Махамбетова // Проблемы и перспективы развития строительной отрасли: сб. науч. тр.; 23-25 ноября 2013. – Пенза: ПГУАС, 2013. – С. 36.

51. Вернигорова, В.Н. Морфология поверхности гидросиликатов кальция. [Текст] / В.Н. Вернигорова, М.М. Вернигоров, Д.С. Саденко // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – №1. – С. 25.

52. Викар, В. Новые методы исследования процессов гидратации портландцемента [Текст] / В. Викар. – М.: Изд-во ВНИИЭСМ, 1974. – 30 с.

53. Рыженко, Б.Н. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах. [Текст] / Б.Н. Рыженко, Н.И. Хитаров // Геохимия. – 1968. – №8. – С. 957.

54. Мархасёв, Б.И. Построение анионных комплексов в водных растворах силикатов натрия. [Текст] / Б.И. Мархасёв, И.Д. Седлецкий // ДАН СССР. – 1964. – Т.154. – №3. – С.604.

55. Блюм, Г. Расплавленные электролиты. [Текст] / Г. Блюм, Дж. Бокрис // Новые проблемы современной электрохимии: сб. – М.: Изд-во инос. лит., 1962. – С. 173.

56. Айлер, Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов [Текст] / Р.К. Айлер. – М.: Изд-во и.л., 1959. – 346 с.

57. Тейлор, Х.Ф.У. Гидросиликаты кальция [Текст] / Х.Ф.У Тейлор // Химия цементов. – М.: Стройиздат, 1969. С. 104.

58. Киселев, В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках [Текст] / В.Ф. Киселев. – М.: Наука, 1970. – 386 с.

59. Бутягин, Н.В. Некоторые свойства свежесоздаваемых поверхностей. [Текст]: доклад на семинаре по коллоидной химии / Н.В. Бутягин. – М.: МГУ, 1974.

60. Flint E. and Wells L.; J. Research NBS, 1934,12,751.

61. Kalousek G.L., Prebus A.F. Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates. Morphology and Other Properties of Tobermorite and Related Phases, J. Amer. Ceram. Soc. 1958. 4, 41.

62. Стейнор, Г. Реакции и термохимия гидратации цемента при повышенных температурах // Третий междунар. конгресс по химии цемента: сб. тр. – М.: Госстройиздат, 1958. – С. 177.

63. Greenberg S.A. The chemisorptions of calcium hydroxide by silica. J. Phys. chem., 60, 3, 1956, 325.

64. Thorvaldson T., Shelton G.R. Steam curing of Portland cement mortars, a new crystalline substance, Canadian J. Res., 1929, 1, 148.

65. Vigfusson V.A., Bates G.N. and Thorvaldson T. Гидросиликаты кальция, приготовленные из известняка и силикагеля. Canadian J. Res., 1934, 11, 520.

66. Megaw H.D. and Kelsey C.H. «Crystal Structure of Tovermorite», Nature, 177, 1956, p. 390-391.

67. Wiener W. «Silicate Anion Structure of 14 A Tovermorite from Crestmore and Jst Dehydration Products», Z. anorg. allg. chem. 360, 1968, p. 307-316.

68. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 136 с.

69. Рыжонков, Д.И. Наноматериалы [Текст] / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. – 368 с.

70. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы материаловедения дисперсных строительных материалов. Ч. 2. Взаимодействие компонентов. Вода. Добавки. Наногидросиликаты кальция. Бетон [Текст] / В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко. – Пенза: ПГУАС, 2011. – 230 с.

Научное издание

Вернигорова Вера Никифоровна
Махамбетова Камажай Нурабуллаевна

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Часть III

Монография

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 08.07.2014. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 7,6. Уч.-изд.л. 8,19. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 235.

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