

(05.17.11.3)
K 205

042/10/11

7.1.11.11.11
11.11.11.11

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ им. И.В. ГРЕБЕННИКОВА

На правах рукописи

Капранов Владимир Васильевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Ленинград
1982

Работа выполнена в Челябинском политехническом институте
имени Ленинского комсомола.

Официальные оппоненты:

заслуженный деятель науки и тех-
ники РСФСР, доктор технических
наук, профессор

СЫЧЕВ МАКСИМ МАКСИМОВИЧ,

доктор физико-математических
наук

ИЛЮХИН ВЛАДИМИР ВАЛЕНТИНОВИЧ,

доктор химических наук,
профессор

ЕФРЕМОВ ИВАН ФОКИЧ.

Ведущее предприятие - НИИЦемент МПСМ СССР.

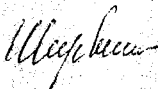
Защита состоится " _____ " _____ 1982 г., в " _____ " ч,
на заседании специализированного совета Д 003.16.01 в Институ-
те химии силикатов им. И.В.Гребенщикова АН СССР по адресу:
199164, г. Ленинград, наб. Макарова, 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХС им.
И.В.Гребенщикова.

Отзыв в 2-х экз., заверенных гербовой печатью, просим
направлять по адресу: 199164, г. Ленинград, наб. Макарова, 2,
Ученый совет.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1982 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

 А.К. ШЕРВИНСКАЯ.

Актуальность проблемы. Снижение стоимости, сокращение сроков и материалоемкости, повышение качества строительства в очень большой степени зависят от качества и правильности использования вяжущих веществ, и в первую очередь цемента - одного из основных материалов в современном строительстве. Исходя из этого, ведется широкий поиск специальных, более эффективных видов вяжущих веществ и технологии их изготовления, а также более совершенной технологии бетона. Решение этих проблем во многом сдерживается недостаточностью наших знаний по механизму и закономерностям гидратационного твердения вяжущих веществ и, в связи с этим, отсутствием общепризнанной теории твердения.

Наиболее эффективно эту проблему можно решить при создании управляемой технологии получения из вяжущих веществ материалов с заданными структурой и свойствами. Однако, для этого необходима теория элементарных процессов, способная прогнозировать механизмы и закономерности этих процессов, оперируя в качестве переменных конкретными свойствами исходных веществ и внешними воздействиями на систему.

Цель работы - раскрытие механизма и закономерностей элементарных процессов гидратационного твердения вяжущих веществ, а также разработка теории для возможности расчета и прогнозирования хода процесса и управления им.

Научная новизна работы заключается в новом подходе к решению проблемы выявления механизма и закономерностей гидратационного твердения путем исследования взаимодействий в системе на ионном уровне, а также создании нового научного направления в исследовании - теоретического расчета энергетической направленности элементарных стадий процесса, в котором, в качестве независимых переменных, используются конкретные свойства реагирующих веществ.

Практическая полезность работы заключается в возможности расчетного прогнозирования процесса гидратационного твердения по его отдельным элементарным стадиям с выявлением механизма и характеристик, а также структуры и некоторых свойств получаемого материала. Естественно, что это возможно в тех случаях, когда имеются необходимые данные по свойствам реагирующих веществ. На основе теоретического прогнозирования возможно управление процессом путем целенаправленного изменения конкретных свойств веществ и системы

в целом. Ряд таких методов воздействия на систему, вытекающих из разработанной теории, нашел применение в производстве материалов на основе цемента и гипса. Общий экономический эффект составил 1301 тыс. рублей.

Апробация исследований. Результаты исследований докладывались автором на Всесоюзной конференции по физико-химической механике дисперсных материалов (Минск, 1969), У Всесоюзной конференции по физико-химической механике (Уфа, 1971), Всесоюзном совещании по защите от коррозии промышленных зданий и сооружений (Минск, 1971), Всесоюзном совещании по твердению цемента (Уфа, 1974), Всесоюзной конференции по антикоррозионной защите на предприятиях химической промышленности (Могилев, 1974), У1 международном конгрессе по химии цемента (Москва, 1974), Втором Международном симпозиуме по зимнему бетонированию (Москва, 1975), Всесоюзном совещании Комиссии по проблемам гидратации вяжущих веществ Госстроя СССР (Москва, 1977), УШ Всесоюзной конференции по бетону и железобетону (Харьков, 1977), объединенном семинаре ИИП, ИНХ и ИЭХИМС СО АН СССР (Новосибирск, 1978), Всесоюзном семинаре по поверхностным явлениям (Ленинград, 1978), Всесоюзном совещании по гидратации и твердению вяжущих (Уфа, 1978), УИ Международном конгрессе по химии цемента (Париж, 1980) и Всесоюзном совещании по гидратации и твердению вяжущих (Львов, 1981).

Основные положения, которые выносятся на защиту.

1. Основы теории элементарных процессов гидратационного твердения вяжущих веществ, дающей возможность расчетным путем прогнозировать механизм процесса, определять его характеристики, а также структуру и определенные свойства получаемого материала, намечать пути воздействия на процесс изменением конкретных свойств реагирующих веществ и системы.

2. Объективность установленных закономерностей протекания отдельных стадий процесса и корректность корреляционных связей между свойствами реагирующих веществ и механизмом процесса.

3. Рекомендации по совершенствованию технологии цемента и бетона, вытекающие из разработанной теории и установленных механизма и закономерностей отдельных стадий процесса.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 36 печатных работ, в том числе монография (10 п.л.).

Структура и объемы работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов и приложений. Она содержит 285 страниц машино-

писного текста, 81 рисунок, 54 таблицы, приложения на 29 страницах и библиографию из 426 наименований.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- e - заряд электрона.
- q - заряд иона.
- M - дипольный момент молекулы.
- r - расстояние между ионами и частицами вещества.
- R - радиус частицы.
- ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума.
- ϵ_1 - относительная диэлектрическая проницаемость воды.
- ϵ_2 - относительная диэлектрическая проницаемость твердого тела.
- k - постоянная Больцмана.
- T - абсолютная температура.
- m - масса электрона.
- U - энергия притяжения частиц.
- E - полная энергия взаимодействия.
- A - постоянная Планка.
- N - число Авогадро, число частиц.
- D - коэффициент диффузии.
- C - концентрация.
- τ - время релаксации процесса.
- ξ - безразмерный радиус частицы (отношение текущей координаты вдоль радиуса к радиусу).
- V_B - объем воды, идущей на затворение 1 г цемента.
- V_G - объем воды, химически связанной при гидратации.
- V_i - относительный объем сферического слоя воды вокруг частиц.
- L - поправочный коэффициент на сферичность.
- S - удельная поверхность.
- F - сила взаимодействия частиц.

I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Несмотря на большое число работ, несомненные достижения в теории процесса гидратационного твердения, в практике применения оригинальных методов воздействия на этот процесс, общепризнанной тео-

при твердения еще нет, а существующие во многом противоречивы.

Настоятельным требованием времени является решение проблемы создания управляемой технологии получения материалов с заданной структурой и свойствами. Естественно, что это возможно только в том случае, если есть теория процесса, которая позволяет теоретически прогнозировать ход реакции и влиять на него изменением определенных параметров.

Существующие теории гидратационного твердения этой проблемы не решают и указанным требованиям не отвечают, поскольку в теориях отсутствует количественная корреляционная связь между свойствами реагирующих веществ и происходящими под их взаимодействием изменениями в системе. Достаточно отметить, что во всех теориях вода в вяжущей системе рассматривается просто как среда затворения, а не как равноправный партнер в реакции со своими специфическими свойствами, на что правильно обращает внимание Н.Ф.Федоров. Совершенно не учитываются, например, структура и размеры молекул, величина ее дипольного момента, энергия водородной связи, диэлектрическая проницаемость и способность к электролитической диссоциации при воздействии тепла и других видов энергии. В равной мере это относится и к вяжущим веществам, хотя очевидно, что именно свойства веществ обуславливают особенности взаимодействий в системе, характер возникающих связей и структуры продуктов реакции.

Для решения отмеченной выше проблемы, учитывая сформулированное еще Энгельсом положение, согласно которому "все химические процессы сводятся к явлениям химического притяжения и отталкивания" (Диалектика природы. - М.: Политиздат, 1965, с. 180), необходимо проведение специальных, в первую очередь теоретических, исследований взаимодействий в системе вяжущее вещество - вода на ионном уровне. Это наиболее реальный путь выявления действительного механизма и закономерностей отдельных элементарных стадий процесса и создания условий для научно обоснованных предпосылок управления им. Такой подход к исследованию элементарных стадий процесса вытекает из работ Н.Н.Семенова и В.Н.Кондратьева, являясь логическим продолжением и развитием работ О.П.Мчедлова-Петросяна, В.И.Бабушкина, А.Ф.Поляка, М.М.Сычева и И.Ф.Ефремова.

В соответствии с поставленной целью и всем изложенным выше сформулированы следующие основные задачи исследования.

I. Разработать методы теоретического расчета взаимодействий в системе, энергетической направленности отдельных элементарных

стадий процесса гидратационного твердения с выводом соответствующих формул, изменяемыми параметрами в которых являются величины, характеризующие конкретные свойства реагирующих веществ.

2. Установить основные закономерности и механизм отдельных элементарных стадий процесса.

3. Разработать основы теории элементарных процессов гидратационного твердения, дающей возможность прогнозировать ход процесса, структуру и свойства получаемого материала, а также теоретическим путем рассчитывать характеристики процесса и определять пути воздействия на него.

2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В отличие от всех предшествующих работ по теории гидратационного твердения, исследования объективных закономерностей и механизма отдельных элементарных стадий процесса проводились методом теоретического расчета последовательных взаимодействий ионов вяжущего вещества с молекулами и ионами жидкой фазы, начиная от адсорбции воды на поверхности вяжущего и кончая образованием структуры твердения. Такой расчет позволяет для каждой из элементарных стадий процесса (адсорбция, растворение и др.) определять изменение энергетического состояния системы при переходе ее от начального в конечное для данной стадии состояние. При этом вскрываются внутренние движущие силы процесса, устанавливается связь между свойствами реагирующих веществ и происходящими под их взаимным влиянием изменениями в системе. Тем самым выявляется причинность всех явлений. Кинетические факторы при этом не учитываются, поскольку концентрации участвующих в реакции веществ в каждой элементарной стадии одинаковы при любом механизме.

Исследования выполняются в следующей последовательности: весь процесс разделяется на элементарные стадии, определяются возможные пути реакции по каждой из этих стадий с расчетом изменений энергетического состояния системы и по энергетической предпочтительности выявляется наиболее вероятный механизм.

Основными расчетными методами определения энергии взаимодействия ионов и молекул в растворе, ионов и молекул жидкой фазы с частицами вяжущего вещества и гидратов, а также частиц гидрата приняты: электростатический и метод изображений. Достоинством последнего является возможность расчета взаимодействия ионов и молекул

кул жидкой фазы с твердым телом неопределенной структуры. Это делает его единственно возможным для частиц цемента и гидратов.

С целью получения дополнительной информации о механизме процесса рассмотрена возможность квантовомеханических расчетов модели метода изображений. Они проводятся в первом приближении одноэлектронной задачи для получения оценочных сравнительных данных и нуждаются в дальнейшем совершенствовании.

В принципе все принятые методы расчета являются приближенными. И хотя электростатическим расчетом и расчетом методом изображений получают данные близкие к экспериментальным, их также можно рассматривать как оценочные. Средняя квадратичная погрешность расчетных методов составляет 16%. Сюда входит и погрешность от неучета энтропийного фактора, которая составляет до 3% в среднеквадратичной ошибке.

Для проведения теоретических исследований были разработаны: физические и математические модели отдельных элементарных процессов (рис. 1); на основе теории Дебая метод определения средней величины диэлектрической проницаемости воды в пространстве между взаимодействующими ионами, по которому получены значения ее (табл. 1) и ряд других вопросов. Получены экспериментальные значения диэлектрической проницаемости вяжущих и гидратов (табл. 2).

Таблица 1

Среднее значение диэлектрической проницаемости воды в зависимости от расстояния между ионами

$r \times 10^{10}$ м	2	4	8	12	16	20	24	28	32
ϵ_r^{CP}	1,80	1,89	2,66	9,66	16,9	24,5	31,4	37,4	43,0

Таблица 2

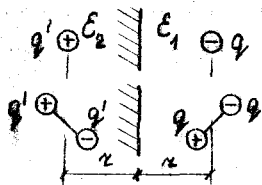
Диэлектрическая проницаемость веществ

Исходные вяжущие		Гидраты	
формула	диэлектрическая проницаемость	формула	диэлектрическая проницаемость
C_3S	7,0	$C_2S \cdot 12H_2O$	13,0
βC_2S	7,9	$C_3SH(I)$	14,2
Цемент	7,5	Цемент-камень	10,6

1. Адсорбция

$$U_{адс} > kT,$$

$$U_{адс} = f(q, \mu, E_1, E_2, z).$$



2. Процессы на поверхности

$$U = U_{адс} + U_{хим,р} + U_{эл,пер} - U_{иср}.$$

3. Выход в объем жидкой фазы

$$U_{иср} > U_{об},$$

$$U_{об} = f(q, r, z),$$

$$U_{иср} = \sum U_{изг} - U_{исл} - U_{исл-0}.$$

4. Образование насыщенного раствора

$$U_{иср} = kT,$$

$$U_{изг} = f(q, E_1^{ср}, z).$$

5. Образование критических зародышей

$$U_{изг} = U_{иср} - U_{шт} = kT,$$

$$U_{изг} = f(q, E_1^{ср}, E_2, z, R).$$

6. Окончание индукционного периода

$$U_{изг} = U_{исл},$$

$$U_{изг} = f(q, E_1^{ср}, E_2, z).$$

7. Движение ионов в растворе

$$U_{иср} > U_{ц},$$

$$U_{ц}(U_{иср}) = f(q, E_1^{ср}, E_2, z).$$

8. Образование кристаллизационной структуры

$$F = f(q, E_1^{ср}, E_2, z),$$

$$0,56 \text{ нм} \geq z \geq 0.$$

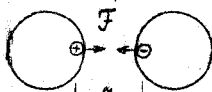
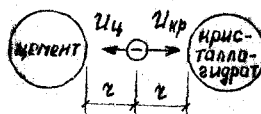
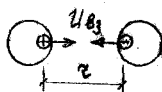
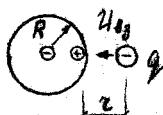
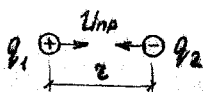
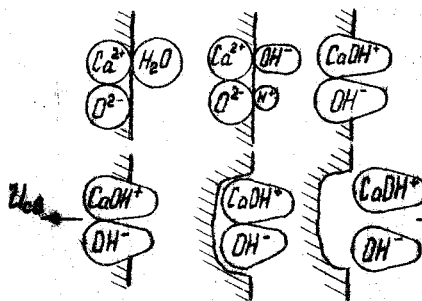


Рис. 1. Физические и математические модели отдельных стадий гидратации

Ниже приводятся методики исследований по отдельным элементарным стадиям процесса, расчетные формулы, принятые или выведенные для расчета взаимодействий ионов, а также выявленные закономерности и механизм этих стадий. Показывается, изменяя какие параметры формул, отражающие свойства исходных веществ и системы, можно управлять процессом и свойствами получаемого материала.

3. АДСОРБЦИЯ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЯЖУЩЕГО ВЕЩЕСТВА

Адсорбцией начинается сложный процесс взаимодействия вяжущего вещества с водой. Характер адсорбции, выделяемая при этом энергия обуславливают определенный процесс на поверхности (физическая адсорбция, хемсорбция и др.) и его механизмы, расшифровка которого создает условия для управления этим процессом, в частности избирательностью адсорбции различных веществ (вода, ПАВ и др.). Адсорбция характеризуется энергией взаимодействия адсорбируемого вещества с поверхностью кристалла. Для вяжущих веществ этих данных пока нет, поскольку экспериментальное определение не удается из-за весьма малого времени элементарного акта химической реакции на поверхности (порядка 10^{-15} с).

Исследование взаимодействий ионов в растворе с частицами вяжущего и гидратов при их сближении до адсорбции может проводиться по формуле потенциальной энергии

$$U = - \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) q^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_1 (\epsilon_2 + \epsilon_1) r} , \quad r \geq R_{иона} , \quad (1)$$

где r - расстояние от иона в растворе до поверхности кристалла, или при квантовомеханическом рассмотрении по выведенной при решении уравнения Шредингера (при $U(r)$ по формуле 1) формуле

$$E = - \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2 q^4 m}{32(\epsilon_2 + \epsilon_1)^2 \epsilon_0^2 \epsilon_1^2 \hbar^2} . \quad (2)$$

При этом должно соблюдаться граничное условие $r \geq R_{иона}$ при $r = a$ где a - равновесное расстояние иона от кристалла, определяемое по формуле

$$a = \frac{2(\epsilon_2 + \epsilon_1) \epsilon_0 \epsilon_1 \hbar^2}{\pi (\epsilon_2 - \epsilon_1) m q^2} . \quad (3)$$

Аналогичные формулы получены для системы "дипольная молекула в растворе-кристалл". Рассчитанные по формулам для вяжущих значе-

ния нельзя проверить, так как в литературе нет соответствующих экспериментальных или теоретических данных. Но, проверка принятых в диссертации методов расчета на других системах, для которых такие данные имеются, показала, что с их помощью получаются достоверные результаты (табл. 3).

Таблица 3

Энергия адсорбции молекул H_2O на поверхности щелочных кристаллов $NaCl$, KCl и KBr

Адсорбент	Энергия адсорбции, кДж/моль				экспериментальное значение (Hughes)
	квантово-механический расчет (Михейкин и др.)	электростатический расчет (Грин)	наши расчеты		
			метод электрических изображений	электростатический	
$NaCl$	42,9	37,6	43,8	46,9	46,0
KCl	40,5	41,8	40,8	-	41,4
KBr	39,5	37,6	41,2	-	43,5

Средние погрешности принятых нами методов расчета (3,8 и 2,0%) не выше погрешностей известных методов (6,1 и 10,9%).

Выведенные формулы показывают, что на величину энергии взаимодействия влияют: φ , ϵ_1 , ϵ_2 , γ . Энергия взаимодействия иона с кристаллом повышается при увеличении ϵ_2 (например, с гидратом в сравнении с исходным вяжущим) или при уменьшении ϵ_1 и γ . Энергия взаимодействия иона с кристаллом выше, чем дипольной молекулы с кристаллом, поэтому следует повышать степень электролитической диссоциации молекул воды. Наибольший эффект в увеличении энергии адсорбции может быть достигнут путем увеличения зарядов ионов вяжущего вещества введением соответствующих модифицирующих добавок в цементный клинкер или активацией его ионов различными способами.

Расчетом получено, что эффективное взаимодействие, приводящее к направленному движению иона к кристаллу, обеспечивается на расстояниях меньших 1,1 нм, когда $U > kT$. Это теоретический расчет толщины диффузионного слоя. Следовательно, на основе приведенных формул можно исследовать механизм движения ионов и молекул жидкой фазы вблизи частиц вяжущего, гидратов и заполнителя вплоть до контактирования, выявлять избирательность адсорбции.

4. ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЯЖУЩЕГО ВЕЩЕСТВА

Процессы на поверхности являются следствием адсорбции воды и в очень большой степени зависят от свойств твердого тела. Необходимо было выявить особенности этих процессов, присущие вяжущим веществам. Сравнительные исследования проводились для таких вяжущих, как CaO и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, а также ионных кристаллов, образованных однозарядными ионами (NaCl , KCl и др.). Структурные исследования показали, что на любом ионе поверхности кристалла может адсорбироваться только одна молекула воды. Исследование силового поля на поверхности раздела фаз выявило, что энергия связи поверхностных ионов с кристаллом больше чем на порядок превосходит энергию адсорбции. Поскольку эти данные являются новыми в теории растворения ионных кристаллов, необходимо более детально изучить механизм поверхностной гидратации с раскрытием действующих при этом сил, изменений, происходящих в реагирующих веществах и системе в целом.

Расчеты энергии связи ионов в различных местах поверхности кристаллов, энергии взаимодействия адсорбированного иона или молекулы с кристаллом проводились по преобразованной для случая одностороннего взаимодействия формуле Борна и Гейзенберга. Энергия электронных переходов рассчитывалась по энергии сродства к электрону и энергии связи электрона с кристаллом, с учетом места расположения иона в поверхностном слое кристалла (ребро, угол и т.д.).

Характер процесса на поверхности CaO , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, C_3S и C_2S выявлен на основе энергетических расчетов отдельных стадий для различных мест поверхности кристалла (плоская поверхность и дефектные места решетки). Установлено, что для всех мест поверхности адсорбция молекул воды сопровождается растяжением связи H-OH с электролитической диссоциацией за счет притяжения к соответствующим ионам поверхности при одновременной химической реакции с ионами Ca^{2+} и O^{2-} (или SO_4^{2-}), происходящей с электронными переходами от иона O^{2-} (или SO_4^{2-}) поверхности к адсорбированному иону H^+ и от иона OH^- к иону Ca^{2+} поверхности. Электронные переходы происходят со значительным выделением энергии и снижением в два раза энергии связи ионов с кристаллом. Особое значение имеет неустойчивость двухзарядного иона кислорода в поверхностном слое (на это давно уже указывал Б.В.Ормонт), так как процесс $\text{O}^{2-} - e = \text{O}^-$ сопровождается выделением энергии 850 кДж/моль.

Для процессов на поверхности окиси кальция, например, теоретически рассчитанное выделение энергии составляет 1469 кДж/моль, для полуводного гипса - 1109 кДж/моль. Таким образом, исследованиями детально показан механизм поверхностной гидратации, отмечаемый в работах И.П.Виронова и А.А.Равделя.

Отличительной особенностью процессов на поверхности вяжущих веществ является образование новых веществ - гидратов. Например, при взаимодействии CaO с водой образуются при поверхностной гидратации ионы CaOH^+ и OH^- , при взаимодействии полуводного гипса с водой - ионы CaOH^+ и HSO_4^- . Эта интересная особенность вяжущих веществ способствует уменьшению объема жидкой фазы, так как часть ее расходуется на образование этих новых веществ. Процессы на поверхности ионных кристаллов типа NaCl , KCl и др. не приводят к электролитической диссоциации молекул воды и электронным переходам, а только к разрыву связи H-OH . Вещество, в результате этого, сохраняется в неизменном виде.

5. РАСТВОРЕНИЕ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Проведенные энергетические расчеты показали, что растворение вяжущих веществ является сложным процессом, обусловленным химической реакцией на поверхности с образованием гидратов. Этот процесс энергетически неосуществим простым притяжением ионов решетки молекулами воды, как это трактует современная теория растворения.

В принципе, растворение кристаллического тела возможно тогда, когда при реакции на поверхности выделяется достаточная для разрушения кристаллической решетки и отрыва ионов энергия *Ч_{пов.реак.}* *Ч_{отр.}*. Это условие было проверено на типичных ионных кристаллах (NaCl , KCl и др.), для которых энергия поверхностной гидратации оказалась сопоставимой с экспериментальной теплотой растворения с погрешностью, не превышающей погрешности расчета по различным модельным схемам гидратации (К.П.Мищенко, Н.А.Измайлов и др.).

Для вяжущих веществ расчеты показали возможность двух вариантов растворения. Первый - при одновременной хемосорбции ионов H^+ на ближайших ионах O^{2-} структуры вяжущего, сопровождающейся электронными переходами от O^{2-} к H^+ . При этом энергия связи ионов Ca^{2+} с кристаллом резко уменьшается до появления отталкивания и выхода их в объем жидкой фазы. Такой механизм характерен как для отдель-

ных ионов, ионных пар, так и объемных блоков, что является теоретическим доказательством возможности химического диспергирования по П.А.Рейндеру и блочного растворения по Л.Г.Шпыновой.

Типичным для растворения вяжущих является механизм поверхностной гидратации с химической реакцией и электронными переходами. Причем, растворение происходит только из дефектных мест кристалла. Это очевидно из результатов энергетических расчетов процесса растворения кристалла окиси кальция (табл. 4).

Таблица 4

Энергетика растворения окиси кальция (кДж/моль)

Место контакта H_2O с поверхностью кристалла CaO	Энергетические эффекты поверхностной гидратации				Энергия связи с кристаллом ионной пары $\text{Ca}^+ \text{O}^-$
	адсорбция и химическое взаимодействие	электронные переходы	электролитическая диссоциация H_2O	ΣG	
Плоская поверхность	-1336	-1203	+1640	-899	+1070
На дефекте (усредненно)	-1736	-1373	+1640	-1469	+ 931

Для плоской поверхности характерно, что выделяемая при поверхностной гидратации энергия (899 кДж/моль) меньше энергии связи ионов с кристаллом (1070 кДж/моль). Следовательно, растворение из плоской поверхности невозможно. И только для дефектных мест кристалла выделяемая энергия превосходит потребную для отрыва ионов. Для CaO это превышение составляет $-1469 + 931 = -538$ кДж/моль, что достаточно и для разрыва связей $\text{Ca} - \text{O}$ в образовавшемся продукте (482 кДж/моль). Таким образом, в раствор выходят ионы CaOH^+ и OH^- . Общее расчетное выделение энергии составляет 56 кДж/моль против 65 кДж/моль экспериментально. При низких значениях pH расчетом показан выход в объем жидкой фазы ионов Ca^{2+} и OH^- . Таким образом, теоретические расчеты механизма растворения вяжущих подтверждают представления об этом процессе, имеющиеся в работах Ю.М.Бутта, В.В.Тимашева, О.П.Мчедлова-Петросяна, В.И.Бабушкина, В.В.Данилова, В.В.Илюхина и М.М.Сичева.

Аналогичен и характер растворения полуводного гипса. Расчетное выделение энергии составляет 35 кДж/моль против 19,2 кДж/моль экспериментально.

Растворение C_3S и C_2S , как показали энергетические расчеты, начинается с взаимодействия молекул воды с ионами O^{2-} и Ca^{2+} , как наиболее реакционноспособными. Механизм процесса может быть представлен аналогичным растворению CaO , поскольку структуры из Ca -полиэдров в C_3S имеют те же координационное число иона Ca (6) и то же среднее расстояние $Ca - O$ (0,24 нм), что и в CaO . Выделяющаяся при этом энергия (168 кДж на 3 моля CaO) и энергия адсорбции H_2O (39,2 кДж в пересчете на моль SiO_2) передается Si -тетраэдрам, находящимся в структуре, вызывая их отрыв и растворение (энергия связи в пересчете на моль SiO_2 - 118,4 кДж). Общее выделение энергии при взаимодействии C_3S с водой составляет по расчету 88,8 кДж/моль при 114,4 ... 152,5 кДж/моль экспериментально. Для C_2S соответственно - 32,8 при 44,7 ... 60,6 кДж/моль экспериментально.

Сопоставление расчетного значения выделенной энергии с экспериментом показывает, что не вся масса силикатной составляющей растворяется (выделение энергии больше расчетного при конгруэнтном растворении). Часть ее остается в объеме зерен C_3S и C_2S и полимеризуется (Н.В.Белов, Г.Н.Сиверцев, Ю.С.Черкинский). Энергетические расчеты показывают инконгруэнтность растворения C_3S со средним отношением $CaO/SiO_2 = 3,8 \dots 6,5$, что согласуется с известными экспериментальными данными.

Исследование энергетики процесса гидратации мономинералов цементного клинкера показало, что экзотермический характер растворения имеют структурные элементы, состоящие из кальция и кислорода, а также алюминатов; эндотермический - из кремнезема и ферритов. Отсюда становится понятным ускорение гидратации цемента при повышении в нем содержания C_3A и C_3S . Также очевидно, что для ускорения и углубления гидратации необходимо повышать активность кремнезема и ферритной структурной составляющей изменением их структуры, легированием различными добавками с тем, чтобы существенно уменьшить энергетический барьер их растворения.

Для CaO и гипса энергетические расчеты однозначно показали конгруэнтный механизм растворения. Расчет времени полного растворения монодисперсной фракции для этого случая может быть проведен по выведенной формуле

$$N_t = N_0 \sqrt{\frac{t}{\tau}} \exp \frac{R^2}{4D} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{t} \right), \quad 0 \leq t \leq \tau. \quad (4)$$

Для гипса с размерами зерен $10^{-6} \dots 10^{-4}$ м время гидратации составляет от 25 с до 69 часов, что сопоставимо с экспериментом.

Расчет по формуле, выведенной для случая инконгруэнтного растворения C_3S , C_2S и цемента,

$$C = C_0 \left[1 - \frac{4 \sin \frac{t}{\tau}}{\frac{t}{\tau}} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], 0 \leq t \leq \tau \quad (5)$$

приводит к сопоставимому с экспериментом времени гидратации. Например, для фракций цемента 0 ... 5; 5 ... 10 и 10 ... 20 оно составляет 17,4 часа; 6,4 и 26 суток при 1; 3...7 и 30 сутках экспериментально.

Существенное отличие формул (4) и (5) от всех известных по кинетике гидратации заключается в возможности оценки полного времени гидратации в зависимости от размера исходных частиц вяжущего. По этим формулам, зная распределение частиц по дисперсности, можно построить кинетическую кривую гидратации.

Под влиянием избытка энергии при поверхностной гидратации ионы имеют направленный характер движения от исходного зерна вяжущего. Путь этого направленного движения $\Delta z = z_2 - z_1$ может быть рассчитан из формулы работы по перемещению заряда иона

$$A = E_n = \int_{z_1}^{z_2} \mathcal{F} dz = \frac{q_1 q_2 c_0}{4\pi \epsilon_0 c_1} \left(\frac{1}{z_1} - \frac{1}{z_2} \right), \quad (6)$$

где E_n - энергия поступательного движения иона от зерна вяжущего ($E_n = 0,9E$ - энергии выделяемой при отрыве, см. п. 5);

\mathcal{F} - сила отрыва;

$q_{\text{ион}} = 0,728 q_2$ (q_2 - заряд иона в вяжущем веществе).

Путь перемещения оказался в пределах 0,3 ... 1,5 нм. В дальнейшем движение ионов определяется диффузией.

Детальное исследование процесса растворения позволило сформулировать критерии растворяющей способности воды. Ими являются: снижение диэлектрической проницаемости ее в зоне контакта с твердым телом до единицы (а не повышенное ее значение, как это принято считать) и значительная энергия химической реакции с ионами поверхности. Стабильное состояние раствора вещества обеспечивается, в противоположность этому, повышенной диэлектрической проницаемостью воды в макрообъеме. В этом проявляется уникальность свойств воды.

На основе установленных механизма и закономерностей растворения вытекают пути влияния на него: получение цемента с максимально

возможными величинами зарядов ионов, введение многозарядных замещающих ионов, увеличение концентрации структурных дефектов, повышение содержания в жидкой фазе ионов H^+ и OH^- , снижение диэлектрической проницаемости воды, снижение степени иконгруэнтности растворения, растворение в избытке воды вначале с последующим ее удалением и ряд других. Некоторые из этих выводов подтверждаются экспериментальными исследованиями В.Г.Акимова, А.И.Бойковой, И.В.Кравченко, Л.А.Полонского, М.М.Сычева, Л.Б.Сватовской, В.В.Тимашева и других.

Следует подчеркнуть ту особенность выявленного механизма поверхностной гидратации, что при этом выделяется энергия, достаточная для разрыва связей ионов и ионных пар с кристаллом и выхода их в объем жидкой фазы. Причем, энергия выделяется до разрушения кристаллической решетки. В этом принципиальное отличие от существующих схем гидратации ионов в объеме раствора, когда вначале предполагается разрушение кристалла, идущее с затратой энергии, а затем уже гидратация ионов в растворе с выделением энергии.

6. ОБРАЗОВАНИЕ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА

По мере растворения объем жидкой фазы претерпевает определенные структурные изменения. От структуры, характерной для воды, происходит переход к структуре, подобной структуре кристаллогидрата. Раствор становится насыщенным продуктами гидратации, когда взаимодействие между растворенными ионами U будет равным KT , ибо дальнейшее уменьшение расстояний между ними будет создавать условие превышения энергии взаимодействия над KT и их направленное движение друг к другу с объединением в зародыши кристаллов.

На основании этого условия по формуле

$$\alpha = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} \quad (7)$$

можно определить расстояние между ионами насыщенного раствора и отсюда его концентрацию.

На основании теории Дебая о снижении значений диэлектрической проницаемости воды вблизи ионов, разработан метод расчета средней интегральной величины ее ($\epsilon_r^{\text{сп}}$) в пространстве между двумя ионами. На основе полученных данных (табл. I) и формулы (7) рассчитаны значения энергии взаимодействия ионов различной величины зарядов, для различных расстояний между ними (табл. 5).

Рассмотрим, например, два варианта растворения окиси кальция:

с выходом в раствор ионов CaOH^+ и OH^- в одном случае и ионов Ca^{2+} и OH^- в другом.

Таблица 5

Энергия взаимодействия ионов ($U \cdot 10^{20}$ Дж) в зависимости от расстояния ($r \cdot 10^{10}$ м) и диэлектрической проницаемости воды ($\epsilon_r^{\text{сп}}$)

r	2	4	8	12	16	20	24	28	32
$\epsilon_r^{\text{сп}}$	1,8	1,89	2,66	9,66	16,87	24,5	31,4	37,4	43,0
U_{1-1}	64	29,7	11,3	1,99	0,85	0,45	0,31	0,22	0,17
U_{1-2}	128	59,4	22,6	3,98	1,71	0,90	0,61	0,44	0,33
U_{2-2}	257	119,0	45,2	7,96	3,42	1,80	1,23	0,88	0,67

На основании данных табл. 5 определяем, что при $T = 293$ К равенство $U = kT$ ($kT = 4,05 \cdot 10^{-21}$ Дж) обеспечивается для I варианта при расстояниях между ионами 2,1 нм и для 2 варианта - 3,0 нм. При этом концентрации насыщенных растворов по расчету составляют 0,09 и 0,03 г-ионов/л или 5 и 1,7 г/л. Эти величины соответствуют растворимости окиси кальция (3,6 ... 7,2 г/л), определенной экспериментально П.А.Резиндером с сотр. Растворимость полуводного гипса получена расчетом равной 12,1 г/л, что также близко к экспериментальному значению 8 ... 11 г/л.

7. ФИЗИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Энергетические исследования состояния в растворе ионов и молекул, образующихся при растворении различных веществ, в том числе и вяжущих, позволили дать ответ на один из основных вопросов теории гидратационного твердения: почему в растворах вяжущих веществ при наличии еще не растворившегося вяжущего происходит кристаллизация, в то время, как в растворах других веществ она не происходит. Естественно, в условиях изолированной системы.

Движущей силой при взаимном сближении ионов в растворе является энергия их притяжения. Энергетическим барьером - необходимость разрыва межмолекулярных связей в структуре воды (при расположении между ионами больше двух молекул воды), затем межмолекулярной и ион-дипольной связей (при двух молекулах воды между ионами) и, наконец, двух ион-дипольных связей, когда вытесняется последняя

молекула воды из зоны контакта. Энергия притяжения рассчитывалась на основе формулы (7) и данных табл. 5. Энергии связей — по аналогичным формулам. Для растворов солей (NaCl , KCl и др.), в предположении молекулярного характера растворения, энергетическое состояние системы из двух дипольных молекул рассматривалось аналогично.

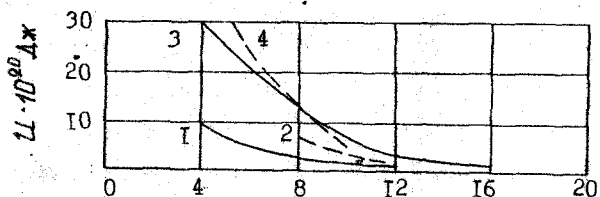
По результатам расчетов проведено сравнение действительной энергии притяжения ионов с энергией, необходимой для их дальнейшего сближения. Исследования показали, что принципиальным отличием вяжущих систем от обычных растворов является обусловленное величиной заряда и размерами ионов продукта реакции наличие энергетических условий непрерывного сближения ионов в растворе с образованием кристаллов и в дальнейшем структуры твердения, поскольку действительная энергия притяжения между ионами в вяжущей системе на всех характерных расстояниях превышает необходимую для их сближения (рис. 2).



Рис. 2. Соотношение между действительной энергией притяжения ионов в растворе (—) и необходимой для их дальнейшего сближения (---); 1 и 2 — ионы CaOH^+ и OH^- , 3 и 4 — ионы CaOH^+ и SiO_4^{2-} , 5 и 6 — ионы Ca^{2+} и SiO_4^{2-}

Для систем, не обладающих вяжущими свойствами, внутренние силы обеспечивают только образование насыщенного раствора, после чего дальнейшее сближение ионов требует подвода энергии к системе (рис. 3).

Поскольку наиболее высокой концентрация растворенных ионов будет вблизи реакционной поверхности исходного вяжущего, процесс кристаллизации начинается здесь, ибо при этом между ионами обеспечиваются наибольшие значения энергии притяжения. Спонтанная кристаллизация может приводить к образованию пленки продуктов реакции,



Расстояние между центрами частиц, $r \cdot 10^{10}$ м

Рис. 3. Соотношение между действительной энергией притяжения ионов и молекул в растворе (—) и необходимой для их дальнейшего сближения (---); 1 и 2 — молекулы $MgCl_2$, KCl и др.; 3 и 4 — ионы Mg^{+2} и Cl^{-} (а также K^{+} и Cl^{-} , Li^{+} и Cl^{-} и др.)

вероятность которого повышается при превышении скорости собственно химической реакции на поверхности вяжущего над скоростью диффузионного отвода продуктов в объем раствора и при повышении экзотермии процесса (до определенного уровня). В принципе, процесс образования пленки может быть рассчитан. Эти закономерности находятся в согласии с экспериментальными данными П.Ф.Румянцева и других.

Теоретические исследования энергетических условий кристаллизации привели к определению расчетным путем структуры кристаллогидрата. Это показано в работе на примере расчетного прогнозирования структуры образующейся $Ca(OH)_2$, которая получена точно соответствующей структуре, определенной В.И.Квливидзе и Л.Н.Рашковичем методом ЯМР. Следовательно, появляется возможность теоретическим расчетом прогнозировать структуру получаемого материала, если также теоретически возможно определение вида ионов в процессе растворения (п.5) и характера взаимодействия ионов в растворе (п.7).

8. ДВИЖЕНИЕ ИОНОВ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Вышедшие за сферу притяжения частиц вяжущего ионы образуют раствор. Появившиеся кристаллы гидратов притягивают те ионы, которые вошли в сферу их притяжения. Поскольку сферы притяжения при условии $U_0 \gg kT$ составляют величину порядка 1 нм и более, перекрывание сфер притяжения исходных зерен и частиц гидрата произойдет достаточно быстро. В этих условиях, при определении среднего значения диэлектрической проницаемости по табл. 1 и 2, преимущественное направление движения ионов растворенного вещества можно исследовать на основе формулы потенциальной энергии

$$U = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1(\epsilon_2 + 1,5\epsilon_1)} \left[\frac{1}{2r} - \frac{1}{R} \right] \quad (8)$$

Несомненный интерес представляет возможность вскрытия действительного механизма движения ионов в растворе при гидратации. Так, если на основании формулы (8) энергия взаимодействия иона с кристаллом увеличивается в ряду: зародыш кристалла (U_z) - зерно исходного цемента (U_y) - кристаллогидрат (U_{hp}), ионы растворенного вещества в начальный период будут естественно находиться вблизи исходного зерна или даже адсорбироваться на нем. Такое положение сохраняется до образования зародышей критических размеров. При росте зародышей увеличивается энергия взаимодействия ионов с ними. Она становится сопоставимой с энергией взаимодействия ионов с исходным зерном цемента ($U_z \approx U_y$). При этом условии наблюдается уже заметное движение растворенных ионов к зародышам кристаллов.

При появлении в системе кристаллогидратов, размеры которых превышают размеры зародыша, энергия взаимодействия ионов с ними будет выше, чем с зерном вяжущего (по расчету до 23% в зависимости от размеров), при одновременном увеличении сферы притяжения (по расчету до 53%). Это обуславливает направленное движение ионов растворенных веществ от исходного зерна к кристаллогидратам, что обеспечивает непрерывность процесса кристаллизации, а следовательно, и растворения. Таков характер движения ионов растворенного вещества, дополняющий обусловленный градиентами концентрации и температуры. В работе приводится методика расчета, даны соответствующие графики, что предоставляет возможность детального исследования механизма этого процесса.

Анализ формулы показывает, что энергия взаимодействия иона в растворе с кристаллом, также как и сфера притяжения ионов кристаллом, увеличивается при повышении диэлектрической проницаемости кристалла и размеров его. Отсюда очевиден преимущественный рост кристаллов веществ, имеющих более высокую диэлектрическую проницаемость. При этом раскрывается и физическая сущность преимущественного роста крупных кристаллов в растворе при одновременном растворении более мелких. Но возможен и рост более мелких кристаллов.

Отметим, что этих условий нет в растворах веществ, где продукты кристаллизации идентичны исходным, имеют ту же диэлектрическую проницаемость и, следовательно, одинаковую с растворяемым веществом (для равных частиц) энергию взаимодействия с ионом. Отсюда не-

возможность кристаллизации при наличии нерастворившегося вещества.

Эти же условия движения ионов в растворе обуславливают процесс перекристаллизации, при котором будут расти кристаллы, имеющие более высокое значение диэлектрической проницаемости и, следовательно, большую энергию взаимодействия с ионами в растворе, в то время, как кристаллы с меньшей диэлектрической проницаемостью должны растворяться. Процесс может быть рассчитан по приводимой в работе методике и точно определены условия его осуществления. Таковы закономерности и механизм перекристаллизации, экспериментально показанной Д.С.Малининым и др.

9. ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЕНИЯ

Теоретические исследования показали, что процесс структурообразования в вяжущей системе обусловлен наличием энергии притяжения между частицами твердой фазы, увеличивающейся с течением времени. Этому способствует рост кристаллов и продолжающаяся гидратация, снижающая количество свободной воды. При этом сокращается толщина водной прослойки между частицами гидрата (для цемента при $B/C = 0,25$ она составляет в среднем 15, 1,5 и 0,12 нм при затвердении, в конце индукционного периода и в конце гидратации) и, как следствие, уменьшается диэлектрическая проницаемость воды между частицами (относительная с 80 до 1,8, см. табл. 5). Связи последовательно обуславливаются диполь-дипольным, ион-дипольным и, наконец, ион-ионным взаимодействием. Силы связи между частицами возрастают при этом на несколько порядков, что и обеспечивает непрерывное сближение растущих кристаллов гидрата с вытеснением молекулы воды между ними, вплоть до образования непосредственных ион-ионных контактов. Силы притяжения ориентируют частицы таким образом, чтобы ближайшие ионы контактирующих поверхностей имели противоположные знаки заряда. Это обеспечивает снижение уровня свободной энергии.

При расчете взаимодействия двух шарообразных ионных кристаллов радиусом от 2 до 20 нм при радиусе ионов в 0,14 нм оказалось, что суммарная энергия взаимодействия всех ионов может быть в первом приближении представлена как энергия взаимодействия только двух ближайших поверхностных ионов, что подтверждает предположение И.Ф.Ефремова. Это не только упростило расчетный аппарат, но и позволило проводить количественные исследования процесса структурообразо-

вания методами, разработанными для исследования кристаллизации (п. 7), и энергия притяжения может описываться кулоновским взаимодействием двух поверхностных ионов (рис. 1) при изменяющемся значении диэлектрической проницаемости воды ϵ, ϵ^{cp} .

Следовательно, процесс структурообразования обусловлен превышением энергии притяжения между частицами гидрата над энергией, необходимой для их сближения с учетом разрывов связей в структуре раствора. Зная величины зарядов поверхностных ионов, их размеры, закон изменения диэлектрической проницаемости воды, можно определять прочность связей частиц гидрата при изменении расстояния между ними в процессе гидратации. Тем самым теоретически определять прочность структуры твердения в зависимости от содержания свободной воды в процессе гидратации.

Исследование механизма структурообразования выявило реально действующие в системе силы, показало возможность их количественного определения. Таким образом, энергетический аспект проблемы, отмечаемый еще в работах Ле Шателье, а в последнее время в работах И.Н.Ахвердова, П.И.Боженова, В.Д.Глуховского и М.М.Сычева, получил определенное решение.

Ю. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Выявленные механизм и закономерности структурообразования дают основание для вывода теоретической формулы прочности структуры цементного камня на растяжение, которая имеет следующий вид:

$$R_4 = \frac{q_1 q_2 N}{4\pi \epsilon_0 \epsilon, \epsilon^{cp} \left[\frac{2(V_2 - V_1)V_2^m}{d s_{49}} + R_1 + R_2 \right]^2} \quad (9)$$

Основной изменяющейся характеристикой системы, которой можно в наибольшей степени регулировать прочность структуры, является расстояние между частицами ϵ (первый член в квадратных скобках), зависящее в свою очередь от водоцементного отношения или, точнее, от отношения "свободной" воды ($V_2 - V_1$) к цементу.

На основе формулы (9) возможно прогнозирование максимальной теоретической прочности структуры цементного камня. Она будет обеспечена в том случае, когда в зоне контакта частиц гидрата отсутствует прослойка воды ($V = 0$), и при средних размерах частиц гидрата 9,5 нм (Т.С.Пауэрс) достигает 64,6 МПа на растяжение. Для экстремальных условий (горячее прессование при температуре 250°C давлением 520 МПа/м²) Д.Рой и Г.Гоуда получили максимальную прочность цементного камня на растяжение 60,3 МПа.

Формула (9) дает хорошие результаты и по кинетике роста прочности в зависимости от содержания свободной воды ($V_0 - V_f$). Среднее отклонение от экспериментально установленных Д.Рой и Г.Гондой значений составляет всего 2%.

Формула является приближенной, так как основана на идеальной физической модели, подобной моделям П.А.Рабиндера, Е.Д.Шукина и А.Ф.Полака, и не учитывает влияния различных дефектов структуры. Основное ее назначение в раскрытии физической сущности образования связей в структуре и изменения их прочности в процессе твердения, в показе влияния различных свойств реагирующих веществ и системы на прочность.

Формула устанавливает связь прочности со степенью гидратации (через V_f) и показывает очевидные пути повышения прочности цементного камня: увеличение зарядов ионов, числа зародышей и, следовательно, кристаллов гидратов N в единице объема при повышении удельной поверхности $S_{уд}$, а также снижение содержания свободной воды ($V_0 - V_f$) и средней диэлектрической проницаемости воды ϵ_f^{sp} .

II. ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ГИДРАТАЦИИ

Если в предыдущих разделах работы исходили из определяющей роли энергии взаимодействия частиц в механизме процесса, то следует, очевидно, выяснить коррелирует ли это положение с кинетикой процесса, как влияет энергия взаимодействия частиц на кинетику.

Известны уравнения химической кинетики (П.Дебай, К.Лейдлер и др.), показывающие, что повышение энергии притяжения частиц увеличивает скорость реакции. Причем, для растворов электростатический член в константе скорости реакции имеет решающее значение. На основе этих уравнений, имея данные по энергии притяжения частиц, рассчитанные по приведенным в работе методикам, а также данные по концентрации и температуре, можно получить кинетические зависимости для любого из элементарных процессов.

Наиболее важным в этих уравнениях является то, что изменение скорости процесса пропорционально изменению энергии взаимодействия частиц. Следовательно, для установления механизма и закономерностей отдельных элементарных стадий процесса достаточно проведения энергетических исследований.

Исходя из установления ионного характера реакции гидратации,

рассмотрено влияние температуры. Оказалось, что основную роль играет повышение концентрации ионов H^+ и OH^- . Так, интегральные температурные коэффициенты увеличения от 20 до 70°C равны: числа активных молекул - 12,08, концентрации ионов - 4,83, скорости гидратации - 3,98, тепловыделения цемента - 7,41. Следовательно, в развитие работ И.Д.Запорожца, С.Д.Окорокова и А.А.Парийского температурная функция для скорости гидратации может быть определена теоретически и иметь следующее выражение:

$$f(t) = \frac{C_t}{C_{t_0}}, \quad (10)$$

где C_t и C_{t_0} - концентрации (в общем случае активности) ионов при температурах t и t_0 соответственно.

Специальные эксперименты по изменению концентрации ионов H^+ и OH^- (с помощью электролиза при фиксированном содержании других ионов) подтвердили их решающее влияние на скорость растворения вяжущих веществ.

12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ВНЕДРЕНИЕ

Для проверки основных положений разработанной теории проведены комплексные экспериментальные исследования гидратации гипса методами ПМР, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ДТА, электронномикроскопическим и другими. Для возможности изучения отдельного влияния ионов H^+ и OH^- , а также других ионов на элементарные процессы гидратации в работе предложен метод обработки воды затворения в электролизере. Для эффективности процесса через электролизер пропусклся раствор $NaCl$ (ч.д.в) концентрации 4,3... 12,4 ммоль/л. После обработки поток делился на катодный и анодный с рН от 2,5 до 11 или оба потока сливались в один. Поскольку при этом одновременно с рН изменяется и концентрация ионов Na^+ и Cl^- , готовились растворы $NaCl$, HCl и $NaOH$ для возможности получения сред затворения с одинаковым рН, но различным содержанием других ионов, или с различным рН, но одинаковым или различным содержанием других ионов.

Общий анализ экспериментальных данных показал, что процесс растворения и растворимость определяются, в первую очередь, величиной рН среды затворения, а кристаллизация - ионной силой раствора. Эти результаты подтверждают соответствующие положения теории об ионном характере реакции на поверхности вяжущего и зависимости кристаллизации от энергии притяжения ионов в растворе.

Особенно четко эти зависимости зафиксированы методом ПМР. Так, второй момент линии поглощения в первые 30 мин. твердения существенно больше у гипсового теста, затворенного водой, прошедшей электролизную обработку и имеющей $\text{pH} = 2,5$, а также раствором HCl с $\text{pH} = 2,5$. Затворение гипса водой с избыточным содержанием ионов OH^- приводит к замедлению скорости роста второго момента линии поглощения. Наиболее наглядны данные по изменению ширины линии широкой компоненты спектра ПМР, характеризующей образование дугидрата. Они показали, что в начале процесс определяется значением pH среды затворения, а в конце — ионной силой раствора.

Метод ПМР позволил выявить еще дополнительный эффект обработки воды в электролизере, который заключается в повышении химической активности ее (предположение о возможности различной химической активности одних и тех же ионов высказывал О.Я.Самойлов). Это очевидно из того факта, что для двух образцов гипсового теста, затворенных растворами NaCl концентрации 8,6 ммоль/л и ионной силы $J = 0,0073$, первый из которых обработан в электролизере, а второй — нет, ширина линии широкой компоненты спектра ПМР существенно различна и в начале процесса (II,95 и II,45) и в конце (I2,95 и I2,50).

Методом ИК-спектроскопии также отмечен этот эффект по сдвигу полос валентных (3555 и 3550 см^{-1}) и деформационных (1615 и 1622 см^{-1}) колебаний, что характеризует усиление водородной связи в структуре гипса, отмечаемое А.Н.Лазаревым.

Исследования влияния среды затворения на реологические и прочностные характеристики структуры также подтвердили соответствующие положения теории и эффективность электролизной обработки воды затворения. Этот эффект оказался достаточно существенным, чтобы рекомендовать электролизную обработку воды как технологический метод ускорения гидратации и повышения прочности структуры твердения.

Производственная проверка этого метода на Пильвишском заводе строительных материалов показала, что он приводит к повышению прочности гипсобетона для перегородок до 44%. Технология внедрена в производство и дает снижение себестоимости на 1 руб. 22 коп. на 1 м^3 изделий. Аналогичные результаты получены на заводе гипсовых изделий Главжуралстроя, где повышение прочности составило 30% с одновременным сокращением времени сушки и повышением производительности до 36%. На заводе железобетонных шпал Минтрансстроя СССР (г.Челябинск) достигнуто повышение прочности бетона до 21%. На Челябинском механическом заводе электролизная обработка воды исполь-

зовалась для улучшения свойств формовочных смесей. Получено повышение прочности их до 40%, что дало возможность изменить состав, улучшить чистоту поверхности стальных отливок и снизить трудозатраты на очистных работах. Экономический эффект составил 1 руб. 18 коп. на тонну литья.

Выводы теории о максимальном сокращении расстояний между частицами гидрата, повышении содержания ионов H^+ и OH^- в жидкой фазе, а также снижении диэлектрической проницаемости воды реализованы в технологии с предварительным разогревом бетона до его укладки в опалубку (ранее этот метод без теоретического обоснования был предложен А.С.Арбеньевым). Коллектив кафедры, под руководством автора, с 1967 г. внедряет этот метод в условиях зимнего бетонирования в Главбухуралстрое с проведением исследований по различным аспектам этой проблемы. Издан ряд инструктивных материалов. Общий экономический эффект составил 858,8 тыс. рублей.

Вывод теории о максимальном растворении вяжущего в избытке воды в начальный период гидратации с последующим снижением ее содержания вакуумированием для уменьшения расстояний между частицами гидрата и диэлектрической проницаемости воды, при соответствующем повышении сил притяжения и прочности структуры, был использован сотрудниками ЛенЗНИИЭП (Л.А.Полонский и др.) при создании технологии комплексного вакуумирования железобетонных панелей. Внедрение отдельных элементов технологии привело к экономическому эффекту в 302 тыс. рублей. Ожидаемый эффект на технологическую линию производительностью 100 тыс. м³ бетона в год составит 554 тыс. рублей.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Для решения проблемы создания управляемой технологии получения строительных материалов с заданными свойствами и структурой разработаны основы теории элементарных стадий процесса гидратационного твердения вяжущих веществ. Теория дает возможность прогнозировать механизм элементарных стадий процесса, для простых вяжущих-структуру получаемого материала, его прочностные свойства, а также в определенной мере управлять этим процессом изменением свойств реагирующих веществ и системы, входящих параметрами в расчетные формулы.

Разработка теории основывается на новом подходе к выявлению механизма и закономерностей гидратационного твердения путем исследования взаимодействий в системе на ионном уровне и новом направле-

нии в исследовании — теоретических расчетах энергетической направленности элементарных стадий процесса.

2. Предложенная методика исследования изменений энергетического состояния системы позволила теоретически выявлять детальный механизм и закономерности по основным элементарным стадиям процесса: от адсорбции воды на поверхности вяжущего до образования структуры твердения. Появилась возможность теоретически проследить за последовательными изменениями структуры и свойств реагирующих веществ, образующихся продуктов реакции под взаимным воздействием вяжущего вещества и воды (изменение величины зарядов и размеров ионов и т.д.). При этом выявляется влияние конкретных физико-химических свойств веществ, участвующих в реакции. К таким свойствам, которые являются параметрами расчетных формул, относятся: структурные характеристики кристаллов вяжущего вещества и воды, их ионов и молекул, величины зарядов ионов и дипольных моментов молекул, диэлектрическая проницаемость вяжущего, кристаллогидратов и воды. Таким образом, впервые все явления в вяжущей системе расшифровываются теоретическим расчетом, как результат особенностей взаимодействия ионов и молекул реагирующих веществ с учетом их конкретных свойств.

3. Показано, что для вяжущих систем характерна перестройка структур атомов и молекул реагирующих веществ на границе раздела фаз. Высокие заряды ионов вяжущего вещества вызывают электролитическую диссоциацию адсорбированных молекул воды, которая, в свою очередь, обуславливает электронные переходы между контактирующими ионами веществ, снижающие величины зарядов ионов вяжущего. При происходящей поверхностной гидратации образуются вещества, отличные по своей структуре и свойствам от исходных. При растворении в системе обеспечивается энергия притяжения между ионами, превышающая необходимую для их сближения. В этом сущность физического механизма кристаллизации и твердения, и принципиальное отличие от систем, не обладающих вяжущими свойствами, продукты взаимодействия в которых идентичны исходным веществам и энергетика процесса обеспечивает только образование насыщенного раствора. Движение ионов в растворе имеет направленный характер от вяжущего к гидратам и обусловлено большей энергией притяжения к последним.

4. Исследования по изменению энергетического состояния системы позволили теоретически выявить ряд явлений, известных экспериментально, но не имеющих теоретического обоснования. К ним относятся: возможность растворения кристаллов только из дефектных мест его

решетки; кристаллизация и твердение в вяжущих системах, в то время как в растворах других веществ эти явления в изолированных системах не происходят; перекристаллизация и ряд других.

5. Теория элементарных стадий впервые дает возможность расчетным путем определять многие характеристики процесса, такие как: энергетический эффект гидратации (для CaO , гипса, C_3S и C_2S он составляет 56; 35; 88,8 и 32,8 кДж/моль при средних экспериментальных значениях в 59,5; 19,2; 133 и 52,6 кДж/моль соответственно), вид растворяющихся ионов, концентрацию насыщенного раствора (для CaO и гипса 1,7 ... 5 и 12,1 г/л при экспериментальных значениях 3,6 ... 7,2 и 8 ... 11 г/л соответственно), структуру образующихся гидратов, прочность структуры на растяжение (для цемента максимальная - 64,6 МПа против достигнутой экспериментально 60,3 МПа) и другие. Теоретические расчетные методы являются приближенными. Средняя квадратичная ошибка расчетов составляет $\pm 16\%$.

6. Экспериментальные исследования, проведенные методами ПМР, ИК-спектроскопии и другими, качественно подтвердили основные положения теории и выявленные закономерности.

Проверка в производственных условиях показала перспективность применения ряда методов, вытекающих из разработанной теории. Они внедрены в производство с общим экономическим эффектом в 1301 тыс. рублей.

7. Для ускорения процесса гидратации и повышения прочности структуры рекомендуется: создание максимально дефектной структуры и повышение зарядов ионов вяжущего, активация поверхности вяжущего и заполнителя, увеличение содержания в жидкой фазе ионов H^+ и OH^- , снижение степени инконгруэнтности растворения вяжущего, применение заполнителя с высокой диэлектрической проницаемостью, обеспечение максимального растворения вяжущего в избытке воды с последующим ее эффективным удалением.

Основное содержание диссертации опубликовано в монографии:

Капранов В.В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе. - Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1976, - 191 с.

Отдельные вопросы опубликованы в следующих основных статьях:

1. Капранов В.В. Гидратация минеральных вяжущих как процесс взаимодействия частиц. - Сб. трудов ЧПИ, № 35, 1966, с. 29-38.

2. Капранов В.В., Горбунов Н.А. Исследование возможности применения ионизированной воды затворения минеральных вяжущих веществ.

Об. трудов Челябинского политехнического ин-та, №73, 1969, с.87-91.

3. Капранов В.В. О механизме реакции между окисью кальция и водой на поверхности вяжущего. - Об. трудов ЧПИ, №72, 1970, с.88-97.

4. Капранов В.В., Горбунов Н.И. Влияние ионизации воды затворения на гидратацию вяжущих веществ. - Труды Всесоюзной конференции по физико-химической механике дисперсных материалов. - Минск: ИТИМ АН БССР, 1971, т.3, с. 84-91.

5. Редько Л.Т., Ласис А.Д., Капранов В.В., Гасюнас К.В. Исследование влияния pH воды затворения на процесс твердения гипса методом ПМР. - Об. трудов ВНИИ Теплоизоляция, вып.6, 1972, с.75-80.

6. Капранов В.В., Редько Л.Т., Горбунов Н.И. Исследование влияния ионного состава воды затворения на прочность цементно-песчаных образцов. - Об. трудов ВНИИ Теплоизоляция, вып.7, 1973, с. 295-300.

7. Писарев Н.М., Капранов В.В. Взаимодействие частиц при кристаллизации минеральных вяжущих веществ. - Изв. вузов, сер. Строит. и арх., 1974, №2, с. 69-72.

8. Капранов В.В. Современное состояние теории твердения вяжущих. - В кн.: Твердение цемента. - Уфа: НИИ Промстрой, 1974, с.81-84.

9. Капранов В.В. Энергетические аспекты механизма гидратации вяжущих. - там же, с. 176-180.

10. Капранов В.В., Писарев Н.М. Взаимодействие частиц жидкой фазы с кристаллом в процессе гидратации. - В кн.: Гидратация и твердение цементов. - Челябинск: УралНИИ Стройпроект, 1974, с. 3-II.

11. Капранов В.В. К теории взаимодействия хлористого натрия с водой. - ЖФХ, 1974, т. 48, №12, с. 3041-3044.

12. Головнев С.Г., Капранов В.В., Мусов Н.В., Валеев А.Х. Зимнее бетонирование на Южном Урале. - Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1974. - 136 с.

13. Капранов В.В., Писарев Н.М. Взаимодействие диполя с кристаллической решеткой. - ЖФХ, 1975, т. 49, №2, с. 324-327.

14. Капранов В.В. Механизм твердения вяжущих веществ в ранних теориях. - Изв. вузов, сер. Строит. и арх., 1975, №6, с.60-62.

15. Капранов В.В. Механизм твердения и теоретические основы его ускорения. - В кн.: Второй международный симпозиум по зимнему бетонированию. - М.: Стройиздат, 1975, т.1, с. 88-96.

16. Капранов В.В. Физико-химические процессы твердения вяжущих веществ. - Изв. вузов, сер. Строит. и арх., 1975, №11, с.72-75.

17. Капранов В.В. Закономерности процесса гидратации вяжущих веществ. - Сб. трудов ЧПИ, №169, 1975, с. 3-17.
18. Капранов В.В. Контактные взаимодействия и процессы на поверхности. - Труды НИИПромстрой, вып. 16, 1975, с. 284-287.
19. Kapranov V.V. Mechanism of hydration of binders. - Cement and Concrete Research, 1975, v. 5, pp. 15-24.
20. Капранов В.В. Взаимодействие жидкой и твердой фаз в процессе гидратации цемента. - В кн.: VI Международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1976, т.2, кн.1, с. 80-84.
21. Капранов В.В. Отличительные особенности энергетической теории гидратации вяжущих веществ. - В кн.: Гидратация и твердение вяжущих. - Уфа: НИИПромстрой, 1978, с. 121-124.
22. Kapranov V.V. Regularite and theory of binder hydration. - In: 7th International Congress the Chemistry of Cement. - Paris: 1980, v. 2, pp. 273-278.
23. Капранов В.В. Механизм твердения вяжущих веществ. - В кн.: Гидратация и твердение вяжущих (Тезисы докладов и сообщений IV Всесоюзного совещания). - Львов, 1981, с. 92-95.

Стан.

Техн. редактор Миних А.В.

ФБ00529. Подписано к печати 17.II.82 г. Формат 60x90/16. Объем 1,75 п. л., 1,5 уч.-изд. л. Тираж 120 экз. Заказ № 38/187.

УМН ЧПИ. 454044, г. Челябинск, пр.им. В. И. Ленина, 76.