

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭНЕРГИИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ ЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩЕГО

Кучеренко А.А., Кучеренко Р.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

Знання технології перетворення енергії міжатомних зв'язків від вихідної сировини до кінцевого продукту, вміння слабкі зв'язки замінити на сильні – шлях до конструювання продукту заданих властивостей.

В расчетах принят 1 кг портландцемента М500 ООО «Цемент» и химически связанная вода для его гидратации. Условно принято, что все минералы цемента полностью вступают в реакцию и тогда отношение массы химически связанной воды к массе цемента: $V_{х.с.}/Ц=0,37$. Минералогический состав цемента: C_2S – 18,8%; C_3S – 60,01%; C_2SH – 5,03%; C_4AF – 13,43%, $CaSO_4$ -5,5%.

Теоретически рассмотрено преобразование энергии межатомных связей от исходного сырья, в процессе гидратации и отвердевания до конечного продукта. Реагенты исходного сырья трансформируются в новообразования конечного продукта, в условиях создания бетона, а высокоосновные новообразования бетона трансформируются в продукты перекристаллизации, в условиях окружающей их среды. Создание бетона – это сближение растворенных частиц исходного сырья и их синтез с образованием (межатомных и межмолекулярных) связей между ними. Это физико-химический процесс. Во втором случае агрессивное вещество окружающей среды вступает в химическую реакцию с новообразованиями цемента, удлиняет и рвет слабые межатомные связи, разрушая его на отдельные части. Это процесс химико-физический. Совершенно очевидно, что энергия межатомных связей при таких преобразованиях веществ изменяется. Сколь существенны эти изменения и каково их влияние на свойства бетона можно определить по изменению величины потенциальной энергии межатомных или межмолекулярных связей до и после их трансформации (преобразования одних по типу и силе связей в другие). В первом случае эти процессы создают физико-химическую, а во втором - химико-физическую системы.

В расчетах принят метод системно-технологического расчетно-экспериментального моделирования (СТРЭМ) [1]. Результаты расчетов по энергиям межатомных связей приведены в таблице 1.

Система «минералы цемента – химически связанная $H_2O_{х.с.}$ » рассмотрена согласно уравнений их реакций [2] и ранее проведенных расчетов [3,4]. В 1 кг исходного сырья суммарное количество минералов $269 \cdot 10^{22}$, а молекул $H_2O_{х.с.}$ - $123 \cdot 10^{23}$ шт., что соответствует 18% и 82%.

Таблица 1. Характеристика энергии межатомных связей в процессе отвердевания цементного вяжущего

Исходные вещества и продукты		Количество молей, шт	Работа связей, кВт·час	Энергия связей	
вид	кол-во, $n \cdot 10^{21}$, шт			молекулы, кДж/моль	веществ, кДж
Расход исходных веществ и энергии их связей					
C_2S	631	1,048	1,62	9861	10334
C_3S	1587	2,636	5,05	13850	36509
C_3A	113	0,88	0,43	24693	21730

C ₄ AF	167	0,277	1,07	41083	11380
CsH ₂	193	0,321	0,74	8660	2780
H ₂ O _{х.с.}	12300	20,43	7,4	969,3	19803
Расход энергии связей исходных веществ.					85448
Приход новообразований и энергии их связей					
CH	2017	3,35	2,58	3121	10455
CSH	161,7	0,269	0,41	10515	2829
CSH ₂	646,8	1,074	2,07	11486	12336
C ₂ SH	161,7	0,269	0,52	12667	3407
C ₂ SH ₂	814	1.352	3,13	13637	18437
C ₃ S ₂ H ₃	407	0,676	2,6	24154	16328
Сумма энергии связей силикатной фазы					53337
C ₃ AH ₆	171,2	0,284	1,31	30509	8665
C ₃ ACs ₃ H ₃₂	110,9	0,184	3,34	67206	12366
Сумма энергии связей алюминатной фазы					21031
C ₃ FH ₆	84,5	0,14	0,65	26510	3711
C ₄ FH ₁₃	86,2	0,143	1,1	35446	5069
Сумма энергии связей ферритной фазы					8780
Приход энергии связей с новообразованиями					93603
Тепловой эффект					+ 8155

Общий тепловой эффект отвердевания 1 кг цемента составил - +8155 кДж, что соответствует сгоранию около 0,23 м³ метана теплотворной способности 35845 кДж/м³.

Вклад в потенциальную энергию межатомных связей исходного сырья по мере убывания: H₂O_{х.с.} -32,4%; C₃S – 29,8%, C₄AF – 9,3%, C₂S – 8,4%, C₃A – 8,4% и CsH₂ - 2,2%, рис. 1. Вклад по фазам исходного сырья, %: силикатнокальцевая – 39,1; жидкая H₂O_{х.с.} – 32,4; алюмоферритная -27,1 и гипс – 2,7. Вклад в потенциальную энергию межатомных связей по мере убывания новообразований: силикатная фаза – 54%, алюминатная фаза – 28%, Ca(OH)₂ – 12%, а ферритная фаза – 6%, рис. 2.

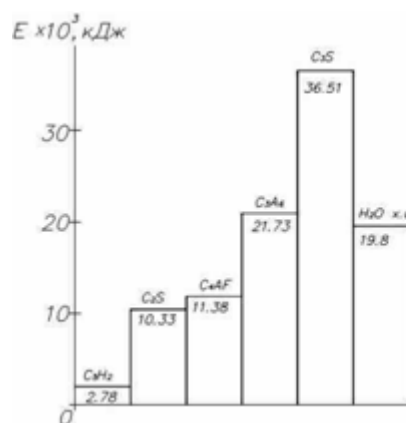


Рис 1. Потенциальная энергия межатомных связей минералов цемента и химически связанной воды (исходного сырья)

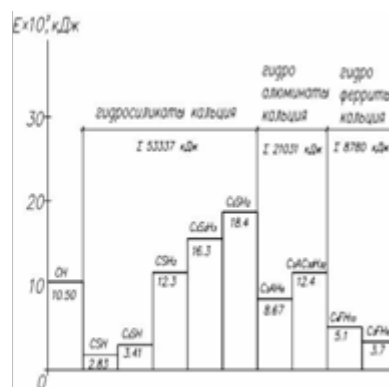


Рис. 2. Потенциальная энергия межатомных связей новообразований цемента (конечного продукта).

При этом вклад энергии отдельных связей (табл. 2, п.1) в новообразованиях, полученных из 1 кг цемента приведен в табл. 2, п. 2.

Интересно, что молей исходного сырья в 3 раза больше молей новообразований, что свидетельствует об укрупнении частиц в процессе отвердевания. Всего межатомных связей в гидроминералах 1 кг портландцемента количественно равно $553,6 \cdot 10^{23}$ шт. Из них на долю связей S-O приходится 2,4%, а остальных - приведены в табл. 2, п.5.

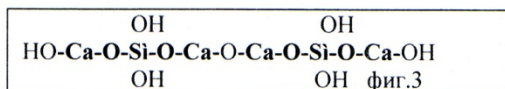
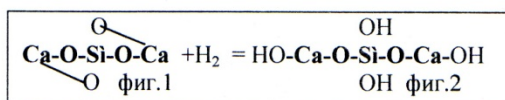
Если принять потенциальную энергию межатомных связей H-O, равную 484,7 кДж/моль, за единицу, то получим следующее соотношение в изменении энергии разных связей, табл.2, п.3. Отсюда, слабых связей H-O и S-O в цементном вяжущем 47,9%. Из сильных наиболее изучена силоксановая связь, положительные свойства которой обеспечиваются пространственным или каркасным остовом. Таких связей в 1 кг портландцемента 21%. Менее изучены сильные связи Fe-O (2,3%) и Al-O (3,5%), высокая валентность которых дает сеточный или замкнутый, из двух молекул, пространственный каркас. Их 5,8%. Связи Ca-O, которых 32%, создают цепочечный, плоскостной остов. Изучая индивидуальность связей компонентов надо полагать, что пространственный, каркасный остов бетона – это комплекс всех видов связей. Другое дело понять очередность конструирования из них бетона, как твердого вещества.

Таблица 2. Сравнительные результаты свойств межатомных связей

№	Наименование связей	H-O	Ca-O	Si-O	Fe-O	Al-O
1	Энергия связей, кДж/моль	484,7	1141	1861	2373	3040
2	Энергетический вклад, %	45,6	6,7	19,7	11,9	16,2
3	Соотношение энергии связей	1	2,22	3,81	4,9	6,27
4	Количество связей, $n \cdot 10^{23}$, шт	254	156	104	11,2	16,9
5	Количественный вклад, %	52	32	21	2,3	3,5

В большинстве результатов синтеза остов (жирный шрифт) минерала например C_2S (фигура 1), остается остовом новообразования $C_2S + 2H_2O = C_2SH_2$ (фигура 2) и конечного продукта (твердого тела)

$C_2SH_2 + C_2SH_2$ (фигура 3):



Достоинства использования в расчетах потенциальной энергии межатомных связей: - понять принципы конструирования и химической сборки твердых веществ;- найти закономерности упаковки атомов, молекул и макромолекул; - получить максимально уплотненные или разреженные материалы; - получить 3-х мерный каркасный продукт и заполнить его полости включениями, примесями и т.п. для плотной упаковки или оставить пористой; - направление роста твердого вещества; - оперировать мерностью остова; - уметь подбирать функциональные группы остова со специфическими свойствами, в том числе как элементов защиты от коррозии; - подбирать, конструировать и получать материалы с любыми заданными свойствами, но с высокой воспроизводимостью состава и строения; - найти зависимость термодимических свойств от атомарной или молекулярной структуры твердой фазы; - понять принцип создания структуры материала с равномерной нагрузкой на все межатомные связи;- найти зависимости между длиной межатомных связей и плотностью, а также между прочностью межатомных связей и прочностью бетона, - разработка основ компьютерного бетоноведения.

Недостатки работы с потенциальной энергией межатомных связей:

- отсутствие величин энергии межатомных связей многих элементов;
- разнообразие цифр в величинах энергии межатомных связей между одними и теми же атомами;
- изменение энергии межатомных связей, трансформируемых от оксидов к молекулам, минералам и др. (одних и тех же связей).

Выводы

Потенциальная энергия межатомных связей составляющих цементного камня определяется суммой энергий атомов химически связанной воды 45,5% и металлов цемента – 54,5%. Слабых связей Н-О и S-О около 48%.

SUMMARY

Study of peculiarities of transformation of potential energy of atomic bonds mineral binders: lime, gypsum (ductile and semi-aquatic), lime-sand and cement in the process of solidification. Comparison of the results.

Литература

1. Кучеренко А.А. Системно-технологическое моделирование бетона/ Вісник ОДАБА. – 2008. – № 31. – С. 189–194
2. Бутт Ю.М. Технология вяжущих веществ /Ю.М. Бутт, С.Д. Огороков, М.М. Сычев, В.В.Тимашев.-М.: Высшая школа. -1965, 619 с.
- 3.Кучеренко А.А. Зерно цемента – зеркало бетона/ А.А Кучеренко Бетон и железобетон в Украине. – 2008. - № 2 (42). – С. 2–5
4. Кучеренко А.А. О получении бетонов с заданными свойствами//Технология бетонов.– 2008. – № 4. – С. 66–67.