

НОВООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТА – ЖЕРТВА ТЕРМИНОЛОГИИ

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

Написание формул гидроминералов на уровне оксидов – абстракция, на молекулярном уровне – отражение сути новообразования и пути преобразования его в твердое тело (бетон).

Правильная, продуманная терминология – двигатель прогресса в бетоноведении. Способствует успешному и быстрому продвижению задуманных теоретических и практических разработок. Позволяет сохранить идею, развить теорию, без которых трудно получить новое вещество и разработать новую технологию. Надуманная, малозначащая, абстрактная, ничего не определяющая, мало о сути говорящая, хотя, зачастую, красиво звучащая, терминология – стабилизирует мысль на достигнутом, убивает идею или уводит от нее, тормозит развитие проблемы или создание нового вещества. Стоит согласиться: «великих выдумщиков и путаников предостаточно, только разгрести придется другим». Примером тому наполненные композиты (бетоны), адаптация и самоорганизация минеральных систем и т.п. Зачастую, ругая одних путаников, сами авторы выступают в роли выдумщиков. Такая терминология [1] как «сверхтонкий, сверхпрочный, ультрадисперсный, ультравысокопрочный». Это что, степень восторга, умиления или единица измерения, или где-то кто-то выдумал и установил границы, а мы в бетоноведении повторяем, не вкладывая в это абсолютно никакого смысла. А не тормоз ли, что выше «сверхпрочного» или «ультравысокопрочного» бетона исследователь в 21 веке больше и мечтать не может? А что значит «наносиликат»?

Что-то подобное автор видит в названии и формулярном отображении новообразований цемента. Набор оксидов в формулах мало что говорит о конечном продукте, о его химических и физических возможностях. Названия: гидросиликаты кальция, 2-х или трехкальциевый гидросиликат – это перечень оксидов. К примеру, формула $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и тем более с точкой (то ли знак умножения, то ли разделения) между ними свидетельствует только о наличии определенных видов оксидов и их количестве. Даже расположение (очередность написания) оксидов больше связана с созвучием названия (гидросиликаты кальция), чем со смысловым значением новообразования,

твердого вещества. В названии “3-х кальциевый гидросиликат” даже не упоминается о трех молекулах H_2O и двух - оксидов SiO_2 . Подобное абстрагирование в наборе этих оксидов не несет сути, содержания, особенностей твердого вещества и отличий одного образования от другого.

Это относится и к гидроалюминатам кальция. Нет четкой связи между количеством воды в составе гидроалюминатных новообразований и их минеральной частью. Идентификация их по таким признакам как гексагональная сингония, в последующем переходящая в кубическую, плотность (1,79-2,5 г/см³), низкая прочность, по величине $pH > 12$ [2], по термодинамическим характеристикам [3], по предположениям Р. Турриччани [4] роднит их с $Ca(OH)_2$, т.е они относятся к группе щелочей, табл 1.

Таблица 1. Общепринятое и возможное формулярное изображение новообразований цементного клинкера (при постоянной атомной массе)

Оксидальная формула	Молекулярная формула
$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	$Ca(OH)_2 \cdot SiO_2$
$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	$Ca(OH)_2 \cdot SiO_2 \cdot CaO$
$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	$2Ca(OH)_2 \cdot SiO_2$
$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	$3 Ca(OH)_2 \cdot 2SiO_2$
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$2Al(OH)_3$
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$	$2Ca(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	$3Ca(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3$
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$	$4Ca(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 12H_2O$
$4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$	$4Ca(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3 \cdot 6H_2O$

Некоторые из них можно представить и как смешанными комплексами: $4Ca(OH)_2 \cdot 2[Al(OH)_3 \cdot (H_2O)]$ и $4Ca(OH)_2 \cdot 2[Fe(OH)_3 \cdot (H_2O)]$, но они легко распадаются на щелочь и воду. Если это так, то легко подсчитать количество химически связанных щелочей, табл 2.

Кроме того в новообразовании C_4FH_{13} содержится 56,73 г $Fe(OH)_3$ в 1 кг цемента, т.е. 4,7%. Суммарное количество щелочей в 1 кг портландцемента, которое поставляет алюмоферритная фаза, составляет 27%. При этом надо учесть, что силикатная фаза при гидратации поставляет 16,8% [5] свободной $Ca(OH)_2$. Химически связанной $Ca(OH)_2$ в составе новообразований - 40,3%. Часть $Ca(OH)_2$ идет на воспроизводство других соединений. Всего гидратной извести в системе новообразований 57%, что неудивительно, так как в химсоставе цемента 60% CaO . Вместе со щелочами алюминия и железа - их 68%. Так како-

ва же тогда водостойкость шлакощелочных цементов, основанных на базе NaOH. При том, что растворимость натриевых щелочей в воде (109) на 3-7 порядков выше Ca(OH)_2 (0,165), Al(OH)_3 (0,0001) и Fe(OH)_3 (0,00005). Аналогично и с новообразованиями на базе этих щелочей.

Таблица 2. Количество химически связанных щелочных компонентов цемента

Гидроми- нералы	Кол-во молекул гидро- минералов в 1 кг ПЦ500, $n \cdot 10^{21}$, шт	Масса компонента, г/кг ПЦ М500	
		Ca(OH)_2	Al(OH)_3
AH_3	9	-	2,35
C_2AH_8	15	3,71	3,10
C_3AH_6	189	70,14	49,25
C_4AH_{19}	88	43,54	22,93
C_4FH_{13}	159	78,67	-
Сумма, г %		196,06 16,3	77,63 6,4
CSH	193	23,9	-
C_2SH	193	23,9	-
C_2SH_2	579	143,2	-
$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$	289	107,2	-
Сумма, г %		289,2 24	- -
Всего плюс Fe(OH)_3 , г %		485,3 40,3	133 11

В гидроминерале $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaO}$ оксид CaO (известь негашеная) переводит его в разряд неустойчивых, который в присутствии H_2O в этой же молекуле существовать не может. Известь погасится. В присутствии одного оксида и одной молекулы воды это произойдет, возможно, топохимически. Однако в любом случае возникновение Ca(OH)_2 , т.е. нового вещества (отличного от оксидального), повлечет за собой изменение щелочности, температуры и объема, табл 3.

Сумма объемов кристаллов молекул (графа 3) на 31-83% меньше, суммы соответствующих объемов кристаллов оксидов (графа 1). Это значит, что суть оксидальных и молекулярных веществ разная. Но зна-

чит ли это, что настолько же и плотность веществ (абстрактного и смыслового) разная. Становится очевидным наличие в бетоне не только свободной, но и химически связанной гидратной извести. В ней оксид кремния находится не только в щелочной среде, но, из-за слоистой структуры последних, расположен в межкристаллическом пространстве их слоев. В этой среде все оксиды, в частности SiO_2 , изменяют свою активность.

Таблица 3. Изменение объемов новообразований при разной интерпретации их и при учете закона сохранения масс

Оксидальная формула	Объем, $V, \text{Å}^3$	Молекулярная формула	Объем, $V, \text{Å}^3$	$< V, \%$
$\text{CaO} \cdot \text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	134,9	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2$	76,8	76
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	244,8	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$	186,7	31
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	255,8	$2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2$	139,6	83
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	390,7	$3 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{SiO}_2$	216,4	80

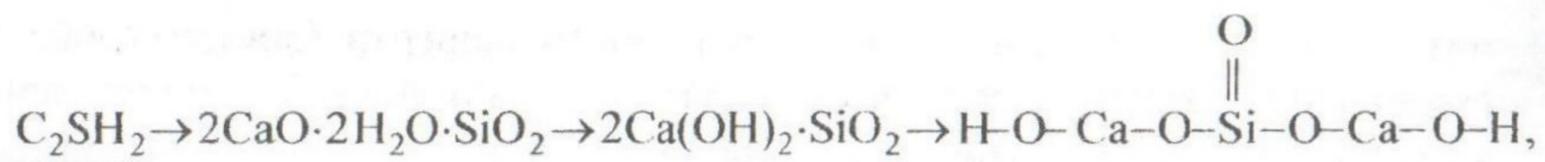
Рассмотрим варианты трансформации абстрактных силикатных новообразований в смысловые, соблюдая закон сохранения масс и принимая во внимание работу [5].

$\text{CSH} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2$. Это силикат гидратной извести, который можно рассмотреть как два вначале нейтральных самостоятельных полимера: 1) $\text{H}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{H}$ и 2) $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$, но когда щелочность и температура первого разрушат двойную (двойные) связи второго мы получим новообразование в виде третьего полимера. Он же и конечный продукт: $\text{H}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{Si}}-\text{O}-\text{H}$ – моносиликат

кальция.

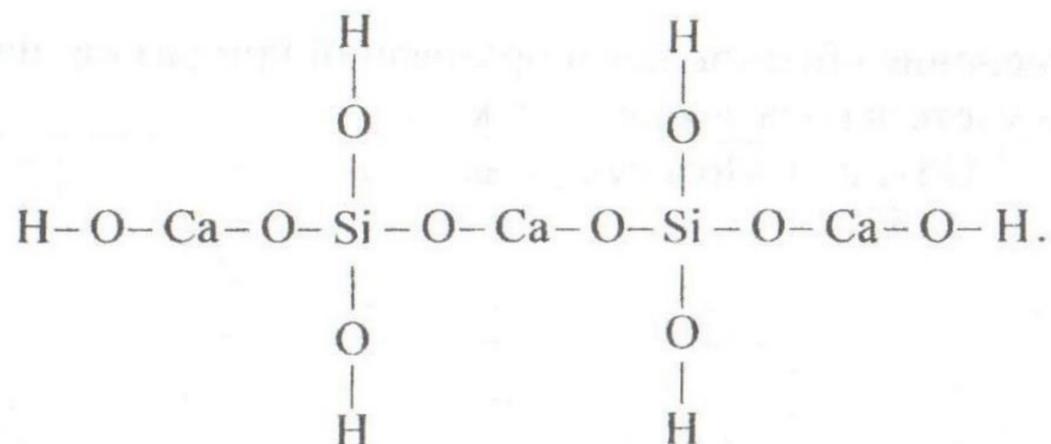


$\text{H}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{Si}}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{H}$. При этом оксид (CaO) не гидратированный может свидетельствовать о неустойчивости этого новообразования. Практически в любых условиях он примет молекулу воды и новообразование перейдет в гидроминерал C_2SH_2 .

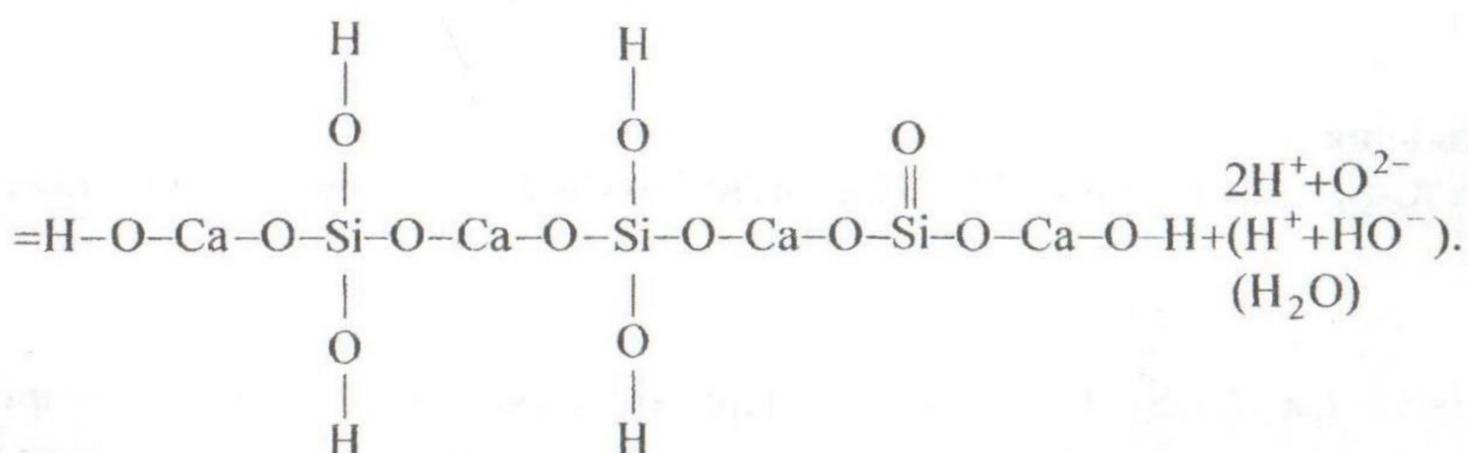
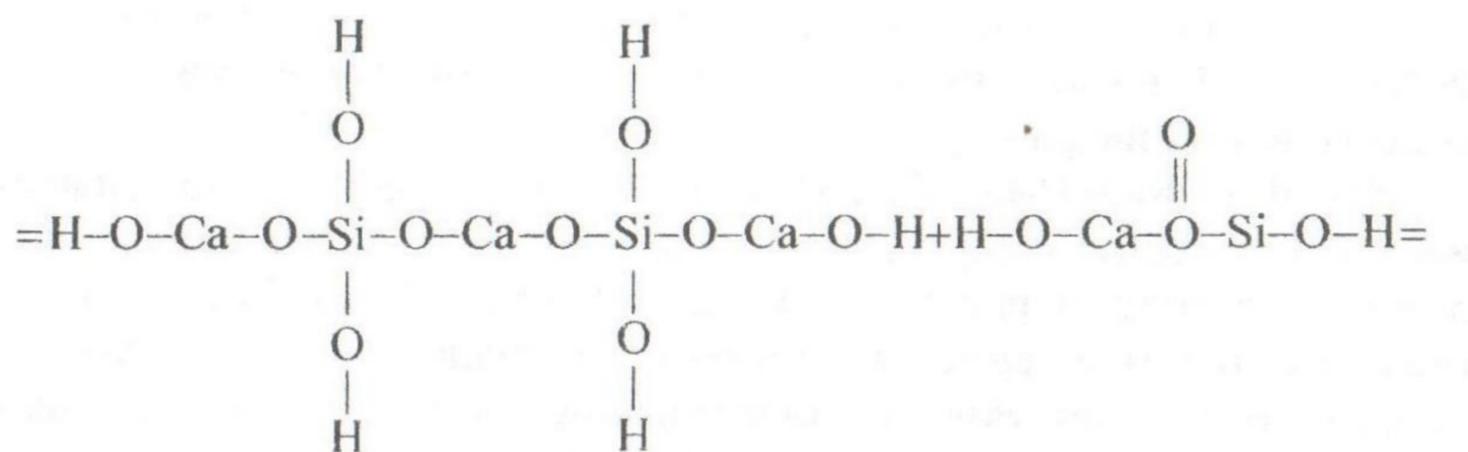


т.е. получим силикат гидратной извести.

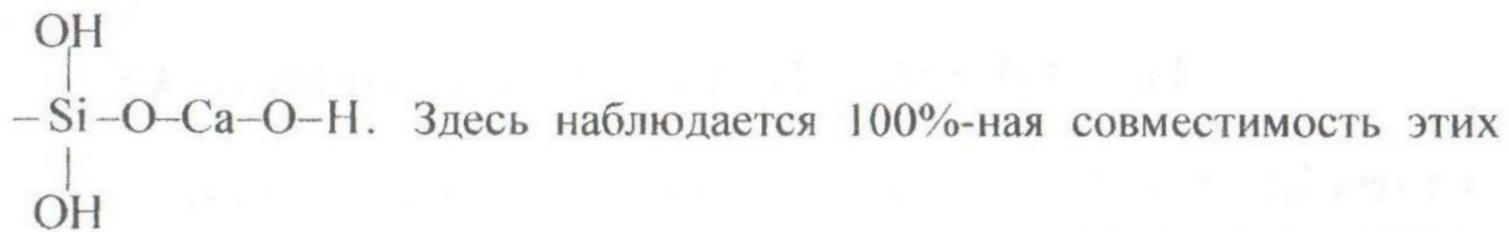
$\underline{C_3S_2H_3} \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 \cdot 2SiO_2$, - это практически полигидроорганосилоксан кальция:



Полимеризация гидроминералов: $C_3S_2H_3 + CSH =$

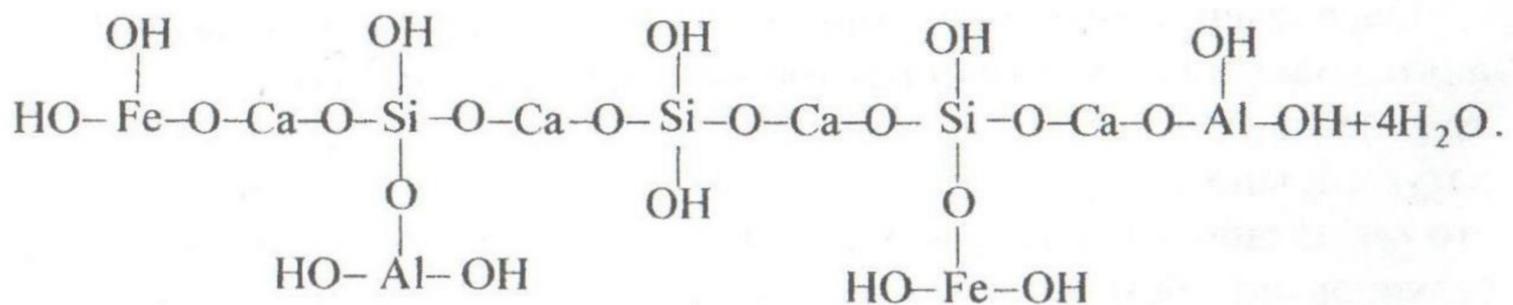


Подкисление активизирует разрыв связей и потому возможна перестройка двойной связи силикатной части в силоксановую:



компонентов.

Создание твердого тела на примере участия силикатной и алюмоферритной фаз: $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + \text{CSH} + 2[\text{Al}(\text{OH})_3] + 2[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ В результате получим



По нашим расчетам у силикатной фазы О-Н-связей (48%) практически столько, сколько и у алюмоферритной – 52%.

Выводы

Молекулярное написание формул новообразований цемента предпочтительнее оксидального. Это дает возможность не только лучше познать сами новообразования, но и понять механизм конструирования твердого тела (бетона) на их основе. Силикатная фаза с более длинными и легко сшиваемыми молекулами может быть представлена как матрица, единый пространственный каркас, наполняющийся более дисперсными новообразованиями алюмоферритной фазы.

Основу исходного сырья для твердого тела составляет гидратная известь, которая присутствует не только в свободном (около 17%), но и в химически связанном (около 40%) состоянии.

1. Гусев Б. В. Бетонovedение – фундаментальное и прикладное направление развития. Материалы к 45-му международному семинару по моделированию и оптимизации композитов. Одесса.: Астропринт, 2006.
2. Г Е Швите, У Людвиг. Гидроалюминаты и гидроферриты кальция. У международный конгресс по химии цемента.
3. О П Мчедлов Петросян, В И Бабушкин. Термодинамика силикатов. Стройиздат. М.: 1972.
4. Гидроалюминаты кальция и родственные соединения. Химия цемента. Под ред. Х Ф У Тейлора. Си, М.: 1969.
5. Кучеренко А А, Кучеренко Р А. Зерно цемента – зеркало бетона. Вісник ОДАБА, вип.27, Одеса.: 2007.