

УДК 691.327

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТА – ОСНОВА СОЗДАНИЯ БЕТОНА С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**А.А. КУЧЕРЕНКО**, доктор техн. наук, профессор, Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

Ключевые слова: атом, минерал, зерно, цемент, бетон, свойства

Keywords: atom, mineral, grain, cement, concrete, properties

**Электронная структура и строение атомов определяют электронную структуру и строение всех минералов и зерен цемента. Основной показатель атомов – величина заряда его ядра. Она определяет заряженность зерен и в сумме – энергетическую мощность цемента. Приведен ориентировочный показатель ее:  $66000 \cdot 10^{24}$  кДж/кг цемента. Цемент представлен на начальном этапе как накопитель энергии зарядов, а в последующем – передатчик ее. Знание электрических и термодинамических свойств основных атомов и минералов цемента позволит регулировать его мощность и заданную электронную структуру, а также строение бетона.**



Кучеренко Александр Антонович, количество научных работ: 250 статей, 13 авторских свидетельств, 1 патент, 3 учебника

Основные минералы и зерна цемента состоят из суммы атомов, разных по природе, активности, массе и полезности в обеспечении качества конечного продукта. Представляется эффективным путь решения главных химических и физических задач, во взаимодействии их друг с другом и в создании бетона с заданными свойствами, – это оценка и учет термодинамических характеристик каждого атома. Любой минерал, тем более зерно портландцемента, состоит из группы атомов.

В любой группе атомов всегда есть энергетически самый сильный и самый слабый сравнительно с другими. Слабый можно заменить на более сильный. Мы это называем минералогенной инженерией, сознательно конструируя заданные свойства бетона. Сильный – значит активный. Первым готов вступить

в химическую связь с другим сильным атомом соседнего минерала – и создавать бетон. Энергетическую силу или слабость атомов цемента можно определить по справочным данным термодинамических характеристик атомов: потенциалу ионизации (IP), сродству к электрону (EA), энергии химической связи ( $E_{\text{атом-О}}$ ) с партнером, а при необходимости учитывать и другие термодинамические характеристики (табл. 1) [1, 2].

*Потенциал ионизации (IP)* – минимальная энергия, необходимая для удаления электрона с внешней орбиты атома. Чем легче атом теряет электроны, тем активнее вступает в реакцию. По величине IP комплекса атомов отдадут предпочтение одному. Чем ниже величина IP, тем активнее атом, тем быстрее других он станет ионом.

В портландцементе такая роль принадлежит атомам Al и Ca, а остальные минералы располагаются в следующий ряд: Al, Ca, Fe, Si, S, O. *Сродство к электрону (EA)* – это энергия, выделяемая при присоединении электрона к атому, молекуле или минералу. Чем ниже ее величина, тем активнее этот атом. Убывание по степени активности: Fe, Al, H, Si, O и S. *Электроотрицательность (ЭО)* отражает способность атома притягивать электроны от связанных с ним атомов и является оценкой ионности связи (i). Показатели электроотри-

Таблица 1. Термодинамические характеристики атомов портландцемента

Атом	IP, эВ	EA, эВ	ЭО	$\chi_{\text{ион}}$	$\chi_{\text{тх}}$	$\chi_{\text{геом}}$	i, %	$E_{\text{«атом-О»}}$ кДж/моль [3]
Al	5,99	0,441	1,5	1,64	1,35	1,32	60	905
Ca	6,11	0,005	1,0	1,17	0,8	1,08	83	1076
Fe	7,9	0,151	1,8	1,79	1,45	1,06	–	751
Si	8,15	1,389	1,8	1,49	1,95	1,5	46	931
S	10,36	2,077	2,5	2,46	2,6	2,2	37	341
H	13,6	0,754	2,1	-	2,2	2,2	23	485
O	13,62	1,461	3,5	3,2	3,2	3,42	0	192

цательностей (ионизационных  $\chi_{и}$ , термохимических  $\chi_{т}$  или геометрических  $\chi_{г}$ ) атомов свидетельствуют о большей электронной мощности у одного атома сравнительно с другими. Энергия химической связи ( $E_{«атом-О»}$ ) с партнером, а им является кислород, наибольшая у Са, а по степени убывания, атомы минералов цемента располагаются в ряд: Si, Al, Fe, H, S и O.

Выбор атомов для производства цемента с наименьшими величинами IP, EA и с максимальными ЭО и ( $E_{«атом-О»}$ ) предпочтительнее. Исходное сырье с большим количеством таких атомов ускорит химический процесс отвердевания бетона. Замена слабых химических связей на сильные или добавочное (в составе цемента либо с водой затворения) внедрение сильных связей повысит прочность бетона. Выбор соответствующего атомарного состава исходного сырья определит технологию и долговечность изделий и конструкций. Это тем более необходимо, что атомарный и минералогический составы цемента не самые лучшие.

В новообразованиях цемента общее количество атомов кислорода и водорода 76-83% и только 17-25% представлены атомами металла [4], энергия химической связи которых (например, у Са=О равна 1076 кДж/моль) в разы больше энергии атомов связи водорода и кислорода (например, у О-О всего 192 кДж/моль). Энергетика цемента формируется и при выборе исходного сырья с атомами повышенных зарядов или как добавок при помолу клинкера. Например, эффективный заряд серы 5,2, хрома 5,8, брома 8,0 – сравнительно с кальцием с зарядом 2,8, которого в цементе более 60%.

Взаимодействие зарядов разного знака создает новое вещество с особыми термодинамическими характеристиками. Так, при обжиге около 1450°C огненножидкая фаза (цемент высоких температур), при охлаждении превращаясь в стеклообразную фазу, цементирует тугоплавкие компоненты (наполнители), образуя клинкер, т.е. микроцемент в виде крупных гранул. Удельная поверхность их низка. Поэтому он представляет электронейтральный, практически неактивный полуфабрикат.

Помол клинкера – это разрыв химических связей атомов, образование поверхностей разрыва, когда на одной половине поверхности остается заряд положи-

тельный, а на другой – отрицательный. Представляется ошибочным считать, что химическая связь с плюсом и минусом рвется на две половинки, одна из которых положительна, а вторая химическая связь отрицательна. Наш опыт работы с магнитами свидетельствует о том, что сколь бы мелко мы его ни дробили, уничтожить + или – у частиц магнита невозможно. Очевидно, природа определила так, что при разрыве одной химической связи возникают две новые химические связи, каждая из которых всегда полноценна: имеет + и –. И все же две новые химические связи качественно отличны от одной разорванной. У новых химических связей на обнаженной поверхности зерна цемента один полюс заряда заземлен, стеснен, валентно соединен в плотном теле зерна, а другой, противоположный полюс свободен, спокоен, расположен в окружающей воздушной среде. Из-за этого на поверхности разрыва эффективный заряд новой химической связи находится в стесненном, валентном состоянии, а противоположный ему, в окружающей среде воздуха – в свободном состоянии. Между полюсами одной и той же химической связи возникает разность потенциалов. Так, например, у СаО эффективный заряд атома кислорода в стесненном состоянии равен  $g = -1,22$  (у SiO<sub>2</sub> для Si  $g_1 = +1,97$ ), а в свободном состоянии у O  $g = -4,3$ , а у Si  $g_1 = +4,0$  [1, 2]. Таким образом, у разорванной химической связи при помолу возникают две новые с эффективным зарядом после нейтрализации у кислорода  $g_{эф} = -2,08$  (4,3-1,22), у Si  $g_{эф} = +2,03$  (4,0-1,97).

Количественно и качественно помол клинкера ведет к повышению активности именно поверхности зерен цемента, где находится множество эффективных зарядов разного знака, которые должны сблизиться друг с другом примерно на расстояние менее 0,5 нм и вступить во взаимодействие. Процессу сближения способствуют проводники [5], но есть мнение [6], что «вся неорганическая часть окружающей нас природы и все минералы – это полупроводники». Однако механизм их действия применительно к строительному материаловедению не изучен.

При этом известно, что весь процесс создания бетона – химико-физический. Химический (синтез) – мгновенный, со скоростью  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  секунд [7], остальные 28 суток (согласно нормативным документам), за которые достигается марка бетона, отводим на процессы физические, т.е.

Таблица 2. Характеристики минералогического и химического состава портландцемента марки 400

минерала				окисла				атома		
вид	%	м·10 <sup>-24</sup>	g <sub>эф</sub>	вид	м·10 <sup>-24</sup>	%	g <sub>эф</sub>	вид	g <sub>эф</sub>	
									одного	всех
3СаО·SiO <sub>2</sub>	52,1	378	-8,2	СаО	56,1	64,9	-8,2	Са	+2,8	+36,4
2СаО·SiO <sub>2</sub>	23,1	285	-7,6	SiO <sub>2</sub>	99,6	21,6	-7,6	Si	+4,0	+8
3СаО·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	448	-9,7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	169	5,7	-9,7	Al	+5,4	+13,6
4СаО·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ft <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,3	806	-16	Ft <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	265	4,3	-16,1	Fe	+4,3	+8,6
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,2	285	-7,7	SO <sub>3</sub>	133	3,2	-9,2	S	+5,2	+5,2
				H <sub>2</sub> O	29,9		-2,3	O	-4,3	-124,7

сближение положительных и отрицательных зарядов до момента их синтеза и возникновение достаточного количества новообразований для получения требуемой марки бетона. Именно с процессом сближения + и – должен работать технолог, сокращая его длительность, скорее всего, за счет облегчения (повышения скорости) прохождения электронов в среде свежееотформованного бетона. Но для этого надо изучить термодинамические характеристики исходного сырья, в основном вяжущего, а в последующем и разного рода добавок как в цементе, так и в воде затворения смеси.

Однако технологи оценивают качество вяжущего не по энергетическим характеристикам его составляющих (проводники, полупроводники или диэлектрики), а по их минералогическому или химическому составу. С учетом этого рассчитываем величины ( $g_{эф}$ ) и количество (%) эффективных зарядов, а также массу ( $m \cdot 10^{-24}$ ) основных минералов, окислов и атомов портландцемента марки 400 (табл. 2).

В расчетах используем справочные данные эффективных зарядов ядер атомов [1, 2]. В результате выясняем, что эффективные заряды в валентном состоянии равны нулю, т.е. минералы и окислы цемента электронейтральны [5], и потребуются энергия для их активизации. Если вести расчет с учетом эффективных зарядов атомов в свободном состоянии – все минералы и окислы цемента заряжены отрицательно, т.е. отталкиваются друг от друга. Это обеспечивает хорошую сохранность цемента во времени, но при отсутствии положительных зарядов это тормоз в создании бетона.

И только на атомарном уровне (табл. 2), сравнительно с минералами и окислами, общая величина эффективных зарядов максимальна – 198 шт. Из них 73 положительно и 125 отрицательно заряженных, готовых к синтезу и созданию бетона. То есть даже когда отрицательно заряженных атомов в 1,8 раза больше, чем положительных. Но реально ли сухие зерна цемента превратить в атомы? Ведь в таком случае цемент – это порошкообразные, дисперсно распределенные в сухой воздушной окружающей среде отрицательно заряженные зерна. При этом электрические заряды их отождествляются с материей. Электроны и ядро атомов материальны, и потому, чем их больше, тем больше материи накапливается в цементе.

Технологу нужно знать тот максимум зарядов и ту химическую энергию межатомных связей, которые может накопить цемент. В работе [5] приведен расчет количества минералов в 1 кг цемента М500 при 100%-ной гидратации зерен с размером до 20 мкм. Продолжая этот расчет, мы можем узнать количество атомов в этих минералах. По справочным данным [1] находим эффективные заряды атомов в свободном состоянии. Складывая все вместе, определяем электрическую мощность цемента. Ориентировочно она включает положительных эффективных зарядов  $164 \cdot 10^{24}$  шт. и отрицательно заряженных  $136 \cdot 10^{24}$  шт. Ценность этого

– в знании соотношения между зарядами разного знака. Эффективные заряды не имеют размерности, и потому величина зарядов отвлеченна.

По суммарной величине энергии межатомных химических связей в 1 кг цемента расчеты [5, таблица] приводят к цифре  $n=86448-19803=65645$ , ориентировочно 66000. Для стандартного цемента это максимум мощности передатчика, но его можно приумножить введением веществ с более мощными зарядами в исходное сырье для производства цемента, с добавками в воде затворения бетонной смеси и использовать резерв не прореагировавших зерен цемента крупнее 20 мм.

Масса атома или минерала (табл. 2) – это мера энергии химических связей. Она колеблется в широких пределах: 2,8 раза – у минералов и 4,7 раза – у окислов. Эта разность нарушает однородность химического сродства соседних твердых тел: минералов, кристаллов, окислов. Их разная упругость приводит к разным тепловым колебаниям, а они, в свою очередь, – к дефектам в структуре и потере основных свойств конечного продукта.

#### Выводы:

1. Цемент – накопитель энергии (66000) и передатчик ее. Накопитель – за счет сознательного подбора атомов с повышенной величиной заряда и количества их при все более тонком помоле или внедрении энергоемких добавок. Задача технолога – повышать энергетическую мощность зерен цемента всеми доступными способами.

2. Между энергетикой цемента и свойствами бетона теоретически есть прямая атомарная связь. Величина и количество зарядов обеспечивают скорость синтеза и прочность межатомных химических связей в бетоне. Возможность определения количества сильных и слабых химических связей с заменой слабых на сильные – это скорость отвердевания бетонной смеси и заданная прочность бетона.

3. Выстраивается технология накопления зарядов, приобретения достаточной энергетической мощности цемента и передачи ее приемнику, что подлежит более детальному исследованию.

#### Библиографический список

1. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог-МГУ, 2000, – 292 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов, учебник для вузов. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
3. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашов. – М.: Высш. шк., 1989, – 384 с.
4. Кучеренко А.А. Роль проводников в бетоноведении: электромагнитная версия // Технологии бетонов, №11-12, 2017, с. 49-53.
5. Кучеренко А.А. Преобразование энергии межатомных связей минеральных вяжущих веществ // Сухие строительные смеси, №4, 2011, с. 23-25.
6. Иоффе А.Ф. О физике и физиках. – Л.: Наука, 1985. – 344 с.
7. Жуков С.Т. Химия. Выпуск 1. – М., 2002.