

СПИНОВЫЕ АСПЕКТЫ В ПРИРОДЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

Д.А. Афанасьев, Л.В. Цыро, А.Ф. Унгер, Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Ф.Г. Унгер

Впервые экспериментально показано, что наряду с реакциями, протекающими по ионному механизму, в процессе затвердевания цементов протекают реакции, в основе которых лежит спиновый механизм. Все цементные системы (исходная сырьевая база, клинкер, цемент) обладают спиновыми свойствами. Концентрация частиц с открытыми спин-орбиталями составляет порядка $10^{19} - 10^{23}$ спин/г, и их концентрация падает в процессе твердения цементов, что отражает его спиновую природу. Все эти эксперименты приводят к великолепному решению ряда дискуссионных вопросов проблем твердения цементов. И такой подход к их решению согласуется с теоретическими положениями квантовой (спиновой) химии.

ВВЕДЕНИЕ

Для промышленных целей является важным получение вяжущих материалов, обладающих специальными свойствами: высокой прочностью, плотностью, жаро- и морозостойкостью, особыми электрофизическими характеристиками, водостойкостью, при минимальных ресурсных затратах. Решение этих задач связано с более глубоким пониманием теоретических основ механизма протекающих процессов затвердевания.

Несмотря на определенные успехи в исследовании различных аспектов твердения, единая и общепризнанная теория еще не разработана. До сих пор не выявлена истинная природа сил, приводящих к упрочнению структуры и возникновению прочности в цементной, и бетонной композиции. В то же время квантовомеханический подход с охватом спиновых явлений и с применением аппарата спиновой химии (например, статической модели структуры молекул) для решения этих проблем в литературных источниках практически не отражен, несмотря на то, что практически все минералы, в том числе и сырье цементной промышленности, обладают очень высокой степенью присутствия (близкой к числу Авогадро) в этих системах открытых спин-орбиталей.

В литературе встречаются данные по изучению цементов методом электронного спинового резонанса (ЭСР) [1,2]. В этих работах описано получение сигнала для данных систем в области g-фактора равного 2. При этом не рассматривается изменение уровня сигнала по всей ширине поля, которое может быть зафиксировано в виде широкой неразрешенной линии. Интегрирование последней приводит к спиновой характеристике всей системы в целом. С помощью фиксирования сигнала по всей ширине поля методом ЭСР в

работе впервые показано, процесс затвердевания цементов носит спиновый характер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование цементных систем проводили на приборе ЭПА-2М, в кварцевых ампулах. Прибор был модифицирован системой термостабилизации резонатора и магнита, измерителем магнитного поля на датчике Холла, а также амплитудно-цифровым преобразователем (АЦП) с выходом информации на рядовой компьютер, резонатор прибора снабжен встроенным рубиновым стержнем, который выполняет роль квазивнутреннего эталона.

Для получения твердой массы цемента, последний затворяли водопроводной водой (водоцементное отношение 0,4). Отвердевание цемента происходило в воздушно-влажностных условиях. Далее твердый образец подвергался незначительному диспергированию в течение короткого времени, после чего изучался методом ЭСР.

Для расчета количества спиновых центров (СЦ) производили анализ формы первой производной линии поглощения ЭСР с последующим интегрированием в компьютерной программе «EPRAMR» и расчетом площади под кривой ЭСР-поглощения путем подбора стандартных гауссовых и лоренцевых линий. В качестве эталона использовали ванадилацетилацетонат с известной концентрацией спиновых центров ($C_{VAA} = 4,6975 \cdot 10^{20}$ спин/см³), которым тестировали квазивнутренний эталон.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены типичные ЭСР спектры исходных веществ, используемых для получения цементов.

Таблица 1
Данные исследования методом ЭСР составляющих цемента

Образец	$S_{\text{общ}} \cdot 10^{-21}$, спин/г	Вид спектра
Гипс "Ергач"	2.06	
Глина бурая	31.80	
Известняк	0.61	

Все минералы, включая корректирующие добавки, содержат большое количество частиц с открытыми спин-орбиталями. Для спектров ЭСР большинства глинистых пород характерно наличие широких линий. Для карбонатных пород наблюдается СТС спектра, которая характерна для атомов со спином ядра $S=5/2$.

Таблица 2
Типичные ЭСР спектры цементных систем

Цемент	Вид спектра
Подольский напрягающий МС-20	
Портландцемент М-400	
Серый строительный М-400	
Шуровский белый М-500	
Строительный серый ПЦ-400 Д-20	

Как известно клинкер получают прокаливанием глинистых и карбонатных пород, предварительно смешанных в определенных соотношениях. Для продукта помола клинкера – цементного порошка – с некоторым содержанием добавок характерна высокая концентрация частиц с открытыми спин-орбиталями (таблица 2).

Для некоторых исследованных вяжущих характерна сверхтонкая структура спектра (СТС), определяющаяся спином ядра $S=5/2$; для всех – широкая линия по всей области спектра.

Сопоставление спиновых свойств исходных и затвердевших цементов (водоцементное отношение 0,4) приведено в таблице 3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что все исследованные цементные вяжущие в твердом состоянии содержат меньшее количество частиц с открытыми спин-орбиталями. Следовательно, процесс затвердевания цемента имеет спиновый характер.

Интересно, что если для получения твердой массы цемента последний затворять дистиллированной водой, то снижение концентрации спиновых центров будет еще значительнее (таблица 4), что не только согласуется с литературными данными о более прочной композиции, полученной таким путем, но и наводит на дополнительные мысли о различном влиянии на процесс твердения цемента электролитических и неионных солей, содержащихся в воде, в частности в водопроводной.

Таблица 3
Общая концентрация спиновых центров ($S_{\text{общ}}$) исходного и затвердевшего цемента

Образец	$S_{\text{общ}}$, спин/г	
	Исходный	Затвердевший
Подольский напрягающий МС-20	$2.21 \cdot 10^{21}$	$3.25 \cdot 10^{20}$
Турецкий белый М-500	$5.37 \cdot 10^{20}$	$4.60 \cdot 10^{20}$
Шуровский белый М-500	$8.86 \cdot 10^{20}$	$6.54 \cdot 10^{20}$
Серый строительный М-400	$9.44 \cdot 10^{21}$	$5.70 \cdot 10^{21}$
Портландцемент М-400	$4.63 \cdot 10^{22}$	$3.15 \cdot 10^{22}$
Строительный серый ПЦ-400 Д-20	$6.80 \cdot 10^{23}$	$3.10 \cdot 10^{23}$

Используя данные работ [3-5], можно предположить, что находящиеся в водопроводной воде парамагнитные соли жесткости могут в той или иной степени взаимодействовать с данной системой (увеличивая скорость протекающих процессов), привнося в нее новые (в том числе и свои) спиновые центры. Но ионные соли водопроводной воды должны мешать рекомбинации молекул с открытыми спин-орбиталями. В результате их концен-

трация в цементе, затвердевшем в водопроводной воде, может быть повышенной, а его прочность – пониженной в сравнении с цементом, затвердевшим в дистилляте.

Таблица 4

Общая концентрация спиновых центров ($C_{\text{общ}}$) в затвердевших образцах

Образец	$C_{\text{общ}} \cdot 10^{-20}$, спин/г	
	Вода	
	водопроводная	дистиллированная
Клей для плиток	75.20	38.40
Строительная смесь Родбанд	5.40	1.45
Цемент шуровский белый М-500	6.54	2.66

Из практических соображений следует, что цемент твердеет быстрее в водопроводной воде. В дистилляте процесс затвердевания может осложняться либо отсутствием дополнительных спиновых центров, либо меньшей диссоциацией воды на радикалы (соли жесткости способствуют гомолитической диссоциации), что в свою очередь является первой стадией гидратации [2]. Эти соображения являются гипотетическими и требуют дополнительных исследований, однако спиновая химия дает недвусмысленный ответ на этот вопрос.

Таблица 5

Общая концентрация спиновых центров ($C_{\text{общ}}$) в затвердевших образцах

Образец	Температура затвердевания, °С	
	20	70
	$C_{\text{общ}}$, спин/г	
Шуровский белый М-500	$6.54 \cdot 10^{20}$	$2.27 \cdot 10^{20}$
Серый строительный М-400	$5.70 \cdot 10^{21}$	$1.04 \cdot 10^{21}$
Портландцемент М-400	$3.15 \cdot 10^{22}$	$1.15 \cdot 10^{22}$

Как известно, повышение температуры при твердении ускоряет химические реакции гидратации и таким образом благотворно воздействует на рост прочности цемента в ранние сроки без каких-либо отрицательных последствий, влияющих на последующую прочность.

Полученные ЭСР результаты свидетельствуют о том, что концентрации спиновых центров цементов затвердевших при бо-

лее высокой температуре значительно ниже соответствующих концентраций цементов, твердевших при комнатной температуре (таблица 5).

Повышение температуры, возможно, приводит как к дополнительному образованию, так и дополнительному связыванию спиновых центров. Из полученных данных следует, что второй фактор в данном случае является преобладающим. Выходит, что большее количество активных частиц образовалось и еще большее связалось, т.е. увеличилось количество так называемых сшивок в цементе, последний стал прочнее, инертнее (последнее вытекает из уменьшения спиновых центров, практически представляющих собой наиболее активные центры для химического взаимодействия).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все цементные системы (исходная сырьевая база, клинкер, цемент) являются веществами с открытыми спин-орбиталями, общая концентрация спиновых центров которых порядка $10^{19} - 10^{23}$ спин/г.

Показано, что концентрация спиновых центров в ходе процесса гидратации уменьшается на фоне ее динамического изменения (общая концентрация их в твердом цементном камне значительно меньше, чем в исходном – порошкообразном цементе).

Установлено влияние температурного фактора при затвердевании цементного теста на спиновую составляющую системы – цемент, твердевший при более высоких температурах, содержит меньшее количество СЦ.

Наиболее дискуссионным вопросом сценария твердения цемента является вопрос ионного состояния возникающих в этом процессе сшивок. Типичные ионные соединения всегда обладают малой прочностью, высокой степенью растворимости в воде, и отсюда – легкой разрушимостью в богатых водой средах. В то же время, широко известна высокая прочность бетонных конструкций в сооружениях плотин, мостов, фундаментов и т.д., что остро противоречит существующей идеологии состояния межатомных связей в такого рода системах и сооружениях.

В этой работе достаточно прозрачно показано, что спиновая природа затвердевшего цемента, да и всего сценария приготовления сырья для него, легко объясняется методами спиновой химии. Можно отметить, что спиновая природа процессов твердения цемента, его прочного связывания с наполнителем и железными арматурными деталями железоз-

бетона корректно объясняется методами спиновой химии, причем многие дискуссионные вопросы исчезают, а другие получают указание на путь их ликвидации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутт Ю.М. Портландцемент. – М.: Стройиздат. 1974. – 328 с.
2. Лопанова Е.А. // Вопросы материаловедения. 2004. №3. С. 34-41.
3. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. // Технологии ТЭК. 2005. № 5. С. 98–103.
4. Тихонова М.В., Цыро Л.В., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. // Перспективные материалы. 2007. № 4. С. 92-98.
5. Унгер Ф.Г., Цыро Л.В., Тихонова М.В., Александрова С.Я., Андреева Л.Н. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 2. – М.: Граница. 2007. – С. 565.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ϵ -CL-20 НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВВ

В.Ф. Комаров, Г.В. Сакович, Н.В. Бояринова, П.И. Калмыков, Н.И. Попок

Определена растворимость ϵ -CL-20 в ряде нитросоединений. Установлено, что частичное растворение ϵ -CL-20 в одном из компонентов композиционного взрывчатого вещества (КВВ) ведет к снижению скорости его детонации.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих сообщениях [1-2] нами было показано, что одно из самых перспективных новых взрывчатых веществ (ВВ) – гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) в сплавах с тротилом и динитратдиазопентаном (ДНП) не реализует свои потенциальные энергетические характеристики по скорости детонации. В качестве объяснения наблюдаемого была принята способность ϵ -CL-20 растворяться в расплавах этих взрывчатых веществ с образованием эвтектик или молекулярных комплексов. В системе ДНП-CL-20 была обнаружена эвтектика состава 90 % ДНП – 10 % CL-20 с температурой плавления 48 °С и скоростью детонации $D=5700$ м/с, что много ниже скорости детонации исходных компонентов.

Если принятые объяснения соответствуют реальным физико-химическим явлениям в подобных гетерогенных системах, а первопричиной их является растворимость ϵ -CL-20 с последующим образованием новых соединений, то они должны быть общими как для систем с плавким, так и жидким ВВ. Численные значения растворимости ϵ -CL-20 в различных ВВ становятся важной информацией, а путь реализации детонационных характеристик ϵ -CL-20 в композиционных взрывчатых веществах лежит через подбор второго ВВ, в котором он не растворяется. Проверке

такого подхода посвящено данное сообщение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость ϵ -CL-20 в расплавах и жидких ВВ исследовалась двумя методами. Факт достижения равновесия в системе кристаллы – растворитель в термостатированной ячейке при заданной температуре устанавливался по прекращению изменения коэффициента преломления раствора рефрактометрией с одновременным наблюдением за протеканием процесса через встроенный оптический микроскоп. Полученные таким путем численные значения температурной зависимости растворимости обрабатывались с помощью уравнения Шредера [3]:

$$\Delta H_f = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{N_1}{N_2} \right),$$

где T_1 и T_2 – крайние значения температуры определения растворимости, N_1 и N_2 – соответствующие им величины мольной концентрации насыщенного раствора, а ΔH_f – энтальпия (теплота) растворения. Линейность связи $\ln N - 1/T$ одновременно является контролем соответствия изучаемого процесса положениям теории идеальных