

13. Стеклокерамический композиционный материал / Д. В. Гращенков, С. Ст. Солнцев, Н. Е. Щеголева [и др.] // Авиационные материалы и технологии: юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). – М.: ВИАМ, 2012. – С. 368–372.

14. Высокотемпературный керамический композиционный материал, устойчивый при длительной эксплуатации до 2000 °С с многоуровневой комплексной системой защиты / Д. В. Гращенков, Н. Е. Щеголева, Е. П. Симоненко [и др.] // Все материалы: энциклопедический справочник. – 2011. – № 8. – С. 25–28.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ И РЕНТГЕНОАМОРФНОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ СИСТЕМЫ «КЛИНКЕРНЫЙ МИНЕРАЛ – ВОДА»

Д. А. Афанасьев (a.dmitri.86@gmail.com), Ю. С. Саркисов*, Ю. А. Абзаев*, А. А. Клопотов*, Л. В. Цыро, Ф. Г. Унгер, Томский государственный университет; Т. В. Кузнецова, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

****Томский государственный архитектурно-строительный университет***

Ключевые слова: цемент, монокальциевый алюминат, парамагнитные центры, рентгеноаморфная фаза, ЭПР, РФА

Key words: cement, monocalcium aluminate, paramagnetic centers, amorphous phase, EPR, XRD

При получении цементных материалов с заданными свойствами необходимо создание модели, адекватно описывающей весь процесс твердения. Это непростая задача, поскольку до настоящего времени изучены далеко не все особенности механизма структурообразования цемента и его производных [1–12]. С появлением современных физико-химических методов исследования, таких как рентгенография, электронная микроскопия, магнитно-резонансные методы и др., стало возможным более детальное изучение процесса твердения цемента с точки зрения изменения различных показателей [13–16]. Одно из перспективных направлений в изучении цементных систем – это применение магнитно-резонансных методов [17, 18]. В исходном состоянии цементные системы представляют собой парамагнитные вещества с общим количеством парамагнитных центров (ПЦ), соответствующим порядку 10^{19} – 10^{22} спин/г [19, 20].

Возникновение ПЦ в цементе можно объяснить появлением в атомной или молекулярной системе спин-орбиталей, заселенных единственным электроном. Подобные парамагнитные системы могут образоваться в ходе различных процессов – получение материала, диспергирование и т. д. [20–22]. Под общей концентрацией ПЦ подразумевается количество всех ПЦ, присущих исследуемой системе. Для регистрации ПЦ используется метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который применим только для исследования веществ, обладающих парамагнитными свойствами.

В работе [23] отмечено, что при твердении различных цементов изменяется общая концентрация ПЦ, причем в затвердевшем цементе (время твердения 28 сут) она меньше, чем в исходном материале. Более детальная оценка концентрации ПЦ в процессе твердения портландцемента показала, что в начальный период твердения происходит увеличение концентрации ПЦ с последующим ее уменьшением ниже начального значения [21].

Изменение количества ПЦ, а точнее, их уменьшение связано с процессами рекомбинации, которые протекают в изучаемой нами системе. Упрощенно представить процесс рекомбинации можно следующим образом:

1) встречаются две системы, у которых спин-орбитали заселены единственным электроном;

2) между ними образуется связь, если перекрываются спин-орбитали одного и того же знака волновых функций, и эта область пространства заселена одним электроном с направлением спина, соответствующим знаку этих перекрытых спин-орбиталей.

Такие процессы могут приводить к формированию как рентгеноаморфных фаз, так и кристаллической структуры.

Данное наблюдение – снижение концентрации ПЦ в процессе твердения цемента (время твердения 28 сут) ниже начального значения – позволяет предположить, что упрочнение цементного камня происходит вследствие рекомбинации ПЦ. Именно поэтому детальная оценка концентрации ПЦ на различных стадиях получения цементных материалов является актуальной задачей и может помочь в прогнозировании свойств материала.

На сегодняшний день отсутствуют исследования, описывающие парамагнитный вклад отдельных минералов цемента в процесс его структурообразования. Известно, что минералы алюмината кальция играют важную роль в процессе структурообразования цементного камня [24], поэтому в качестве объекта исследования был выбран монокальциевый алюминат (СА).

Цели данной работы – изучение изменения концентрации ПЦ в процессе твердения минерала, а также сопоставление концентрации ПЦ и содержания рентгеноаморфной фазы. Такое сравнение представляет определенный интерес, поскольку, как указывается в работе [25], в процессе твердения цемента наблюдается увеличение содержания рентгеноаморфной фазы (уменьшение степени кристалличности), т. е. происходит образование систем с ближним порядком расположения атомов. Согласно исследованиям [26], процесс аморфизации должен сопровождаться разрывом ковалентных связей в кристаллических оксидных структурах с образованием ПЦ, поэтому для цементных систем оказывается возможным рассмотрение взаимосвязи содержания рентгеноаморфной фазы и концентрации ПЦ.

В ходе исследований использовали методы ЭПР и рентгенофазового анализа (РФА). Эксперименты проводили на ЭПР спектрометре JEOL JES-FA200 трехсантиметрового диапазона с частотой СВЧ-излучения около 9,4 ГГц. Развертку магнитного поля осуществляли от 0 до 500 мТ. Для расчета количества ПЦ анализировали форму первой производной линии поглощения ЭПР с последующим интегрированием и определением площади под кривой при помощи стандартного прикладного программного обеспечения, поставляемого с прибором. При расчете общего содержания ПЦ производили интегрирование по всему диапазону магнитного поля. Для изучаемого объекта был выбран диапазон интегрирования от 200 до 400 мТ, что обусловлено характерными изменениями в спектре ЭПР в процессе твердения. С целью получения более точных количественных данных, не зависящих от диэлектрических параметров образца, применяли постоянно находящийся в резонаторе эталон рубинового стержня [27], линии которого на спектре ЭПР обозначены заглавной буквой Р. Концентрацию ПЦ рубина при условии его полной неподвижности рассчитывали по известной концентрации образца ванадилацетилацетоната ($C_{VAA} = 5,50 \cdot 10^{20}$ спин/см³), после чего на основе полученных данных выполняли дальнейшие расчеты. Для перевода концентрации ПЦ в спин/г учитывали насыпную плотность каждого образца (в г/см³).

При проведении исследований на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000 съемки осуществляли на медном CuK_{α} излучении по схеме Брегга – Брентано с шагом 0,02 и временем экспозиции в точке, равной 1 с, в угловом диапазоне 5–90°. Расчет содержания рентгеноаморфной фазы производили в угловом диапазоне 15–90° при помощи стандартного программного обеспечения, поставляемого с прибором.

Исследуемый минерал затворяли дистиллированной водой (рН = 6,85–6,95) при В/Ц 0,34. Отвердевание происходило в воздушно-влажных условиях.

По данным работы [21], клинкерный минерал СА в исходном порошкообразном состоянии является парамагнитным веществом с общей концентрацией ПЦ $2,7 \cdot 10^{19}$ спин/г (область интегрирования от 0 до 500 мТ). Спектр ЭПР характеризуется слабоинтенсивным пиком с g-фактором 2,0164 и невыраженной широкой линией в области магнитного поля от 200 до 400 мТ (рис. 1, а).

Динамика изменения общей концентрации ПЦ в процессе твердения исследуемого минерала представлена на рис. 2. В период твердения до 3 сут наблюдается увеличение концентрации ПЦ; на спектре ЭПР это отражается в виде увеличения интенсивности широкой линии в области магнитного поля от 200 до 400 мТ (рис. 1, б). По истечении 3 сут прослеживается снижение общей концентрации ПЦ ниже начального уровня; при этом на спектре ЭПР значительно снижается интенсивность широкой линии (рис. 1, в).

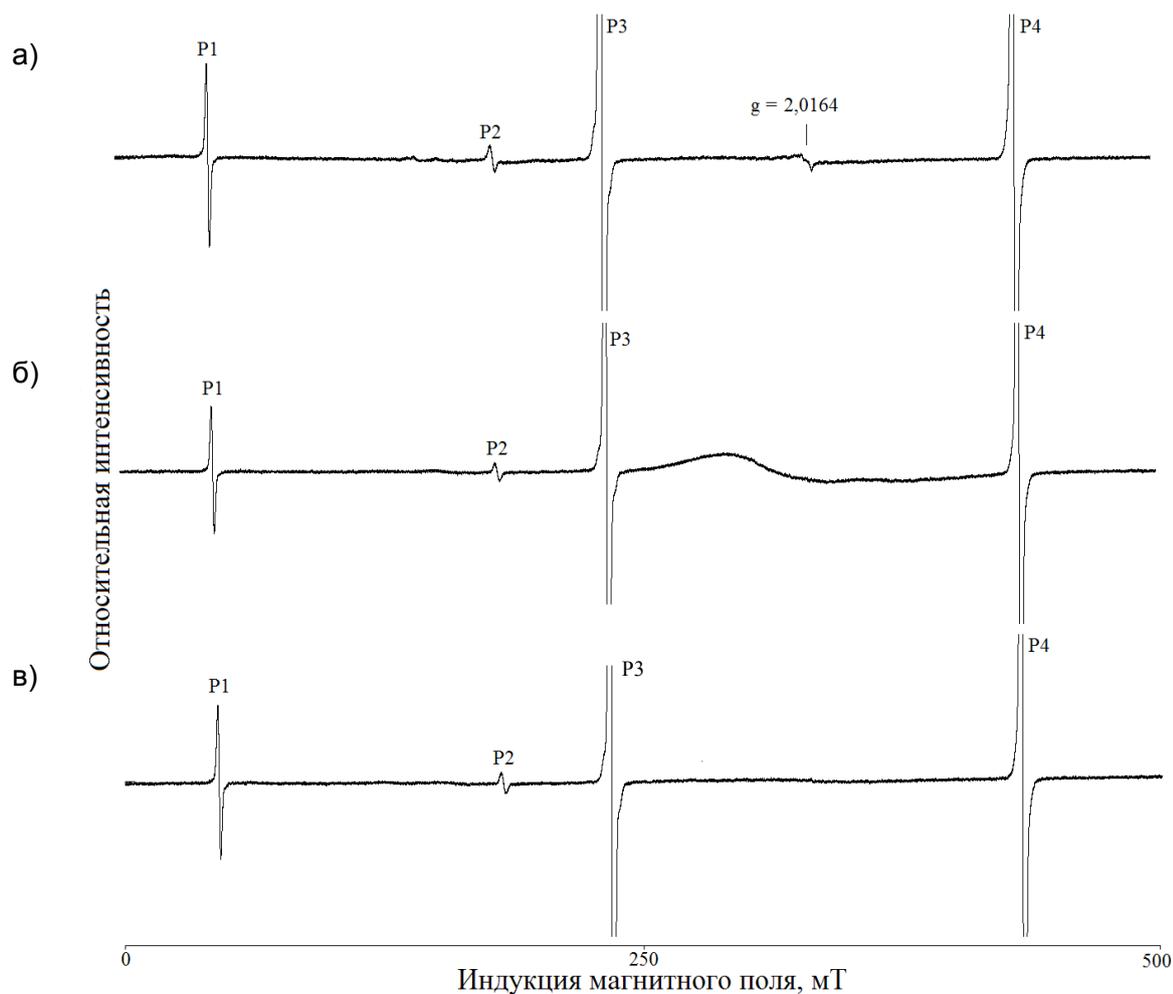


Рис. 1. Спектры ЭПР минерала СА:
 а – исходный минерал; б – затворенный образец, время твердения 3 сут;
 в – затворенный образец, время твердения 28 сут

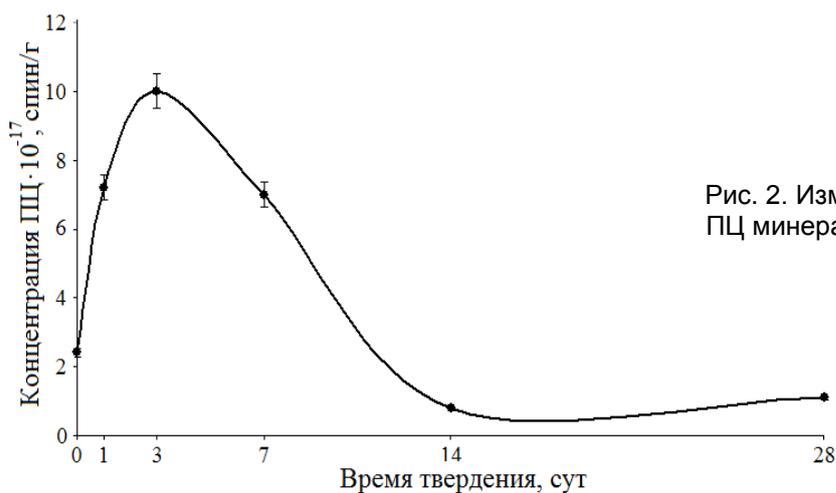


Рис. 2. Изменение общей концентрации ПЦ минерала СА в процессе твердения

Как было отмечено выше, увеличение концентрации ПЦ на начальном этапе твердения цементных систем, по всей вероятности, связано с процессом аморфизации кристаллической структуры.

Рентгенограмма исследуемого минерала (рис. 3, а) характеризуется уширенным пиком рентгеноаморфной фазы (аморфного гало) в угловом диапазоне 15–75°.

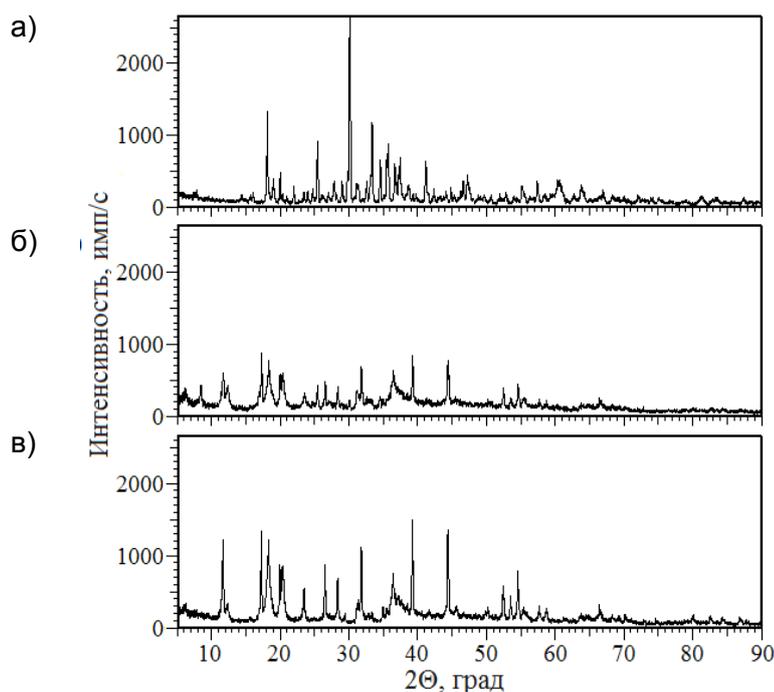


Рис. 3. Рентгенограммы минерала СА:
 а – исходный минерал;
 б – затворенный образец, время твердения 3 сут;
 в – затворенный образец, время твердения 28 сут

Результаты оценки изменения содержания рентгеноаморфной фазы в процессе твердения исследуемого минерала (рис. 4) свидетельствуют о том, что в период твердения до 3 сут доля рентгеноаморфной фазы увеличивается, а после 3 сут несколько снижается. Эта тенденция хорошо согласуется с данными ЭПР.

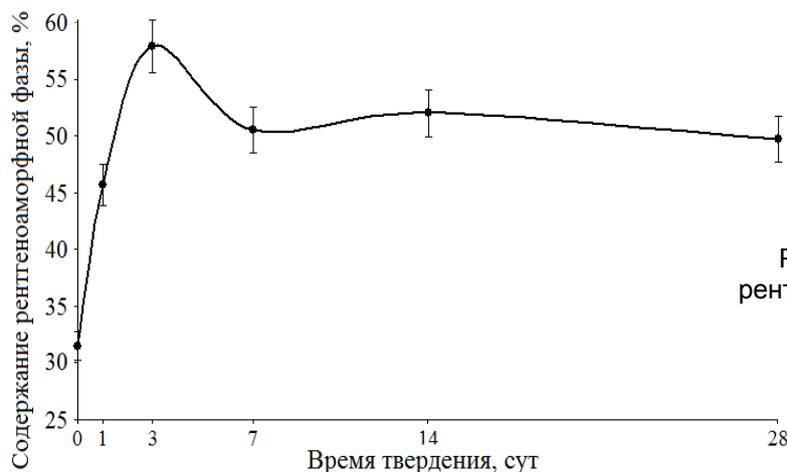


Рис. 4. Изменение содержания рентгеноаморфной фазы в минерале СА в процессе твердения

Анализ полученных зависимостей подтверждает, что процесс аморфизации кристаллической структуры исследуемого минерала в период твердения до 3 сут протекает с образованием ПЦ. Показательно, что кривая изменения концентрации ПЦ в период твердения после 3 сут характеризуется более ярким спадом в сравнении с кривой изменения доли рентгеноаморфной фазы. Это можно объяснить рекомбинацией основной части ПЦ с образованием рентгеноаморфной фазы, что приводит к существенному снижению концентрации ПЦ.

Таким образом, сопоставление полученных результатов позволяет констатировать, что с момента затворения клинкерного минерала водой его твердение сопровождается протеканием двух конкурирующих процессов. Первый связан с аморфизацией кристаллической структуры минерала с образованием ПЦ, а второй – с образованием как рентгеноаморфных, так и кристаллических фаз (на это указывают аморфное гало на рентгенограмме, которое с течением времени не исчезает, и появление новых кристаллических рефлексов на рентгенограмме); при этом происходит рекомбинация ПЦ. Вклад каждого из этих процессов с течением времени изменяется.

Выводы

1. В работе впервые показано, что твердение клинкерного минерала – монокальциевого алюмината – в период до 3 сут сопровождается увеличением концентрации ПЦ, а затем – их уменьшением. Это свидетельствует о протекании гомолитических процессов, которые связаны как с разрывом, так и с образованием связей.

2. Впервые установлена корреляция динамики изменения количества ПЦ и содержания рентгеноаморфной фазы, оценка которой выполнена методом РФА.

3. Выдвинуто предположение о том, что при твердении монокальциевого алюмината постоянно протекают два конкурирующих процесса, связанных с образованием как рентгеноаморфных, так и кристаллических фаз, и сопровождающихся изменением количества ПЦ.

4. Полученные рентгенограммы указывают на необходимость использования методов программного моделирования [28] для оценки вклада наблюдаемого спада интенсивности сигнала в области 0–15°, который также относится к рентгеноаморфной фазе, но в данной работе не оценивался.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шмицько Е. И., Крылова А. В., Шаталова В. В. Химия цемента и вяжущих веществ. – СПб.: Проспект науки, 2006. – 206 с.
2. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
3. Чемоданов Д. И., Саркисов Ю. С., Круглицкий Н. Н. Физико-химическая механика оксидных систем. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1989. – 230 с.
4. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Портландцемент. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
5. Колокольников В. С. Производство цемента. – М.: Высшая школа, 1967. – 303 с.
6. Дуда В. Цемент. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
7. Ларионова З. М., Никитина Л. В., Гарашин В. Г. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. – М.: Стройиздат, 1977. – 319 с.
8. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
9. Сычев М. М. Современные представления о механизме гидратации цементов. – М.: ВНИИЭСМ, 1984. – 50 с.
10. Саркисов Ю. С., Кузнецова Т. В. Синергетика и принципы неравновесного строительного материаловедения // Техника и технология силикатов. – 2009. – Т. 16, № 4. – С. 2–6.
11. Саркисов Ю. С. Управление процессами структурообразования дисперсных систем // Известия вузов. Строительство. – 1993. – № 2. – С. 106–109.
12. Горленко Н. П., Саркисов Ю. С. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем. – Томск: Изд-во Томского гос. архит.-строит. ун-та, 2011. – 264 с.
13. Richardson I. G. The nature of C–S–H in hardened cements // Cement and Concrete Research. – 1999. – № 29. – P. 1131–1147.
14. Sahu S., Badger S., Thaulow N. Determination of water–cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy // Cement and Concrete Composites. – 2004. – № 26. – P. 987–992.
15. A broad line NMR and MRI study of water and water transport in Portland cement pastes / A. J. Bohris, U. Goerke, P. J. McDonald [et al.] // Magnetic Resonance Imaging. – 1998. – Vol. 16, № 5/6. – P. 455–461.
16. Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement 29Si magic-angle-spinning NMR study / K. Johansson, C. Larsson, O. N. Antzutkin [et al.] // Cement and Concrete Research. – 1999. – № 29. – P. 1575–1581.
17. Skibsted J., Hall C. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale // Cement and Concrete Research. – 2008. – № 38. – P. 205–225.
18. Лопанова Е. А. Радиоспектроскопические исследования процесса гидратации силикатов с помощью спиновых меток // Вопросы материаловедения. – 2004. – № 3. – С. 34–41.
19. Возможности метода электронного спинового резонанса в изучении природы объектов различного происхождения / Л. В. Цыро, Д. А. Афанасьев, А. Ф. Унгер [и др.] // Перспективные материалы. – 2010. – № 3. – С. 91–96.

20. Свойства коллоидных систем генерировать низкочастотный переменный ток / Н. М. Жаворонков, А. В. Нехорошев, Б. В. Гусев [и др.] // ДАН СССР. – 1983. – Т. 270, № 1. – С. 114–128.
21. Спиновая химия цементных систем / Д. А. Афанасьев, Л. В. Цыро, Ю. С. Саркисов [и др.] // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 5. – С. 247–260.
22. Lapcik L., Simek Z. Electron paramagnetic resonance study of dry cements // Cement and Concrete Research. – 1996. – Vol. 26, № 2. – P. 237–242.
23. Спиновые аспекты в природе процессов твердения цемента / Д. А. Афанасьев, Л. В. Цыро, А. Ф. Унгер [и др.] // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 82–85.
24. Румянцев П. Ф., Хотимченко В. С., Никущенко В. М. Гидратация алюминатов кальция. – Л.: Наука, 1974. – 79 с.
25. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods / K. L. Scrivener, T. Fullmann, E. Gallucci [et al.] // Cement and Concrete Research. – 2004. – № 34. – P. 1541–1547.
26. Унгер Ф. Г. Квантовая механика и квантовая химия, или введение в спиновую химию: курс лекций. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – 308 с.
27. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. – М.: Мир, 1970. – 557 с.
28. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ клинкерного минерала C_4AF / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, А. А. Клопотов [и др.] // Вестник ТГАСУ. – 2012. – № 4. – С. 200–209.

ОСОБЕННОСТИ МАССОВО-ОПЕРАЦИОННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТОКОНТРОЛЯ ФЕРРОПРИМЕСЕЙ ПОЛЕВОГО ШПАТА

А. А. Сандуляк (a.sandulyak@mail.ru), А. В. Сандуляк*, В. А. Ершова, А. Б. Снедков*, Д. А. Сандуляк*, Московский государственный строительный университет

****Московский государственный университет приборостроения и информатики***

Ключевые слова: полиоперационный магнитоконтроль, масса ферропримесей, излом массово-операционной характеристики

Key words: polyoperational magnetic control, mass of ferroimpurities, fracture of mass-operational characteristics

Новое в реализации стандартного метода полиоперационного магнитоконтроля ферропримесей технологических сред (на примере песка и полевого шпата)

В связи с расширяющимся применением магнитных сепараторов [1–5] для удаления железистых примесей из технологических (начиная с сырьевых) сред, используемых в производстве строительных материалов и изделий, все более актуальной становится задача контроля таких примесей, прежде всего магнитоактивных, т. е. склонных к осаждению в магнитном сепараторе (ферропримесей). Вполне очевидно, что решение этой задачи способствовало бы обоснованному принятию решения о целесообразности и потенциальной результативности магнитной сепарации той или иной среды. К тому же остается пока нерешенной и не менее актуальной (зависящая от решения предыдущей) задача получения объективной информации о работоспособности того или иного эксплуатируемого магнитного сепаратора. Для определения достоверной эффективности его работы необходимо располагать данными о входной и выходной концентрации (массовой доле) именно ферропримесей. К слову, все существующие традиционные (преимущественно стандартные) методы контроля, ориентированные главным образом на определение общего содержания железа с последующим (вряд ли оправданным) пересчетом на оксид Fe_2O_3 , эти задачи в достаточной мере не решают.

В такой ситуации востребованными становятся, прежде всего, имеющиеся методы целевого магнитного контроля ферровключений, реализуемые посредством их выделения из анализируемых сред (см., например, ГОСТ 23789-79, ГОСТ 25216-82, ГОСТ 23672-79, ГОСТ 8253-79 для ряда строительных сырьевых компонентов, многочисленные «родственные» стандарты для пищевых продуктов и т. д.). Заслуживают также внимания развивающие-