

Г.И. Бердов, В.Н. Зырянова, Э.А. Кучерова,
Н.А. Машкин, В.С. Баев.

ХИМИЯ

(специальные разделы для направления «Строительство»)

Новосибирск 2011

Министерство образования и науки Российской Федерации
Новосибирский государственный архитектурно-строительный
университет (Сибстрин)

ХИМИЯ

(специальные разделы для направления «Строительство»)

Под ред. д-ра техн. наук, профессора Г.И. Бердова

***Рекомендовано Новосибирским
региональным отделением УМО
вузов Российской Федерации по образованию
в области строительства в качестве учебного
пособия для направления подготовки «Строительство»***

Новосибирск 2011

УДК
ББК

М

Бердов Г.И.

Химия (специальные разделы для направления «Строительство») / Г.И. Бердов, В.Н. Зырянова, Э.А. Кучерова, Н.А. Машкин, В.С. Баев; Новосиб. Гос. Архитектур.-строит. Ун-т (Сибстрин). – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2011. – 187 с.

ISBN

В учебнике рассмотрены наиболее характерные для производства и эксплуатации строительных материалов особенности строения вещества в твердом состоянии, а также поверхностные явления и дисперсные системы, а также специальные разделы химии, относящиеся к направлению «Строительство», изучение таких материалов, как силикаты, стекло, фарфор, строительная керамика, вяжущие вещества, органические полимерные материалы.

Учебник предназначен для направления подготовки «Строительство», а также для аспирантов и специалистов строительной отрасли.

Печатается по решению издательско-библиотечного совета НГАСУ (Сибстрин)

Рецензенты:

- П.М. Плетнев, д-р техн. наук, профессор СГУПС;
- И.М. Себелев, д-р техн. наук, зам. директора строительной компании «Ромекс-Сибирь» (Новосибирск)

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие

Глава I. Строение вещества в твердом состоянии

§1. Агрегатные состояния вещества. Особенности кристаллического и аморфного строения

§2. Основные представления о строении кристаллов

§3. Виды связи между частицами в кристаллах

§4. Реальные кристаллы. Дефекты структуры и их влияние на свойства твердых веществ

Глава II. Поверхностные явления. Дисперсные системы

§5. Поверхностное натяжение. Поверхностно – активные вещества

§6. Адсорбция

§7. Виды дисперсных систем и их свойства

§8. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

§9. Структурообразование в дисперсных системах

§10. Дисперсные системы и охрана окружающей среды

Глава III. Важнейшие химические элементы и их соединения, используемые в строительстве

§11. Соединения магния

§12. Соединения кальция

§13. Химические соединения в природных водах. Жесткость воды и методы ее устранения.

§14. Алюминий и его соединения

§15. Железо, хром и их соединения

§16. Углерод и его соединения

§17. Кремний его соединения

§18. Природные силикаты и алюмосиликаты

§19. Техногенные сырьевые силикатные материалы

Глава IV. Промышленные силикатные строительные материалы.

Стекло, строительная керамика

§20. Стекло. Ситаллы

§21. Стеновые керамические материалы

§22. Отделочные строительные керамические материалы. Керамические плитки. Керамический гранит. Керамический клинкер

§23. Санитарно – строительные керамические материалы

§24. Пористые керамические материалы

Глава V. Основы химии неорганических вяжущих веществ

§25. Неорганические вяжущие вещества. Их гидратационное твердение

§26. Известковые вяжущие вещества

§27. Гипсовые вяжущие вещества

§28. Магнезиальные вяжущие вещества

§29. Портландцемент

§30. Глиноземистый цемент

§31. Коррозия цементного камня и бетона. Защита бетона от коррозии

Глава VI. Органические полимеры, применяемые в строительстве

§32. Состав и строение полимеров. Виды полимеров

§33. Природные и модифицированные полимеры

§34. Получение синтетических полимеров

§35. Основные виды синтетических полимеров, используемых в строительстве

§36. Пластмассы

§37. Лаки, краски, клеи, герметики

§38. Свойства полимеров как строительных материалов

§39. Полимерные добавки, вводимые в бетон

§40. Бетонополимеры

Литература.

Предисловие

Химия относится к числу фундаментальных наук, овладение которыми составляет основу для изучения специальных дисциплин. Зависимость свойств вещества от состава и строения, неизбежные их изменения при получении и эксплуатации строительных материалов, закономерности этих изменений, определяющие эксплуатационные свойства – это вопросы, с которыми сталкивается практически любой специалист строительного профиля и которые рассматривает химия. Большие задачи стоят перед химией в современных условиях. Это, прежде всего, получение новых строительных материалов, решение экологических проблем, повышение эффективности технологических процессов.

Объем химии, изучаемый студентами строительных специальностей высших учебных заведений, сравнительно невелик. Это изучение практически ограничивается пределами первого курса.

Утвержденная «Примерная программа дисциплины химии», распространяющаяся на направление «Строительство», составлена в соответствии с государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования и предусматривает деление дисциплины на обязательные разделы и специальные разделы с учетом строительного направления подготовки специалистов.

При этом обязательные разделы включают изучение строения вещества, химической связи, типов взаимодействия молекул, элементов химической термодинамики, химического и фазового равновесия, химической кинетики, свойств растворов, коллоидных систем, коррозии и защиты металлов и сплавов.

Разделы с учетом специфики подготовки по направлению «Строительство» предусматривают изучение таких материалов, как силикаты, стекло, фарфор, строительная керамика, вяжущие вещества, органические полимерные материалы.

Следует отметить, что если по обязательным разделам литературы достаточно много, и издана она большими тиражами [1], то по специальным разделам химии, относящимся к строительству, литература крайне ограничена и практически недоступна. Сюда относятся следующие издания:

1. «Курс химии». Ч. II. специальная для строительных институтов и факультетов. Под ред. В.А. Киреева [2]. Учебник издан в 1975 г. Хотя тираж его и составлял 60000 экз., в данное время эта книга практически недоступна.

2. Учебник Г.И. Бердова и Б.М. Емельянова «Химия» для студентов строительных специальностей. Издан в 1989 г. в Киеве тиражом 1000 экз. (переиздан в 2010 г.). В России он практически неизвестен [3].

3. Учебник «Химия в строительстве» под ред. В.И. Сидорова. Издан в Москве в 2007 г. малым тиражом – 1000 экз. [4].

Учитывая вышеизложенное, авторы данного учебного пособия взяли на себя труд систематизировать сведения, необходимые для обучения студентов по специальным вопросам химии в строительстве. Из обязательных разделов утвержденной «Программы» по химии в книге рассмотрены наиболее характерные для производства и эксплуатации строительных материалов: особенности строения вещества в твердом состоянии, а также поверхностные явления и дисперсные системы. Подробно рассмотрены также отмеченные выше специальные разделы химии, относящиеся к направлению «Строительство».

Предисловие написано проф. Бердовым Г.И., гл. I, II проф. Бердовым Г.И. и к.х.н. Баевым В.Г., гл. III, IV проф. Бердовым Г.И. и проф. Кучеровой Э.А., гл. V проф. Бердовым Г.И. и доц. Зыряновой В.Н., гл. VI проф. Бердовым Г.И. и проф. Машкиным Н.А. Общее редактирование осуществлено заслуженным деятелем науки и техники РФ, проф., д.т.н. Бердовым Г.И.

Содержание предлагаемой книги соответствует требованиям программы по курсу химии для строительных специальностей высших учебных заведений.

Изложение материала приведено по возможности кратко, учитывая сравнительно небольшой объем курса химии, изучаемый студентами строительных специальностей.

Авторы выражают благодарность своим сотрудникам за замечания и пожелания по содержанию книги, а также за помощь при подготовке рукописи.

Книга предназначена для направления подготовки «Строительство», а также для аспирантов и специалистов строительной отрасли.

ГЛАВА I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

§ 1. Агрегатные состояния вещества. Особенности

кристаллического и аморфного состояния

Используемые в строительстве материалы находятся обычно в твердом состоянии. Характерные особенности такого состояния, возможные дефекты структуры играют важную роль при получении и эксплуатации строительных материалов. Рассмотрим эти особенности.

Агрегатные состояния вещества. В зависимости от условий, главным образом температуры и давления, вещество может находиться в разных агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом, с различными расстояниями между частицами вещества и энергией взаимодействия в каждом фазовом состоянии.

При газообразном состоянии вещества расстояния между его частицами значительно больше их размеров. Средняя кинетическая энергии частиц в газообразном состоянии значительно превышает их среднюю потенциальную энергию, поэтому ве-

щество стремится занять весь объем, в котором оно находится. При уменьшении кинетической энергии молекул газа, между ними усиливается взаимодействие. При понижении температуры и давления между молекулами образуются связи, газ конденсируется и переходит в жидкое состояние. При этом расстояние между частицами вещества много меньше, чем в газообразном состоянии, и сравнимо с размерами самих частиц. Значительное взаимодействие между ними обуславливает высокую плотность и малую сжимаемость жидкостей. Это резко отличает их от газов. В то же время частицы не жестко связаны между собой. Жидкости отличаются высокой подвижностью. Они текучи. Заполняя сосуд, они под действием силы тяжести принимают форму этого сосуда, а в невесомости – форму шара. В жидкостях наблюдается *ближний порядок* в расположении молекул, то есть количество и расположение ближайших соседей у каждой молекулы является примерно одинаковым.

Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению средней кинетической энергии частиц вещества. Она становится меньше их средней потенциальной энергии. Вещество переходит в *твердое состояние*. Его частицы совершают ограниченное движение – тепловые колебания около фиксированного положения равновесия. Это определяет такие свойства твердых тел, как наличие у них собственного объема, формы, большое сопротивление сдвигу. Большинство используемых веществ как простых, так и сложных веществ, при обычных условиях находится в твердом состоянии. Твердое и жидкое состояния вещества называются *конденсированными*. В твердом состоянии вещества могут быть кристаллическими или аморфными.

Особенности кристаллического состояния вещества.

Большинство веществ в твердом состоянии имеют кристалличе-

ское строение. Если в жидкости только ближайшее окружение частиц оказывается упорядоченным, то в идеальном кристалле строгий порядок в расположении частиц сохраняется по всему объему – это *дальний порядок*. Входящие в состав кристалла частицы размещены в пространстве регулярным образом. Их расположение может быть представлено в виде *кристаллической решетки* – пространственного каркаса, в узлах которого расположены составляющие кристалл частицы. Это строение кристаллов определяет их особенности. Многие свойства кристаллов являются *анизотропными*, то есть неодинаковыми в разных направлениях. К числу таких свойств относятся теплопроводность, прочность при разрыве, термическое расширение, сжимаемость и другие.

Образование упорядоченной кристаллической структуры при затвердевании жидкостей является энергетически выгодным и сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Изменение объема при кристаллизации невелико, оно составляет около 10 %. При этом расстояние между частицами при переходе из жидкого состояния в твердое изменяется всего лишь примерно на 3 %. Одной из особенностей кристаллического состояния вещества является наличие определенной температуры плавления. При нагреве до этой температуры кристалл плавится, сколько-нибудь заметный его перегрев оказывается невозможным. В отличие от этого расплав может быть охлажден ниже температуры плавления кристаллического вещества. Для начала процесса кристаллизации необходимо появление зародышей кристаллов в расплаве, что требует энергетических затрат.

Аморфное состояние. Слово "аморфный" в переводе с греческого означает "бесформенный". Если для кристаллов каждого вещества характерна определенная форма, то в аморфном со-

стоянии этого не наблюдается. *Аморфное состояние* – некристаллическое твердое состояние. Известно две формы аморфных тел: *компактная* и *дисперсная* (раздробленная). В компактной форме аморфные тела находятся в стеклообразном состоянии. Примером его может служить обычное оконное стекло, а также многочисленные материалы, изготовленные из большинства полимеров. В дисперсном аморфном состоянии вещество представляет собой тонкий порошок, состоящий из частиц, не имеющих упорядоченного кристаллического строения. Такими являются аморфные кремний, бор, сажа и т.д.

Для аморфного состояния вещества характерны следующие особенности: 1) изотропность свойств; 2) отсутствие определенной температуры плавления.

В качестве типичного примера аморфного состояния вещества рассмотрим стеклообразное состояние. Образование стекла происходит в результате глубокого переохлаждения расплава. При этом большую роль играет характер химических связей между частицами, а также особенности строения жидкости и твердого тела. Если связь между частицами жидкости имеет металлический характер (расплавы металлов) или ионную природу (расплавы солей), то вследствие ненасыщаемости и ненаправленности таких связей жидкости не проявляют склонности к стеклообразованию. При их затвердении достаточно легко и быстро возникает дальний порядок, и формируется кристаллическая структура. Если же между частицами в жидкости осуществляется в основном ковалентная связь, то она сохраняется и при образовании твердого тела. Вследствие направленности и насыщаемости этой связи процессы упорядочения структуры и формирования кристаллов при охлаждении расплава затруднены и протекают замедленно. При быстром охлаждении жидко-

сти резко возрастает ее вязкость. В этих условиях кристаллическая структура не образуется, а возникает стеклообразное состояние вещества. Это наблюдается при охлаждении, например, силикатных расплавов.

Вещества в аморфном состоянии обладают только ближним порядком в расположении частиц. Упорядоченность в их расположении на больших расстояниях не сохраняется. Это определяет *изотропность* свойств.

При нагревании аморфного тела происходит постепенное его размягчение, понижение вязкости и плавный переход в жидкое состояние. То есть в отличие от кристаллических тел, имеющих определенную температуру плавления (рис. 1а), аморфные тела характеризуются *интервалом размягчения* ($T_a - T_b$, рис. 1б), который может составлять десятки и даже сотни градусов.

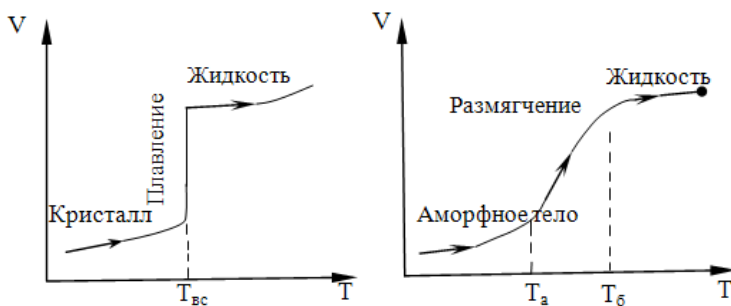


Рис. 1. Изменение объема при нагревании веществ, находящихся в кристаллическом (а) и аморфном (б) состоянии

Аморфное состояние при благоприятных условиях может переходить в кристаллическое с выделением теплоты. Однако практически такие переходы редки, так как они сильно заторможены вследствие высокой вязкости твердых тел, малой подвижности в них частиц. Поэтому вещества в аморфном состоянии (неорганические стекла, органические полимеры) вполне устойчивы.

§ 2. Основные представления о строении кристаллов

Элементарная ячейка кристаллов. Полиморфизм. Изоморфизм. Вещество в кристаллическом состоянии может образовывать один кристалл, называемый *монокристаллом*, или состоять из большого количества мелких кристаллов, то есть быть *поликристаллическим*. Такими являются большинство технических материалов – металлы, керамика, ситаллы и др. В каждом отдельном кристалле частицы вещества расположены в определенных положениях, образуя кристаллическую решетку. В ней можно условно выделить элементарную ячейку, в которой еще сохраняются характерные особенности кристалла. Весь кристалл можно представить состоящим из таких ячеек, которые являются как бы блоками, из которых он построен (рис. 2).

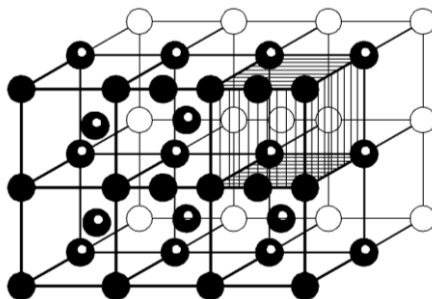


Рис. 2. Схема кристаллической решетки кристалла натрия.
Выделена элементарная ячейка

Одно и то же вещество может образовывать кристаллы различной формы, отличающиеся по внутреннему строению и, как следствие, по свойствам. Это явление называется *полиморфизмом*. Примером может служить кремнезем – SiO_2 , который при атмосферном давлении в зависимости от различных условий, главным образом температуры, имеет семь кристаллических форм: α - и β -кварц; α - и β -кристобалит, α -, β - и γ -тридимит.

Известно и другое явление – *изоморфизм*, когда в кристаллической решетке данного вещества часть частиц (атомов, ионов) этого вещества замещена частицами другого вещества. Например, в кристаллической решетке корунда часть ионов Al^{3+} может быть замещена ионами Cr^{3+} . В результате образуются совершенно однородные кристаллы, называемые твердыми растворами замещения. Изоморфизм – достаточно распространенное явление, особенно при сложном составе и строении кристаллов, что характерно для силикатов и алюминатов, составляющих основу строительных материалов.

§ 3. Виды связи между частицами в кристаллах

Кристаллические решетки могут быть образованы молекулами, ионами или атомами, между которыми действуют различные виды химической связи: ионная, ковалентная, металлическая. Проявляется также межмолекулярное взаимодействие. Во многих случаях осуществляется действие не одного какого-либо типа связи, а нескольких. Прочность связи частиц в кристалле характеризует *энергия кристаллической решетки*. Она представляет собою энергию, которую необходимо затратить на разделение частиц, образующих данный кристалл, и удаление их за пределы взаимодействия. Эту энергию обычно относят к одному молу вещества и выражают в килоджоулях. При образовании кристалла из отдельных частиц такая же энергия будет выделяться.

Молекулярные кристаллы. В узлах их кристаллических решеток находятся молекулы, между которыми действуют межмолекулярные связи. Прочность таких связей невелика, и они являются ненаправленными. Это определяет свойства веществ, имеющих молекулярные кристаллические решетки (табл. 1). Такие вещества обладают малой механической прочностью и твердостью, низкими температурами плавления и кипения, значительной летучестью. Они имеют малую теплопроводность и являются диэлектриками, то есть не проводят электрический ток. Энергия решетки у молекулярных кристаллов мала (около 10 кДж/моль). При увеличении полярности молекул эта энергия увеличивается. Среди молекулярных кристаллов наибольшей

энергией решетки обладают те, в которых действуют водородные связи, например у H_2O она равна 50 кДж/моль.

Молекулярные кристаллические решетки имеют многие вещества. К ним относится большинство органических соединений, а также вещества, являющиеся при обычной температуре газами, такие как водород, хлор, углекислый газ и другие.

Таблица 1

Виды связей между частицами в кристаллических решетках и свойства кристаллов

Основной вид химической связи между частицами кристалла	Примеры веществ	Энергия кристаллической решетки, кДж/моль	Характерные свойства кристаллов данного вида
Молекулярная	CH_4 Ag	7,5 10	Малая механическая прочность и твердость, низкие температуры плавления и кипения, значительная летучесть

Ионная	NaCl	774	Высокие температуры плавления, малая летучесть, малая электропроводность при низких температурах
	LiF	1024	
Ковалентная	Алмаз	720	Высокая твердость, тугоплавкость, малая летучесть и растворимость
	SiC	1185	
Металлическая	Na	109	Большая электропроводность и теплопроводность, высокая пластичность
	Mg	150	

Ионные кристаллы. В узлах кристаллических решеток таких кристаллов расположены чередующиеся положительно и отрицательно заряженные ионы. Между ними осуществляется электростатическое взаимодействие, отличающееся значитель-

ной энергией и не обладающее направленностью в пространстве. Это определяет свойства таких кристаллов. Энергия кристаллической решетки у них достаточно велика. Например, у NaCl и KJ она составляет соответственно 774 и 638 кДж/моль. Вещества, образующие кристаллы с преобладающей ионной связью, имеют высокие температуры плавления, малую летучесть, малую электрическую проводимость при низких температурах.

В ионных кристаллах невозможно выделить отдельные молекулы. Такой кристалл представляет собой комплекс связанных между собою ионов. Ионы могут быть и многоатомными, такими как SO_4^{2-} , NO_3^- . Внутри таких сложных ионов атомы обычно соединены ковалентными связями. Вследствие больших размеров таких ионов силы связи их в кристаллической решетке меньше, чем у одноатомных ионов с тем же зарядом. Это проявляется в свойствах веществ – температурах их плавления, твердости и т.д. Так, NaCl имеет температуру плавления 801 °С, а NaNO_3 – лишь 308 °С.

Атомные кристаллы с ковалентной связью. В узлах их кристаллических решеток находятся атомы. Высокая прочность и направленность ковалентной связи определяет свойства таких кристаллов. Энергия кристаллической решетки в этом случае достаточно велика. У алмаза, например, она равна 720 кДж/моль. Вещества, имеющие такие кристаллические решетки, характеризуются высокой твердостью, тугоплавкостью. Они отличаются малой растворимостью. Таких веществ сравнительно немного. К ним относятся алмаз, кремний, германий, соединения некоторых элементов с углеродом, кремнием, азотом, такие как карбид кремния, нитрид алюминия и другие.

В атомных кристаллах с ковалентными связями невозможно выделить отдельные молекулы, как и в ионных кристаллах. Направленность ковалентной связи определяет относительно малое количество ближайших соседей каждого атома при их плотной упаковке. Координационные числа многих таких кристаллов равны четырем.

Металлические кристаллы. В кристаллических решетках металлов атомы объединены металлической связью. Она возникает за счет обобществления электронов. Металлическая связь отличается высокой энергией и ненаправленностью. Обобществленные электроны могут свободно перемещаться по объему металла, что определяет высокие значения тепло- и электропроводности. Ненаправленность связи обуславливает большое количество ближайших соседей каждого атома (как правило, 8 или 12) и плотную упаковку их в кристаллической решетке.

Металлические решетки образуют 75 из первых 104 элементов периодической системы. Следует отметить, что кроме металлической связи в металлических кристаллах большую роль могут играть и ковалентные связи. Это характерно для d-элементов, обладающих высокой твердостью, плотностью и температурой плавления, таких как ниобий, молибден, тантал и другие.

§ 4. Реальные кристаллы. Дефекты структуры и их влияние на свойства твердых веществ

Дефекты кристаллов. Причины их возникновения. При рассмотрении кристаллов в предыдущих разделах предполагалось строго упорядоченное расположение их частиц в кристаллической решетке. Это так называемые *идеальные кристаллы*. В действительности эта упорядоченность в природных или полученных искусственно *реальных кристаллах* всегда нарушается. Кристаллы имеют дефекты, представляющие собою отклонения от идеального расположения частиц в кристаллической решетке. Дефекты оказывают огромное влияние на химические и физические свойства кристаллических веществ.

Дефекты кристаллов могут возникать при их получении. Они образуются также при нагревании кристаллического вещества или воздействии на него других факторов: внешнего давления, рентгеновского излучения и т.д.

Дефекты реальных кристаллов подразделяют на *химические*, связанные с включением в кристалл примесей, то есть чужеродных частиц, и *структурные*, представляющие собой различные отклонения строения реальных кристаллов от идеальной кристаллической решетки. Структурные дефекты разделяются по степени их протяженности на следующие виды: точечные, линейные и поверхностные (двумерные).

Точечные дефекты кристаллов. Такие дефекты обусловлены неправильным расположением атомов в кристаллической решетке. Какой-либо ион может перейти из узла решетки в пространство между ее узлами (междоузлие). В результате образуется сразу два дефекта – незанятый, пустой узел решетки – вакансия и ион междоузлия (рис. 3а).

Такую пару дефектов называют *дефектами по Френкелю*, по имени советского ученого Я.И. Френкеля, предположившего в 1926 г. этот механизм образования дефектов кристаллической решетки. При этом электрическая нейтральность решетки сохраняется.

В реальной решетке может возникнуть и одновременно два пустых узла, которые в идеальной решетке занимают положительно и отрицательно заряженные ионы (рис. 3б). Эту пару вакансий катиона и аниона называют дефектами по Шоттки, по фамилии ученого, предложившего в 1930 г. такую схему образования дефектов.

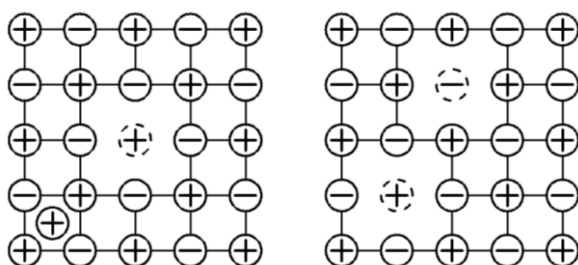


Рис. 3. Точечные дефекты ионных кристаллов.

а – дефекты по Френкелю; б – дефекты по Шоттки; вакансии изображены пунктиром

Дефекты по Френкелю и по Шоттки – равновесные дефекты. Они всегда неизбежно присутствуют в реальных кристаллах, и количество их быстро увеличивается при повышении темпера-

туры. Наличие этих дефектов обуславливает целый ряд явлений в твердых телах, таких как диффузию.

Линейные дефекты. Наиболее важными из них являются дислокации. Они представляют собою дефекты решетки, связанные с наличием "лишних" атомных полуплоскостей или их смещением. Выделяют два основных вида дислокаций: *краевые* и *винтовые*. Схема образования краевой дислокации изображена на рис. 4.

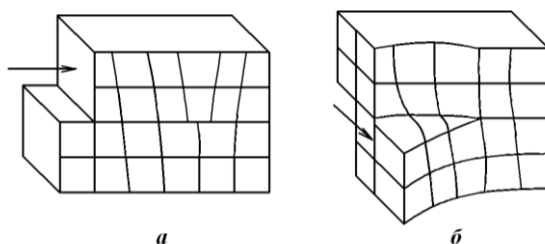


Рис. 4. Дислокации, образующиеся при пластической деформации: а – чисто краевая; б – чисто винтовая

Возникновение винтовой дислокации можно представить следующим образом. Вообразим, что кристалл частично разрезан по всей его длине и обе стороны разреза сдвинуты на одно межатомное расстояние (рис. 5). При возникновении такой дислокации атомные плоскости кристалла превращаются в поверхности, подобные винтовой лестнице без ступенек. Обычно

встречаются смешанные дислокации, в которых можно выделить краевые и винтовые компоненты.

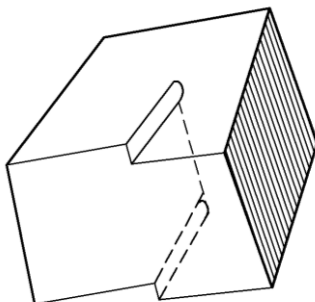


Рис. 5. Схематическое изображение винтовой дислокации. Вертикальный пунктир – линия дислокации, у которой сосредоточены максимальные искажения решетки

Плотность дислокаций, пересекающих единичную площадку внутри кристалла, составляет от $10^2 - 10^3$ до $10^{11} - 10^{12}$ на 1 см^2 . Энергия, требуемая для образования дислокаций, достаточно велика, поэтому они не могут появиться в результате тепловых колебаний частиц, составляющих кристаллическую решетку. Дислокации возникают при росте кристаллов или при действии на них механических напряжений. Наличие дислокаций объясняет многие свойства кристаллических тел, например высокую пластичность и относительно низкую прочность чистых металлов, так как смещение дислокаций происходит при небольших напряжениях.

Развитие химического взаимодействия начинается, прежде всего, в тех участках кристалла, где дислокации присутствовали до начала реакции. Скорость химической реакции во многом определяется концентрацией дислокаций в твердом теле.

Двумерные дефекты. К ним относятся поверхности раздела – внешняя граница кристалла, границы зерен, поверхность пор, трещин и т.д. Поверхности кристалла являются местами обрыва периодичности в расположении атомов или ионов. Частицы твердого тела имеют в поверхностном слое меньшее число как ближайших, так и последующих соседей, чем в объеме твердого тела. Структура поверхностного слоя кристалла отличается от его объемной структуры. Это приводит к отличиям в энергетическом состоянии частиц твердого тела. Поверхностные слои обладают более высоким запасом энергии, чем внутренняя область кристалла. На поверхности облегчено перемещение, диффузия частиц. Все это определяет более высокую химическую активность атомов на поверхности твердого тела, чем в его объеме.

Влияние дефектов на свойства кристаллов. Дефекты реальных кристаллов, как уже отмечалось, оказывают большое, в ряде случаев определяющее влияние на свойства твердых тел.

Химические реакции с участием твердых тел являются весьма распространенными при получении и эксплуатации строительных материалов. Если химические свойства газообразных и жидких веществ определяются практически полностью их составом и строением молекул, то в случае твердых тел знание их состава и строения еще не позволяет однозначно и полно судить о реакционной способности. Одинаковые по составу твердые тела могут иметь очень различающуюся химическую

активность. Огромную роль при этом играют именно дефекты структуры реальных кристаллов. Эти области твердого тела имеют более высокий уровень энергии, чем бездефектные участки кристалла. Химическое взаимодействие с участием кристаллического вещества легче всего начинается и наиболее интенсивно протекает на дефектах его структуры.

ГЛАВА II. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 5. Поверхностное натяжение.

Поверхностно-активные вещества

При получении строительных материалов (цемента, извести, стекла, полимеров и др.) вещества обычно подвергаются тщательному измельчению и перемешиванию. Сами строительные материалы (кирпич, керамзит, цементный камень и др.) имеют развитую систему пор. Характерные особенности тонкоизмельченных или пористых материалов рассматриваются в данной главе.

Особенности свойств вещества на поверхности раздела фаз. Рассмотрим поверхность раздела фаз, например жидкости и газа. Молекулы жидкости, находящиеся во внутренних слоях, будут испытывать примерно одинаковое притяжение по всем направлениям со стороны окружающих их других молекул (рис. 6).

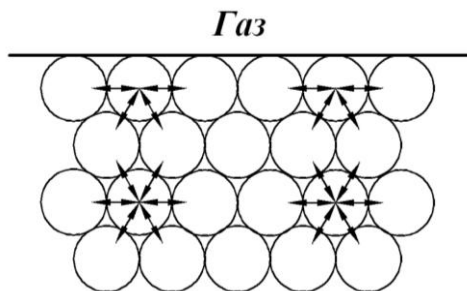


Рис. 6. Схема взаимодействия молекул жидкости с окружающими молекулами во внутренних слоях и на поверхности раздела жидкость – газ

Молекулы же, находящиеся на поверхности, будут испытывать меньшее притяжение со стороны молекул газа, чем со стороны молекул жидкости, так как плотность газа гораздо меньше, чем жидкости. В результате этого поверхностные молекулы будут обладать некоторым избытком энергии по сравнению с объёмными. Это приводит к тому, что свойства поверхностных слоев вещества отличаются от свойств его в объеме. Такое различие в свойствах становится особенно заметным, когда величина поверхности сильно увеличивается, например, при тонком измельчении вещества в процессе изготовления строительных материалов.

Поверхностное натяжение. Для увеличения свободной поверхности необходимо затратить определенную работу A :

$$A = \sigma \Delta S \quad (1)$$

Здесь ΔS – увеличение площади свободной поверхности, м^2 , а σ – работа, требуемая для образования единицы поверхности. Ее выражают в $\text{Дж}/\text{м}^2$. Она затрачивается на разрыв межмолекулярных связей и характеризует возрастание свободной поверхностной энергии.

Количественное значение её совпадает с величиной силы, действующей на единицу длины контура свободной поверхности. Эту силу называют *поверхностным натяжением* и выражают в $\text{Н}/\text{м}$ ($1 \text{ Дж}/\text{м}^2 = 1 \text{ Н}/\text{м}$).

Так как увеличение свободной поверхности связано с затратой работы, то обратный процесс сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии и может происходить самопроизвольно. В соответствии с (1) при этом возможно либо сокращение поверхности ΔS , либо уменьшение поверхностного натяжения σ .

Если может изменяться расположение частиц вещества, то оно будет стремиться принять такую геометрическую форму, которая соответствует минимальной поверхности при данном объеме. Так, жидкость в невесомости или в другой жидкости, которая с нею не смешивается, но обладает равной плотностью (для исключения действия силы тяжести), будет принимать форму шара. При малых размерах капли жидкости, находящиеся в газе (туман, дождь), имеют шарообразную форму.

Величина поверхностного натяжения определяется силами, действующими между частицами вещества. В жидком состоянии минимальное поверхностное натяжение имеют неполярные вещества, между молекулами которых действуют только дисперсионные силы. Таковы жидкие инертные газы. У такой по-

лярной жидкости как вода при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma = 0,072\text{ Н/м}$. Еще выше значения поверхностного натяжения у расплавов ионных кристаллов, когда между частицами действуют ионные связи. Так, расплав NaCl при $803\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет $\sigma = 0,1138\text{ Н/м}$. Если наряду с ионными связями в расплаве вещества сохраняется действие ковалентных связей, то значение σ возрастает еще больше. Это наблюдается в случае расплавов силикатов и алюмосиликатов, когда величина поверхностного натяжения достигает $0,30\text{ Н/м}$. Наиболее высокие значения σ наблюдаются у жидких металлов. Например, расплав меди при $1083\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет $\sigma = 1,351\text{ Н/м}$. Для твердых тел прямое определение поверхностного натяжения является сложным. Оценка его величины, полученная по результатам косвенных измерений, показывает, что поверхностное натяжение твердых тел близко к величинам, наблюдаемым у жидкостей. При увеличении температуры возрастает энергия теплового движения частиц, связи между ними ослабевают, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения.

Поверхностные свойства растворов. Поверхностно-активные вещества. Жидкий раствор в простейшем случае представляет собою двухкомпонентную систему. Он состоит из растворителя и растворенного вещества. В зависимости от природы растворенного вещества и растворителя при увеличении концентрации раствора его поверхностное натяжение меняется различным образом.

Возьмем раствор, содержащий в качестве растворителя воду, так как водные растворы имеют наибольшее практическое значение в строительстве. Если в воде растворена органическая кислота, например масляная $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, то при увеличении концентрации раствора его поверхностное натяжение уменьша-

ется (рис. 7). Вещества, уменьшающие поверхностное натяжение раствора, называются *поверхностно-активными (ПАВ)*.

В случае растворов электролитов, напротив, увеличение концентрации приводит к некоторому возрастанию поверхностного натяжения (рис. 7). Такие вещества называются *поверхностно-инактивными*.

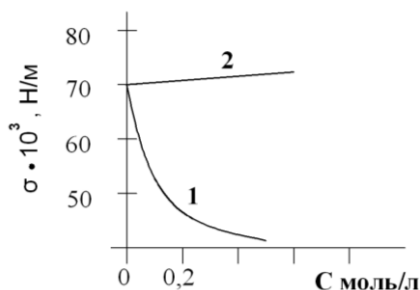


Рис. 7. Изменение поверхностного натяжения при увеличении концентрации водного раствора: 1 – масляной кислоты; 2 – сульфата натрия

Рассмотрим распределение поверхностно-активных веществ по объему вещества. Понижая поверхностное натяжение, они будут концентрироваться в поверхностном слое, на границе раздела жидкость – газ, способствуя уменьшению свободной энергии раствора в целом. Этому будет препятствовать противоположно направленный процесс диффузии, который способствует выравниванию концентраций веществ во всем растворе. В конечном счете, при действии этих двух противоположно на-

правленных процессов в системе устанавливается равновесие, при котором концентрация поверхностно-активного вещества на границе раздела жидкость – газ будет повышенной по сравнению с объемом раствора, при этом молекулы поверхностно-активного вещества оказываются определенным образом ориентированными на этой поверхности.

Молекулу поверхностно-активного вещества, например органической кислоты или спирта, можно рассматривать, как состоящую из двух частей: неполярной углеводородной цепи, схематически изображаемой в виде черточки, и полярной группы, например $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{—OH} \end{smallmatrix}$, изображаемой кружочком (рис. 8).

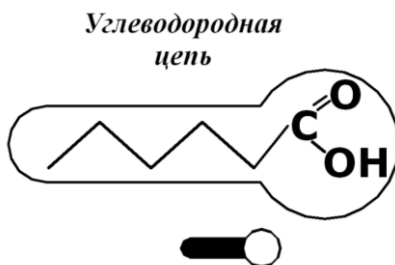


Рис. 8. Схематическое изображение молекулы поверхностно-активного вещества

Вода является сильно полярной жидкостью, молекулы её обладают большим дипольным моментом. На поверхности раздела раствор – газ молекулы поверхностно-активного вещества будут ориентированы полярной группой в сторону воды, а не-

полярной частью в сторону газа. Полной упорядоченности в расположении молекул препятствует их тепловое движение и гибкость углеводородных цепей. При увеличении концентрации раствора на поверхности образуется *мономолекулярный слой* из ориентированных молекул поверхностно-активного вещества (рис. 9). Такая ориентация этих молекул приводит к изменению свойств поверхности.

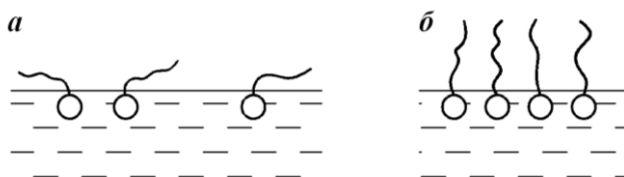


Рис. 9. Ориентация молекул поверхностно-активного вещества на поверхности раствор – газ: а – малая концентрация ПАВ; б – мономолекулярный слой, возникающий при увеличении концентрации ПАВ

Поверхностно-активные вещества широко используются в технике. Как установлено П.А. Ребиндером, их адсорбция облегчает деформацию и разрушение твердых материалов вследствие снижения затрат энергии на образование новых поверхностей. Этот эффект используется при бурении горных пород, обработке металлов резанием, давлением, шлифованием и т.д. Широко применяются поверхностно-активные вещества и в качестве добавок, вводимых в бетон.

§ 6. Адсорбция

Сорбционные процессы и их использование в технике.

Как показано выше, поверхностно-активные вещества (ПАВ) уменьшают поверхностное натяжение растворов. В них происходит самопроизвольное перераспределение веществ, в результате чего концентрация ПАВ в поверхностном слое увеличивается по сравнению с объемом. Изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом называется *адсорбцией*. Адсорбцию выражают в молях избыточного содержания вещества на поверхности и относят в единице поверхности (моль/м², моль/см²):

$$\Gamma_i = \frac{\Delta n_i^s}{S}, \quad (2)$$

где Γ – адсорбция i -ого вещества; Δn_i^s – избыточное число молей этого вещества на поверхности; S – площадь поверхности раздела фаз.

Адсорбция происходит на границе раздела фаз: твердого тела и газа, жидкости и газа, твердого тела и жидкости и т.д. Тело, на поверхности которого осуществляется процесс адсорбции, называется *адсорбентом*, а адсорбируемое вещество – *адсорбатом*.

В ряде случаев, поглощение газов твердыми телами или жидкостями не ограничивается поверхностью, а развивается по всему объему. Такой процесс называется *абсорбцией*. В общем

случае процесс поглощения одного вещества другим называется сорбцией (от лат. Sorbere – поглощать).

В адсорбционных процессах проявляются как физические, так и химические взаимодействия. В зависимости от преобладания тех или других различают *физическую адсорбцию* и *хемосорбцию*. Последняя сопровождается развитием химических реакций между адсорбентом и адсорбируемым веществом. Например, при поглощении кислорода углем или металлами образуются оксиды. Этот процесс будет сопровождаться тепловыми эффектами, характерными для химических реакций.

Количество адсорбируемого вещества возрастает при увеличении поверхности, на которой происходит адсорбция. Поэтому материалы, используемые в качестве адсорбентов, должны иметь сильно развитую поверхность, то есть отличаться высокой пористостью или быть тонко измельченными. К числу наиболее распространенных адсорбентов относится специально изготовленный активированный уголь, 1 грамм которого имеет общую поверхность пор, достигающую 400–900 м². Часто применяются в качестве адсорбентов также гель кремневой кислоты (*силикагель*), некоторые аминокислоты, глинозём (Al_2O_3) и другие вещества.

Адсорбционные процессы находят разностороннее применение в технике. Твердые адсорбенты широко используются для очистки газов и растворов от примесей и загрязнений. В качестве примера можно назвать предложенное выдающимся русским химиком Н.Д. Зелинским использование активированного угля в противогазах. С помощью адсорбентов производится осветление растворов в процессе приготовления лекарств, сахара, глюкозы и т.д. Процессы адсорбции используются при извлечении

ценных веществ из растворов и газов. Велика роль адсорбционных процессов при поглощении почвами растворенных веществ из природных вод. Адсорбция используется для возврата в производство (рекуперации) летучих растворителей, применяемых в технологических процессах. Глубокая очистка воды от ионов производится на основе применения адсорбционных процессов.

Адсорбция используется для разделения и точного анализа состава жидкостей и газов (хроматографический анализ).

Закономерности процесса адсорбции газов. Одним из наиболее простых случаев является адсорбция на границе раздела раствор – газ. Для изотермического процесса Гиббсом получено уравнение, устанавливающее зависимость адсорбции Γ от равновесной концентрации растворенного вещества c и изменения поверхностного натяжения раствора в результате адсорбции $\Delta\sigma$:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}, \quad (3)$$

здесь R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, Δc – изменение концентрации вещества в поверхностном слое в результате адсорбции. В дифференциальной форме уравнение (3) имеет вид:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (4)$$

Анализируя это уравнение, легко установить зависимость адсорбции от характера влияния растворенного вещества на поверхностное натяжение раствора. Если при увеличении концентрации растворенного вещества ($\Delta c > 0$) поверхностное натяже-

ние уменьшается ($\Delta\sigma < 0$), то адсорбция положительна ($\Gamma > 0$). Таким образом, поверхностно-активные вещества, приводящие к понижению σ , будут иметь повышенную, избыточную по сравнению с объемом концентрацию в поверхностном слое раствора, причем тем большую, чем сильнее поверхностное натяжение раствора изменяется в зависимости от концентрации ПАВ, то есть чем больше значение $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ в формуле (3).

Иная ситуация будет в случае поверхностно-инактивных веществ. Увеличение их концентрации ($\Delta c > 0$) приводит к увеличению поверхностного натяжения раствора ($\Delta\sigma > 0$) (рис. 10). Вследствие этого по формуле (3) $\Gamma > 0$, то есть адсорбция *отрицательна* и концентрация вещества в поверхностном слое будет при достижении равновесия меньше, чем в объеме раствора.

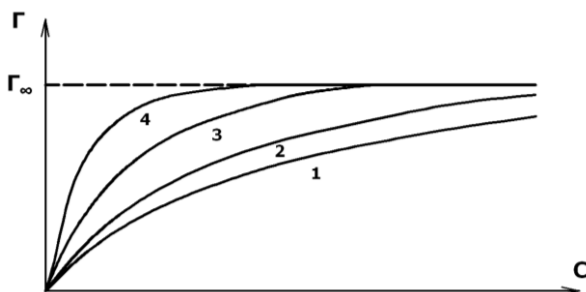


Рис. 10. Изотермы адсорбции на границе раствор – газ для ряда органических кислот: 1 – пропионовая; 2 – масляная; 3 – изовалериановая; 4 – капроновая

Зависимость адсорбции Γ от концентрации растворенного вещества, называемая изотермой адсорбции (рис. 10), для рассматриваемой границы раствор – газ выражается уравнением, полученным Лэнгмюром в 1917 г.:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K_c}{1+K_c}, \quad (5)$$

здесь K_c - константа равновесия адсорбционного процесса, равная отношению константы адсорбции K_1 и противоположно-

го процесса – десорбции K_2 : $K_c = \frac{K_1}{K_2}$. Смысл величины Γ_{∞} легко установить, предположив, что концентрация раствора достаточно велика, так что $K_c \gg 1$. Тогда $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, этот случай соответствует так называемой предельной адсорбции, наблюдаемой при образовании *мономолекулярного слоя* адсорбированного вещества на границе раздела раствор – газ (рис.). Для малых концентраций раствора, при которых $K_c \ll 1$, из уравнения (5) получаем:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot K_c, \quad (6)$$

Это означает, что адсорбция при этих условиях прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества (закон Генри). В случае адсорбции газов на поверхности твердых тел может происходить образование не одного, а многих слоев адсорбированного вещества (*полимолекулярная адсорбция*). В этом случае при изменении давления газов в широких пределах уравнение (5) оказывается неприменимым.

Адсорбция газов при относительно высоких давлениях зависит от их вида в соответствии со следующим правилом, справедливым при прочих равных условиях: сильнее адсорбируются

газы, которые легче конденсируются в жидкость, то есть которые имеют более высокую температуру кипения в сжиженном состоянии. Как показывают экспериментальные результаты, процесс адсорбции сопровождается выделением теплоты. Поэтому, в соответствии с принципом Ле-Шателье, при увеличении температуры адсорбция газов уменьшается. В данном случае рассматривается процесс, в котором преобладает физическая адсорбция. В случае хемосорбции, как и при протекании любых химических реакций, увеличение температуры вызывает повышение скорости процесса.

Адсорбция из растворов. В этом случае адсорбентом является твердое тело. Адсорбируемое вещество находится в растворенном виде. На поверхности твердого тела осуществляется адсорбция как растворителя, так и растворенного вещества.

У поверхности твердого тела образуется силовое поле, обусловленное действием химических или межмолекулярных связей между частицами твердого тела и раствора. Свойства жидкости, находящейся в адсорбционном слое у поверхности твердого тела изменяются по сравнению со свойствами объемной жидкости. Эти изменения тем сильнее, чем больше полярность жидкости. Они очень существенны у такого полярного вещества как вода. По сравнению с объемом жидкости изменяется её плотность, теплопроводность, электрическая проводимость, температура замерзания и другие свойства, если она находится в тонких пленках на поверхности твердого тела. Такое изменение свойств оказывает существенное влияние на протекание процессов, в которых принимает участие жидкость, находящаяся в адсорбционных слоях на поверхности твердой фазы.

Для количественной оценки адсорбции из раствора неэлектролита на поверхности твердых тел часто используют *уравнение Фрейндлиха*:

$$m = K \cdot C_n^{\frac{1}{n}}, \quad (7)$$

здесь m – количество адсорбированного вещества, C – равновесная концентрация раствора, K и n экспериментально определяемые величины, постоянные для данных условий адсорбции, то есть для конкретного адсорбента и адсорбата и заданной температуры.

В случае адсорбции веществ из растворов электролитов наличие ионов, на которые диссоциирует электролит, вносит свои особенности. У поверхности твердого тела при этом образуется двойной электрический слой. Внутреннюю обкладку этого слоя образует заряженная поверхность твердого тела, а наружную его обкладку – противоположно заряженные ионы, сосредоточенные в растворе у поверхности твердого тела.

Характерным процессом при адсорбции из растворов электролитов является *ионный обмен*. В этом случае ионы из раствора адсорбируются на поверхности твердого тела и одновременно с ней десорбируются, уходя в раствор, эквивалентные по заряду ионы, входящие в состав твердого вещества. Суммарный заряд адсорбируемых и десорбируемых, то есть обменивающихся местами, ионов является одинаковым. Ионный обмен в природе происходит между почвами и грунтовыми водами. В технике он широко используется для умягчения и опреснения воды, то есть получения воды, пригодной для технических целей и бытового (в том числе пищевого) использования. Природные

воды в большей или меньшей степени обладают жесткостью, вызванной присутствием в них ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Чем выше концентрация этих ионов, тем больше жесткость природных вод. Жесткая вода не годится для применения во многих производственных процессах.

Одним из способов устранения жесткости природных вод является ионный обмен. При этом используются ионообменные материалы – *иониты*: *катиониты*, способные к обмену содержащихся в них ионов Na^+ на катионы из раствора, и *аниониты*, на которых протекает обмен анионов.

Ионный обмен используется и при очистке промышленных сточных вод от вредных загрязнений, содержащихся в форме ионов. В результате адсорбции они могут быть удалены из сточных вод.

§ 7. Виды дисперсных систем и их свойства

Особенности дисперсных систем. Их значение в природе и технике. Как отмечалось ранее (§ 5), частицы вещества в поверхностных слоях отличаются по своему состоянию от частиц, находящихся внутри объема твердых или жидких фаз. Любое реальное тело имеет граничную поверхность. Сильнее всего различие в свойствах, вызванное расположением частиц на поверхности, проявляется, когда эта поверхность велика. Это наблюдается в случае тонкодисперсных порошков, пленок, нитей, капилляров. Вместе со средой, которая их окружает, они образуют дисперсную систему. Её название образовано от лат. dis-

persus – рассеянный, рассыпанный. Понятие дисперсной системы распространяется и на истинные растворы. Такие растворы являются гомогенными системами. Частицы растворенного вещества (ионы, атомы, молекулы) имеют в них размеры менее 1 нм. Они распределены между частицами растворителя и не образуют самостоятельных фаз.

В отличие от истинных растворов, существует огромное количество гетерогенных дисперсных систем, состоящих из двух и более фаз. Размеры находящихся в них частиц превышает 1 нм и могут достигать 10–100 мкм.

Рассматриваемые дисперсные системы *гетерогенны*, они содержат по меньшей мере две фазы. Непрерывная фаза дисперсной системы называется *дисперсионной средой*. Распределенное в ней тонкоизмельченное вещество образует *дисперсную фазу*. Например, дым представляет собой твердые частицы, находящиеся в воздухе. В этой системе дисперсионной средой является воздух, а дисперсной фазой – твердое вещество.

Количественно дисперсные системы характеризуются раздробленностью, *дисперсностью* вещества. Эта раздробленность может быть описана указанием *размера частиц* (α), например их диаметра, если считать частицы сферическими. Часто используют понятие *дисперсности* D – величины, обратной разме-

$D = \frac{1}{\alpha}$. Для характеристики раздробленности вещества используются и другая величина – *удельная поверхность* материала, равная отношению поверхности раздела фаз (S) к объ-

ему (V) или массе (m) материала: $S_{уд} = \frac{S}{V}$ или $S_{уд} = \frac{S}{m}$. Эти характеристики дисперсности, естественно, связаны между собой.

Гетерогенность дисперсных систем, наличие в них нескольких фаз, неизбежно связана с существованием границы раздела между фазами и особыми свойствами вещества на этой границе. Это приводит к появлению *качественно новых свойств* дисперсных систем. Причем, чем больше поверхность раздела фаз, тем больше вклад поверхностных явлений в свойства системы. При тонком измельчении вещества этот вклад резко возрастает. Проиллюстрируем это примером. Представим себе, что мы взяли кубик вещества со стороной 1 см и начали его разделять на кубики меньших размеров. В этом случае легко подсчитать количество образующихся частиц и их общую поверхность. При размере частиц (длине ребра кубика) равном 10^{-5} см (0,1 мкм) их общая поверхность составит $6 \cdot 10^5$ см², то есть 60 м² (табл. 2), а при размере кубиков 10^{-7} см (0,001 мкм) их общая поверхность составит уже 6000 м². Громадное количество вещества окажется расположенным именно на поверхности.

Таблица 2

Увеличение количества частиц и их полной площади поверхности при измельчении 1 см³ вещества

Длина ребра кубика, см	Число частиц	Полная поверхность частиц, см ²
1	1	6
10^{-1}	10^3	$6 \cdot 10$
10^{-2}	10^6	$6 \cdot 10^2$

10^{-3}	10^9	$6 \cdot 10^3$
10^{-4}	10^{12}	$6 \cdot 10^4$
10^{-5}	10^{15}	$6 \cdot 10^5$
10^{-6}	10^{18}	$6 \cdot 10^6$
10^{-7}	10^{21}	$6 \cdot 10^7$

Роль поверхностных явлений, связанная с отличиями в состоянии атомов, ионов, молекул на поверхности, преобладает или заметно проявляется в случае, когда размеры частиц материала находятся в пределах от 10^{-7} и до 10^{-9} м для обозначения такого состояния вещества используется термин *коллоиды*, который в переводе с греческого означает «подобны клею». Этот термин более ста лет назад был предложен английским ученым Грэмом, который проводил исследования коллоидных систем.

Избыток свободной энергии, связанный с высокоразвитой поверхностью раздела фаз, приводит к *неустойчивости* высокодисперсных систем, протеканию в них самопроизвольных процессов, приводящих к уменьшению дисперсности, объединению частиц.

У реальных твердых тел поверхность неоднородна. Различные её участки отличаются друг от друга наличием впадин, выступов, расположением частиц вещества. Поэтому системы в коллоидном состоянии *трудновоспроизводимы*. Даже при одних и тех же условиях трудно получить совершенно одинаковые

партии материала в тонко измельченном или высокопористом состоянии, например активированного угля, цемента.

Дисперсные системы широко распространены в природе и в технике. Все реальные тела имеют граничные поверхности. Для многих из них характерно волокнистое, слоистое, поликристаллическое строение, иногда развитая пористость. В технологических процессах широко используются порошкообразные материалы, а также такие типичные дисперсные системы, как суспензии, эмульсии, пены и т.д. К числу дисперсных систем рассматриваемого типа относятся строительные материалы, металлы, ткани, кожа, бумага, пищевые продукты. Дисперсные системы являются объектом осуществления целого ряда технологических процессов, например измельчения, брикетирования, спекания, гранулирования и других.

Виды дисперсных систем. В зависимости от *агрегатного состояния* дисперсионной среды и дисперсной фазы выделяют различные виды дисперсных систем (табл. 3).

Таблица 3

Классификация дисперсных систем
по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Тип системы	Примеры систем
	Твердая	Твердые гетерогенные	Минералы, сплавы,

Твердая		системы	ситаллы
	Жидкая	Капиллярные системы, заполненные жидкостью	Почвы, влажные грунты
	Газообразная	Пористые твердые тела	Силикагель, активированный уголь
Жидкая	Твердая	Суспензии, золи	Промышленные суспензии, пасты
	Жидкая	Эмульсии	Молоко, кремы, природная нефть
	Газообразная	Пены	Мыльная пена
Газообразная	Твердая	Аэрозоли, дымы	Угольная пыль, порошки материалов
	Жидкая	Аэрозоли, туманы	Облака, тучи
	Газообразная	—	—

Одно из этих сочетаний – газообразные дисперсионная среда и дисперсная фаза представляет собою в обычных условиях

истинный раствор. Однако вследствие неоднородностей в плотности и концентрации газов она может приближаться к рассматриваемым дисперсным системам.

В случае если дисперсионная среда является жидкой или газообразной, частицы дисперсной фазы могут перемещаться свободно. Это *свободнодисперсные системы* с подвижной дисперсной фазой. Если же дисперсионная среда является твердой, то свободное перемещение частиц дисперсной фазы становится невозможным. Это *связнодисперсные системы* (рис. 11).

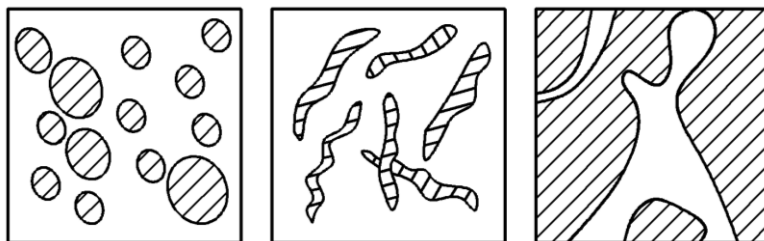


Рис. 11. Дисперсные системы: 1, 2 – свободнодисперсные; 3 – связнодисперсная

Свободнодисперсные системы можно разделить в зависимости от размеров частиц дисперсной фазы на следующие виды (табл. 4):

1. *Ультрамикрогетерогенные* или *коллоидные*, имеющие частицы дисперсной фазы с размерами в пределах от 0,001 до 0,1 мкм; такие системы называют также золями (от. Нем. Sole – раствор);

2. *Микрогетерогенные*, имеющие частицы с размерами от 0,1 до 10 мкм;

3. *Грубодисперсные*, имеющие частицы с размерами более 10 мкм.

4. Если размер частиц дисперсной фазы составляет менее 0,001 мкм (1 нм), то система является *истинным раствором*.

Таблица 4

Классификация свобододисперсных систем
по размерам частиц дисперсной фазы

Вид систем		Размер частиц дисперсной фазы, мкм
Гетерогенные	Грубодисперсные	Более 10
	Микрогетерогенные	0,1 – 10
	Ультрамикрогетерогенные (коллоидные)	0,001 – 0,1
Гомогенные	Истинные растворы	Менее 0,001

Пористые тела, представляющие собой связнодисперсные системы, подразделяются (по М.М. Дубинину) в зависимости от размера пор на *микропористые* (размер пор до 2 нм), *переход-*

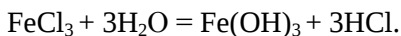
нопористые (размер пор от 2 до 200 нм) и *макропористые* (размер пор более 200 нм).

Между веществами, образующими дисперсионную среду и дисперсную фазу, может проявляться сильное межмолекулярное взаимодействие. Такие дисперсные системы называются *лиофильными*, что в переводе с греческого означает «любящие растворение». В этом случае вокруг частиц дисперсной фазы образуются *сольватные оболочки* из молекул дисперсионной среды. Если же межмолекулярное взаимодействие веществ, образующих дисперсионную среду и дисперсную фазу, является слабым, дисперсные системы называются *лиофобными*, что в переводе с греческого означает «боящиеся растворения». Если дисперсионной средой является вода, то к числу лиофобных систем относятся такие, в которых дисперсная фаза образована труднорастворимыми неорганическими соединениями – оксидами, гидроксидами, солями и т.д.

§ 8. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Строение коллоидных мицелл. *Мицелла* – электрически нейтральная частица коллоидного раствора (рис. 12). Она имеет определенное строение, рассматриваемое далее. Возьмем дисперсную систему, в которой дисперсионной средой является жидкость, например вода, а дисперсной фазой – твердое вещество, например гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Частицы дисперсной фазы распределены в дисперсионной среде – это свободно дис-

персная система. Такую систему можно получить в результате реакции гидролиза хлорида железа



Большое количество атомов, входящих в состав дисперсной фазы, объединяясь, образуют *ядро*, составляющее основу коллоидной частицы: $m\text{Fe}(\text{OH})_3$. На границе твердой фазы (ядра) и жидкости возникает двойной электрический слой. Поверхность твердого тела приобретает электрический заряд. Причина этого заключается в том, что на этой поверхности адсорбируются ионы из раствора. Эти ионы называются потенциалопределяющими или зарядообразующими. Их прочная связь с поверхностью твердого тела обуславливается тем, что эти ионы достраивают кристаллическую решетку твердой фазы, либо образуют на её поверхности труднорастворимые соединения. Возможна и диссоциация твердого тела, когда часть ионов с его поверхности переходит в раствор, в результате чего эта поверхность приобретает электрический заряд. В рассматриваемом коллоидном растворе $\text{Fe}(\text{OH})_3$ потенциалопределяющими являются ионы Fe^{3+} . Ядро совместно с этими ионами имеет электрический заряд $[m\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{Fe}^{3+}]^{3n+}$, поэтому притягивает противоположно заряженные ионы из раствора. Их называют противоионами.

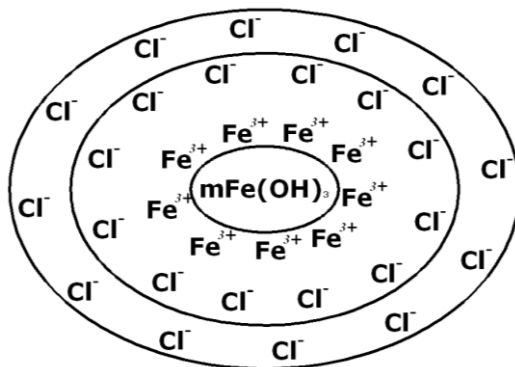


Рис. 12. Мицелла гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

При получении золя гидроксида железа из раствора FeCl_3 такими ионами являются Cl^- . Потенциалопределяющие ионы и противоионы прочно связаны с ядром, образуя вокруг него плотный адсорбционный слой. Они перемещаются в растворе вместе с ядром. Ядро мицеллы с прочно связанными ионами адсорбционного слоя составляют коллоидную частицу, или гранулу. Рассматриваемую гранулу можно записать в виде: $[\text{mFe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{Fe}^{3+} \cdot 3(n-x)\text{Cl}^-]^{3x+}$. Она имеет электрический заряд. В данном случае он равен $3x^+$. Поэтому гранула притягивает из раствора противоионы, которые связываются с ядром слабее, чем ионы адсорбционного слоя. Эти противоионы образуют диффузный слой. Гранула вместе с противоионами диффузного слоя образует мицеллу, которая является электрически нейтральной.



Наличие одноименных зарядов на поверхности коллоидных частиц создает электростатические силы отталкивания, препятствующие их сближению, что определяет устойчивость коллоидных растворов. В случае если ядра частиц полностью или частично утратят свои заряды, силы притяжения между мицеллами начинают преобладать над силами их отталкивания. В результате происходит столкновение и слипание этих частиц.

Устойчивость дисперсных систем

При определенных условиях может происходить объединение и укрупнение частиц дисперсной фазы свободнодисперсной системы. Эта фаза выпадает в осадок, а дисперсная система разрушается, перестает существовать. Устойчивостью дисперсной системы называют неизменность во времени её основных характеристик: дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде. Иногда требуется длительное сохранение устойчивости дисперсных систем, например, при использовании их в процессе получения различных изделий, покрытий и т.д. В других случаях, наоборот, необходимо нарушение устойчивости таких систем, выделение осадков дисперсной фазы. Примерами могут послужить очистка сточных вод, промышленных выбросов в атмосферу, подготовка воды для бытового и промышленного использования.

Устойчивость дисперсных систем по предложению российского физико–химика Н. П. Пескова разделяют на два вида: *седиментационную* – устойчивость частиц дисперсной фазы к осаждению (от лат. *sedimentum* – оседание) и *агрегативную* – устойчивость частиц дисперсной фазы к их объединению в агрегаты. Слипание частиц дисперсной фазы, или объединение их в агрегаты называется коагуляцией (от лат. *coagulatio* – свертывание, затвердевание). Оно приводит к выпадению осадка – *коагулята*, то есть к разрушению дисперсной системы.

По типу устойчивости различаются лиофильные и лиофобные коллоиды. *Лиофильные* системы диспергируются самопроизвольно. Они являются термодинамически устойчивыми. Примерами могут служить растворы высокомолекулярных соединений. Они хотя и являются истинными молекулярными растворами, но вследствие больших размеров молекул обнаруживают многие свойства, характерные для коллоидных растворов. *Лиофобные* дисперсные системы самопроизвольно образовываться не могут. Для измельчения, диспергирования вещества в этом случае требуется затрата энергии. Такие системы термодинамически неустойчивы. Тем не менее, в течение длительного времени они могут оставаться неизменными. Сохранение их устойчивости связано с тем, что существуют препятствия к столкновению и слипанию частиц. Основными факторами, определяющими агрегативную устойчивость дисперсных систем являются следующие: 1) электростатический барьер, то есть силы отталкивания между частицами, обусловленные наличием зарядов на их поверхности; 2) наличие адсорбционных и сольватных слоев на поверхности частиц дисперсной фазы. Это также препятствует их сближению и слипанию с другими частицами. Второй фактор является преобладающим в случае лиофильных коллои-

дов, тогда как для лиофобных коллоидов характерно действие электростатических барьеров, препятствующих сближению и слипанию частиц дисперсной фазы.

Коагуляция дисперсных систем

Коагуляция лиофобных коллоидов может быть вызвана различными причинами, которые способствуют разрушению электростатического барьера, препятствующего сближению и слипанию частиц. Такими причинами могут быть действие нагрева, электромагнитных полей и т.д. Коагуляция происходит и при действии растворов электролитов. Это один из распространенных методов разрушения коллоидных систем. При этом наблюдаются следующие закономерности:

1) Коагуляцию вызывают все сильные электролиты при увеличении их концентрации в растворе до определенного значения, называемого порогом коагуляции (или концентрацией коагуляции) C_k . Оценивая коагулирующее действие электролитов, можно сравнивать значения порогов коагуляции или обратных величин:

$$V_k = \frac{1}{C_k},$$

называемых коагулирующей способностью. Эта величина соответствует объему коллоидного раствора, коагуляция которого вызвана действием одного моля ионов электролита.

2) Коагуляция обусловлена действием того иона электролита, заряд которого противоположен собственному заряду коллоидных частиц. В случае рассмотренного выше коллоидного раствора гидроксида железа, когда заряд коллоидной частицы явля-

ется положительным, коагуляцию будут вызывать отрицательно заряженные ионы электролита (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- и другие).

3) Коагулирующее действие электролита тем сильнее, чем выше заряд иона, вызывающего коагуляцию, – правило Шульце–Гарди.

Как показывает теория, разработанная Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау и несколько позже Фервеем и Овербеком, порог коагуляции обратно пропорционален заряду иона, вызывающего коагуляцию, взятому в шестой степени:

$$C_k = \frac{B}{Z^6}, \quad (8)$$

В соответствии с этим отношение коагулирующих способностей ($V_k = 1/C_k$) для одно-, двух- и трехзарядных ионов равно 1:64:799. Таким образом, наиболее интенсивно коагуляция вызывается многозарядными ионами, противоположными по знаку собственному заряду поверхности коллоидных частиц.

Процессом, противоположным коагуляции, является пептизация или дезагрегация, то есть переход осадка (коагулята) снова в коллоидный раствор. Возможность осуществления пептизации больше, если с момента коагуляции прошло немного времени, так как частицы коагулята со временем срастаются между собой, и разделение их становится затрудненным. Пептизацию осуществляют различными способами в зависимости от причин, вызвавших коагуляцию. Если оказался нейтрализованным заряд коллоидных частиц, то может потребоваться добавление электролита, содержащего потенциалопределяющие ионы. Если же коагуляция связана с тем, что концентрация электролита в ис-

ходном коллоидном растворе превысила порог коагуляции ($C > C_k$), требуется удалить избыток электролита из системы.

§ 9. Структурообразование в дисперсных системах

Образование структур в дисперсных системах. Гели.

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы разобщены, имеют возможность перемещаться. Таковы типичные коллоидные растворы или золи, например, золь гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При увеличении концентрации частиц дисперсной фазы может возникнуть система, имеющая объёмную структуру, в которой эти частицы связаны между собой. Такая система называется *гелем*, а в случае растворов высокомолекулярных соединений – *студнем*. Эта структура имеет некоторые свойства, характерные для твердых тел – прочность, упругость и др. Название гель происходит от лат. *gelare* – мерзнуть, застывать. К числу гелей относятся торф, бумага, слабообожженная керамика, адсорбенты и т.п. Многие продукты питания, такие как кисель, простокваша, сыр, мармелад, хлеб и др. относятся к студням. Высушенные гели называются ксерогелями (от греч. *ксерос* – сухой).

Образование структурированной дисперсной системы происходит при различных концентрациях частиц дисперсной фа-

зы. Наименьшая концентрация необходима в случае нитеобразных частиц, больше – в случае пластинчатых частиц и наиболее высокая – в случае частиц, имеющих форму шариков или кубиков. Высокомолекулярные соединения, имеющие длинные молекулы, способны образовывать студни уже при небольших концентрациях их растворов. Так, из раствора желатина с концентрацией около 0,5 % может быть получен студень. Возникающие структурированные системы могут значительно отличаться по прочности, которая изменяется по мере развития контактов между частицами дисперсной фазы. Система переходит из свободнодисперсной в связаннодисперсную.

В результате сцепления или срастания твердых частиц дисперсной фазы образуется пространственная структура, охватывающая всю дисперсную систему. В зависимости от характера взаимодействия этих частиц, как показано российским физико-химиком П.А. Ребиндером, можно выделить два основных типа структур дисперсных систем: *коагуляционные* и *конденсационно-кристаллизационные*.

Коагуляционные структуры образуются в результате коагуляции дисперсной системы. Взаимодействие частиц дисперсной фазы осуществляется через прослойки жидкости (дисперсионной среды) (рис. 13) или путем точечных контактов между этими частицами. При механическом нарушении структура вновь восстанавливается. Эта способность системы восстанавливать структуру после её нарушения называется *тиксотропией*. Жидкие прослойки играют роль своеобразной смазки, позволяя частицам достаточно легко смещаться друг относительно друга.

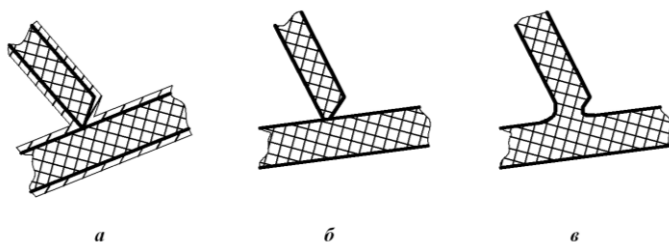


Рис. 13. Контакты между частицами в различных типах структур дисперсных систем: а, б – коагуляционные; в – конденсационно-кристаллизационные

При механических воздействиях, особенно вибрации, тиксотропные структуры способны разжижаться, уменьшать вязкость. Так, достаточно твердые тиксотропные грунты в результате вибрации, возникающей при работе механизмов или движении транспорта, легко разжижаются. В случае образования точечных контактов между частицами (рис. 13б) система утрачивает тиксотропные свойства и уже не может восстанавливаться после её механического разрушения, так как отсутствуют прослойки жидкости между частицами, и они не могут без нарушения контактов смещаться относительно друг друга. При срастании частиц возникают *конденсационно-кристаллизационные* структуры (рис. 13в). В этом случае между атомами или ионами частиц дисперсной фазы образуются химические связи.

Если дисперсная фаза является аморфной, то образующуюся структуру принято называть *конденсационной*, если же она имеет кристаллическую природу, то возникающая структура называется *кристаллизационной*. Конденсационно-

кристаллизационные структуры обладают значительно более высокой прочностью и твердостью, чем коагуляционные. Они не могут восстанавливаться после разрушения, то есть не обладают тиксотропными свойствами. Превращение коагуляционных структур в конденсационно-кристаллизационные осуществляется в результате упрочнения и развития контактов между частицами дисперсной фазы, что происходит в процессе высушивания, спекания, уплотнения прессованием. Количество и прочность контактов между частицами может изменяться и с течением времени. При этом структуры упрочняются, сжимаются, а часть жидкости, находящейся между частицами вытесняется. Это явление называется *синерезисом*. Оно наблюдается достаточно часто, например, при черствении хлеба, приготовлении творога из простокваши и т.д. Коагуляционными или конденсационно-кристаллизационными структурами обладают многие материалы, как в природном виде, так и в процессе технологической переработки. При изготовлении изделий из керамики, бетона, пластмасс, композиционных и ряда других материалов часто исходное сырье переводится в состояние, имеющее тиксотропную структуру, обеспечивающую возможность формования изделий. В последующем эта структура превращается в конденсационно-кристаллизационную в результате сушки, обжига, самопроизвольного твердения с химическим связыванием жидкости. Регулирование процесса структурообразования позволяет получать изделия, обладающие высокими требуемыми свойствами.

§ 10. Дисперсные системы и охрана окружающей среды

Одна из важнейших задач, стоящих перед человечеством – защита природной среды. В результате развития промышленного производства, деятельности человека естественная водная и воздушная среда загрязняется различными веществами, попадающими в неё в виде ионов, атомов, молекул, коллоидных и грубодисперсных частиц. Предотвращение загрязнений окружающей среды является проблемой, решаемой специалистами самого различного профиля. Ведущая роль при этом принадлежит коллоидно-химическим методам, так как сама водная или воздушная среда с находящимися в ней загрязнениями представляет собою типичную дисперсную систему. Удаление загрязнений также связано с использованием различных дисперсных систем (фильтров, поглотителей, мембран и др.) или таких поверхностных явлений как сорбция, ионный обмен.

Загрязнения в природных и сточных водах.

Вода является одним из самых распространенных веществ. Однако более 97 % находящейся на Земле воды сосредоточено в океанах и морях. Пресные реки и озера содержат лишь 0,01 % воды, находящейся на нашей планете, а подземные воды включают 0,625 % её общего количества. Таким образом, запасы интенсивно используемой человеком пресной поверхностной и подземной воды сравнительно невелики. К тому же эта вода постоянно загрязняется вследствие деятельности людей. Вода, уже использованная на производственные или бытовые нужды, представляет собой сточную воду. Она содержит различного рода загрязнения и подлежит очистке перед сбросом в естественные водоёмы. Огромное количество загрязнений содержат сточные воды таких отраслей промышленности, как химическая, нефтеперерабатывающая, металлургическая, целлюлозно-бумажная, производство строительных материалов и другие.

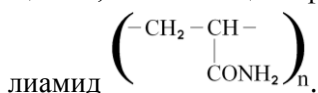
Природная вода также никогда не бывает совершенно чистой. Даже дождевая вода содержит некоторое количество примесей, захватываемых из воздуха. Поэтому перед использованием в быту и в промышленном производстве требуется очистка природных вод от загрязнений и примесей.

Содержащиеся в воде примеси могут быть крупными, с размерами частиц более 0,1 мкм, коллоидными – с размерами частиц от 0,1 до 0,001 мкм и находящимися в истинном растворе в виде ионов и молекул. Очистка воды от примесей осуществляется различными методами.

Коагуляционные методы очистки воды

Природные и сточные воды содержат достаточно много частиц коллоидного размера, а также органические загрязнения, которые переходят в воду из почвы в виде гуминовых кислот, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц. Органические загрязнения создают дополнительный барьер, препятствующий слипанию и срачиванию коллоидных частиц, то есть повышают стабильность дисперсной системы. Для выделения из воды коллоидных частиц используется явление коагуляции. При этом наиболее эффективным является действие многозарядных ионов. Во многих случаях заряд частиц дисперсной фазы в природных и сточных водах является отрицательным, поэтому коагулирующее действие оказывают положительно заряженные ионы, особенно, такие как Al^{3+} и Fe^{3+} . Для коагуляции примесей, находящихся в воде, к ней добавляют соли алюминия или железа, например сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, хлорид железа $FeCl_3$. В результате коагуляции частицы примесей образуют хлопья, отделяемые от воды в отстойниках.

Образование коагулятов может происходить и при добавлении некоторого количества высокомолекулярных соединений. В случае, когда количество таких веществ недостаточно для обеспечения защитного действия, то есть стабилизации системы вследствие их абсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы, их влияние оказывается противоположным. Молекулы их, имеющие большие размеры, (макромолекулы) присоединяются к частицам дисперсной фазы. Если такая молекула имеет полярные группы на обоих концах цепи, то она присоединяется к двум различным частицам, соединяя их между собой. Это приводит к образованию рыхлых хлопьевидных осадков – флокул, а сама такая коагуляция называется *флокуляцией*. В качестве вещества, вызывающего флокуляцию, используют, например, полиамид



Механические и электрофизические методы разрушения дисперсных систем. Для очистки природных и сточных вод от грубодисперсных частиц, а также от коагулянтов, образовавшихся после добавления электролитов, применяют механические методы. В этом случае седиментационная устойчивость системы невысока, частицы легко оседают. Для их выделения используется действие гравитационных или центробежных сил. Первое осуществляется в отстойниках, второе – в специальных аппаратах. Отделение грубодисперсных частиц и коагулятов проводят и фильтрованием, пропуская воду через фильтровальные перегородки (мембраны). В этом случае эффективным является приложение электрического поля (электрофильтрование). Действие поля может вызывать электроагуляцию частиц, что позволяет очистить воду от устойчивых загрязнений, не прибегая к введению электролитов или флокулянтов. Электрическое

поле применяется при электрофлотации, электрохимической очистке. Такими методами может быть получена вода с очень малым содержанием минеральных и органических примесей. Для устранения ионных примесей применяются ионная флотация, ионный обмен, электрохимические методы. Для ионного обмена используются природные соединения (алюмосиликаты) или синтетические ионообменники (катиониты и аниониты). Основой их являются полимеры, например, сополимеры дивинилбензола с метакриловой кислотой или стиролом.

Методы разрушения аэрозолей. Производственные процессы на промышленных предприятиях, стройках, электростанциях часто сопровождаются выделением пыли и дыма. Для обеспечения чистоты воздуха необходимо выделение твердых частиц из этих аэрозолей. Такая очистка воздуха осуществляется действием инерционных или электростатических сил.

При инерционном осаждении частиц пыли изменяется скорость и направление воздушного потока. Это осуществляется, например, в циклонах, представляющих собою металлические цилиндры, в которых движение аэрозоля происходит сверху вниз по спирали. Частицы пыли оседают на стенках циклона, а очищенный от них воздух поднимается вверх и выходит по специальной трубе. В результате происходит удаление частиц пыли с диаметром более 3 мкм. При использовании действия электростатических сил частицам аэрозоля сообщают электрический заряд, создавая коронный электрический разряд. Заряженные частицы притягиваются к электроду, противоположному по знаку.

Для удаления мелких частиц из аэрозолей используют фильтры. Применение в них материалов с тонкими волокнами

обеспечивает высокую степень очистки газов. Такая задача была решена российским физико–химиком И.В. Петряновым–Соколовым, создавшим методы получения высокоэффективных фильтрующих материалов, используемых для тщательной очистки газов. Электростатические силы используются при создании промышленных электрофильтров для очистки воздушно-газовых сред.

ГЛАВА III. ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ

ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В строительстве наиболее часто используются соединения магния, кальция, алюминия, углерода, кремния и железа. Содержание в земной коре указанных элементов составляет

(% мас.): кислород – 47; кремний – 27,6; алюминий – 8,8; железо – 4,65; кальций – 3,38; магний – 2,35; углерод – 0,1. Они находятся в ней в виде минералов, образующих горные породы, которые являются главными источниками получения строительных материалов. Соединения кальция и магния присутствуют и в природных водах, обуславливая их жёсткость.

§ 11. Соединения магния

В земной коре в больших количествах магний встречается в виде *карбоната*, который образует минералы магнезит – MgCO_3 и доломит – $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$.

Хлорид и сульфат магния входят в состав минералов: каинита – $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; карналлита – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; бишофита – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; кизерита – $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

К природным *силикатам магния* относятся: асбест – $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ или $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$, тальк – $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ или $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и другие.

Соли магния содержатся в морской воде и воде солёных озёр.

Оксид магния (MgO) в природе встречается в небольших количествах в виде минерала периклаза. Периклаз образуется при высокотемпературном метаморфозе и контактовопневматолитовых процессах. При выветривании он превращается в *брусит* $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а затем в *гидромагнезит*. MgO получается из MgCl_2 или $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при прокаливании природного *магнезита*. Периклаз образуется также из газообразной фазы на стенках печи при обжиге магнийсодержащих *огнеупорных материалов*. В промышленности получают его обжигом до спекания при температуре 1600–1650 °С или электрической плавкой природного магнезита. Периклаз используют в производстве магнезиальных огнеупорных материалов, которым он придает высокую огнеупорность.

Оксид магния обычно получают при обжиге магнезита. Если температура обжига при разложении магнезита не более 650–700 °С, образуется активная форма жжёной магнезии, которую называют *каустическим магнезитом* (от гр. каустикос – жгучий, едкий). В нём содержится 83,0–86,0 % MgO и примеси: CaO от 0,5 до 3,0 %; SiO_2 от 1 до 3 %; P_2O_5 от 2,2 до 3,7 %, которые неизбежны и являются нежелательными. Каустический магнезит используется в качестве сырья при получении металлического магния, при изготовлении огнеупоров, а также для производства магнезиального вяжущего, которое получают,

смешивая технический оксид магния (каустический магнезит) с растворами солей магния (хлорида или сульфата).

Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ является основанием средней силы. Его получают при взаимодействии растворимых солей магния со щелочами:



Гидроксид магния выпадает при этом в осадок, так как малорастворим в воде – его растворимость составляет при 20 °С – 0,019 г/л, при 100 °С – 0,4 г/л. При нагревании гидроксид разлагается с выделением MgO .

К числу наиболее важных солей магния наряду с карбонатом относят также *хлорид* и *сульфат*. Хлорид магния, $MgCl_2$, кроме применения при изготовлении магнезиального вяжущего, используется для придания различным материалам огнестойкости. Наличие солей магния в природных водах обуславливает их жёсткость.

§ 12. Соединения кальция

К ним относятся: *карбонат кальция* CaCO_3 , составляющий основу известняков, мела, мрамора; доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$; анортит (кальциевый полевой шпат) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; флюорит (плавиковый шпат) CaF_2 ; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ангидрит CaSO_4 .

Кальций содержится в воде океанов, морей, озёр, рек, в грунтовых водах.

При производстве строительных материалов широко используются известняки. Они представляют собой осадочные горные породы, основой которых является минерал кальцит CaCO_3 . В качестве примесей известняки содержат различные формы SiO_2 (кварц, халцедон, твердый гидрогель SiO_2 – опал), доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), магнезит (MgCO_3), оксиды железа и органические соединения, глину. В зависимости от содержания примесей известняки имеют различную окраску от белой до почти чёрной.

Если содержание глины составляет от 5 до 12 % известняки называют глинистыми, при содержании глины от 12 до 20 % – мергелистыми, при содержании глин более 20 % – мергелями. Мергели используют в качестве сырья для производства портландцемента.

В больших количествах известняки используют также для производства извести, стекла, соды.

Практически чистым карбонатом кальция является мел, представляющий собой осадочную горную породу органического происхождения. Она образуется из скоплений известняковых скелетов организмов, раковин, остатков известняковых водорослей. Мел содержит до 99 % CaCO_3 и имеет плотность 2,65–

2,70 г/см³. Он используется в малярных работах, в качестве кальцийсодержащего сырья при получении цемента, извести, стекла, силикатного кирпича.

В результате перекристаллизации карбонатных горных пород при высоких давлениях и температурах в земной коре образуется мрамор. Прочность мрамора при сжатии составляет 100–300 МПа, он легко поддаётся обработке и хорошо полируется. Мрамор используется для внутренней отделки зданий. Мраморную крошку и муку применяют для изготовления облицовочных декоративных изделий и сухих смесей различного назначения.

Оксид кальция CaO получают термическим разложением карбоната CaCO₃:



В результате обжига известняка получают продукт, состоящий в основном из оксида кальция и называемый негашеной известью. При её взаимодействии с водой образуется гашёная известь, состоящая главным образом из Ca(OH)₂. Свойства этих материалов подробно рассмотрены в главе V.

Фторид кальция CaF₂ составляет основу природного минерала флюорита (плавикового шпата), который используется при изготовлении эмалей, в металлургии в качестве флюса.

Хлорид кальция CaCl₂ является одной из наиболее часто применяемых химических добавок, вводимых для регулирования твердения бетона.

Сульфат кальция при обычных условиях представляет собой кристаллогидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс. При нагревании он может частично или полностью терять воду, превращаясь в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (строительный гипс) или CaSO_4 . Гипс находит применение как в сыромолом, так и в обожжённом состоянии. Строительный гипс используют как вяжущее для изготовления гипсобетона, искусственного мрамора и других декоративных изделий. Сырой (природный) гипс находит применение как добавка к портландцементу, как материал для валяния скульптур, в производстве красок.

Кальций и угольная кислота H_2CO_3 образует две соли: карбонат CaCO_3 и гидрокарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. В отличие от карбоната гидрокарбонат кальция существует лишь в водных растворах и отличается малой термической устойчивостью.

В природных условиях гидрокарбонат кальция образуется при действии на горные породы, содержащие CaCO_3 , воды и растворённого в ней углекислого газа CO_2 :

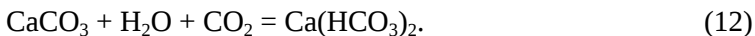


При повышенной концентрации CO_2 в воде равновесие этой реакции смещается вправо, то есть вода становится агрессивной относительно CaCO_3 . В случае кипения воды, содержащей гидрокарбонат кальция, происходит удаление из неё CO_2 , в результате чего равновесие реакции смещается влево, то есть $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ разлагается с выделением нерастворимого осадка, состоящего из CaCO_3 .

§ 13. Химические соединения в природных водах. Жёсткость воды и методы её устранения

Природная вода содержит в качестве примесей различные неорганические и органические соединения, находящиеся в растворённом или коллоидном состоянии. Из числа катионов в природной воде в наибольшем количестве встречаются: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ; из числа анионов – HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} . Вода содержит также растворённые газы CO_2 , O_2 , N_2 , H_2S , CH_4 и другие.

Жёсткость природных вод обусловлена наличием в них *растворённых солей кальция и магния*. Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} переходят в природные воды в результате взаимодействия их с известняками, доломитами и гипсом. Растворение известняка происходит при наличии в воде углекислого газа – CO_2 , при этом карбонат кальция превращается в гидрокарбонат:



Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} безопасны в санитарно-гигиеническом отношении, но их высокое содержание в воде приводит к увеличению времени приготовления пищи, ухудшению её вкуса (например, чая, овощей); соли кальция и магния, выпадающие при кипячении жёсткой воды, обуславливают сухость и раздражение кожи.

Вода, содержащая значительные количества солей кальция или магния, непригодна для многих технических целей. Жёсткая вода является причиной образования накипи в водонагревательном оборудовании и отложений на сантехнике. Образование на

стенках паровых котлов при питании их жёсткой водой плотной корки слоя накипи толщиной уже в 1 мм резко снижает их теплопередачу, приводит к перерасходу топлива. Жёсткая вода не образует пены с мылом, так как содержащиеся в нём натриевые соли пальмитиновой и стеариновой кислот переходят в нерастворимые кальциевые соли. Последние медицинские исследования показали, что длительное употребление воды с повышенной жёсткостью негативно влияет на здоровье. Всё это обуславливает необходимость устранения жёсткости воды.

Жёсткость воды выражают количеством миллимолей эквивалентов ($z = 2$) Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л. Один миллимоль эквивалентов соответствует содержанию в 1 л воды 20,04 мг ионов Ca^{2+} или 12,16 мг ионов Mg^{2+} .

В зависимости от суммарного содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , то есть от жёсткости, природные воды делятся на следующие группы:

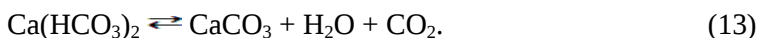
- до 2 ммоль экв/л – мягкая;
- 2–10 ммоль экв/л – средней жёсткости;
- больше 10 ммоль экв/л – жёсткая.

Жёсткость природных вод различна в разных водоёмах и изменяется в зависимости от времени года.

Жёсткость морской воды значительно выше, чем воды в реках и озёрах. Например, общая жёсткость вод Чёрного моря составляет 65,5 ммоль экв/л, воды мирового океана имеют среднюю жёсткость 138,5 ммоль экв/л, при этом содержание ионов Ca^{2+} соответствует 22,5 ммоль экв/л, ионов Mg^{2+} – 108 ммоль экв/л. Наиболее мягкая вода – дождевая, жёсткость её находится в пределах от 0,07 до 0,1 ммоль экв/л.

С точки зрения умягчения воды разделяют *карбонатную* и *некарбонатную жёсткость*. Карбонатная жёсткость обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Некарбонатная жёсткость воды вызвана присутствием в ней других солей кальция и магния, например, сульфатов или хлоридов.

Карбонатную жёсткость легче устранить при умягчении воды. Гидрокарбонат кальция существует только в водных растворах и обладает малой термической устойчивостью. Равновесие между гидрокарбонатом, карбонатом кальция, водой и углекислым газом можно представить уравнением:



При повышении температуры растворимость в воде углекислого газа значительно уменьшается, равновесие указанной реакции смещается вправо, CaCO_3 выпадает в осадок. Магний при нагревании воды осаждается в виде гидроксида или основного карбоната. Таким образом, карбонатная жёсткость воды, обусловленная присутствием в ней гидрокарбонатов кальция или магния, устраняется при её кипячении.

Способы устранения жёсткости воды можно разделить на методы осаждения и ионного обмена. В свою очередь методы осаждения можно подразделить на термические и реагентные.

Термический метод умягчения воды предусматривает нагревание её до 95–98 °С. При этом в соответствии с уравнением (13) гидрокарбонат кальция переходит в карбонат и выпадает в осадок. Термический метод связан с большими затратами, по-

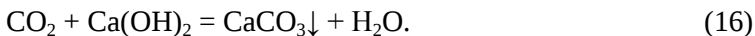
этому он используется, когда применение воды требует её нагрева.

Реагентные методы связаны с удалением ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в результате образования мало растворимых соединений при действии химических реагентов. Кальций при этом удаляется в виде CaCO_3 , а магний – в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Можно выделить следующие разновидности реагентных методов.

Метод известкования – обработка воды гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Его взаимодействие с гидрокарбонатами кальция, магния и образование малорастворимых соединений CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можно представить в виде реакций:



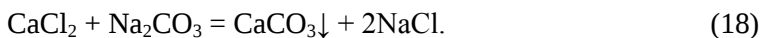
При этом из воды удаляется и углекислый газ:



Метод известкования применяется только для умягчения воды с большой карбонатной жёсткостью. Количество вводимого гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашёной извести) должно точно соответствовать результатам анализа воды, так как избыток вводимой извести приводит не к снижению, а к увеличению жёсткости.

Содово-известковый метод позволяет одновременно устранить карбонатную и некарбонатную жёсткость воды. Карбонатная жёсткость устраняется введением извести, как описано ранее. Для устранения некарбонатной жёсткости, связанной с

наличием сульфатов или хлоридов, используется введение соды Na_2CO_3 :



Остаточная жёсткость воды составляет около 0,3 ммоль экв/л.

Сочетание содово-известкового и термического методов позволяет обеспечить ещё более глубокое устранение жёсткости воды. Такой метод применяют для умягчения воды, используемой в паровых котлах низкого давления (до 1,5 МПа).

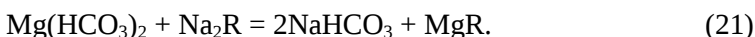
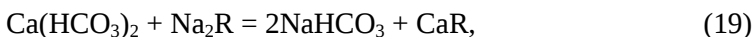
Методы ионного обмена применяются для умягчения воды или для полного её обессоливания. При этом используются иониты, то есть твердые неорганические или органические материалы, способные к ионному обмену с окружающей жидкой средой.

В качестве ионитов в настоящее время широко используются ионообменные смолы, вырабатываемые из синтетических полимеров.

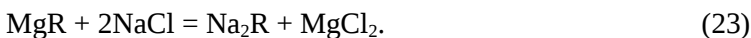
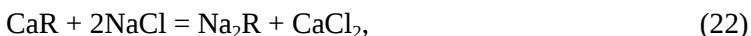
У катионитов функциональными группами атомов являются: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$. Ион водорода из этих групп может обмениваться на катионы из раствора. У анионитов функциональные группы включают аминогруппы: $=\text{NH}$ (вторичные) или $\equiv \text{N}$ (третичные); пиридиновые основания или четвертичные аммонийные группы $-\text{NR}_3$.

Для умягчения воды используют Na–катиониты, для обессоливания – H–катиониты.

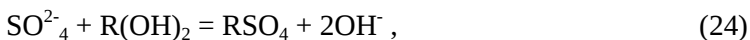
Реакции, обеспечивающие умягчение воды при использовании Na–катионита можно представить, обозначив R – нерастворимый многозарядный (в данном случае двухзарядный) анион катионита, в виде:



Для регенерации, то есть восстановления работоспособности отработанного Na–катионита через него пропускают 5–10%-ный раствор NaCl, что приводит к образованию хорошо растворимых хлоридов CaCl_2 и MgCl_2 и удалению их из катионита:



Аналогично осуществляется работа анионитов, обеспечивающих удаление из воды ионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и других, которые обмениваются на ионы OH^- , содержащиеся в анионите:



Используются и другие методы умягчения воды, например, ультразвуковые, электрохимические, магнитные и др.

При получении воды питьевого качества производится её очистка.

Перспективными являются безреагентные системы очистки воды, основанные на применении мембранных и электросорбционных технологий. Одним из завершающих этапов очистки является обеззараживание, то есть уничтожение находящихся в воде болезнетворных микроорганизмов. В последнее время часто для обеззараживания используют бактерицидные лампы.

§ 14. Алюминий и его соединения

Природные соединения алюминия. Алюминий – наиболее распространённый в земной коре металл. Содержание алюминия составляет в ней 8,8 %. *Оксид алюминия* Al_2O_3 встречается в природе в виде минерала *корунда*. Окрашенные примесями кристаллы корунда представляют собой драгоценные камни: рубин (примесь оксида хрома) и сапфир (примесь оксидов титана и железа).

Алюминий входит в состав более чем 250 минералов, в основном алюмосиликатов, из которых главным образом состоит земная кора. Алюмосиликаты можно представить общей формулой $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$.

Продуктами их разрушения являются глинистые породы, широко используемые в качестве сырья при изготовлении строительных материалов.

Алюмосиликатные породы *нефелины* имеют состав, выражаемый формулами $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Большие их залежи в России находятся на Кольском полуострове и в Красноярском крае. По объёму производства *металлический алюминий* занимает среди металлов второе место, уступая лишь железу. В качестве сырья в технологии металлического алюминия используются *бокситы* и *нефелины*. Бокситы содержат от 30 до 50 % оксида алюминия Al_2O_3 в гидратированной форме $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (минералы диаспор или бемит) или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (минерал гиббсит).

Получают металлический алюминий электролизом раствора оксида Al_2O_3 в расплавленном криолите $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Такой расплав используется для снижения температуры при электролизе до 950°C . При этой температуре подвижность расплава достаточно высока, что обеспечивает выделение газов, образующихся при электролизе. Расплавленный алюминий скапливается на дне ванны (электролизера).

При электролизе осуществляются следующие процессы:



Катодом служит корпус электролизера, выложенный графитовыми плитами, аноды являются угольными и окисляются выделяющимся кислородом.

Плотность металлического алюминия составляет $2,7 \text{ г/см}^3$, температура его плавления 660°С . Алюминий обладает высокой пластичностью и электропроводностью. Чистый алюминий имеет невысокую прочность – $75\text{--}100 \text{ МПа}$, но сплавы алюминия обладают высокой прочностью при малой плотности и используются в качестве конструкционных материалов, применяемых в строительстве, особенно в районах с повышенной сейсмической активностью.

На поверхности алюминия на воздухе образуется тонкая плотная плёнка оксида, защищающая металл от коррозии. Однако прочность и устойчивость этой плёнки значительно понижается при контакте алюминия с ртутью, натрием, медью, магнием.

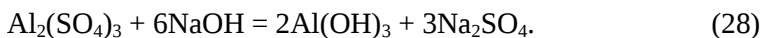
Многие сплавы алюминия не требуют специальной защиты от коррозии кроме покраски. Алюминий подвергается коррозии не только в кислотных, но и в щелочных средах, поэтому при контакте с цементным камнем, в составе которого имеется гидроксид кальция Ca(OH)_2 , требуются специальные меры защиты его от коррозии.

Алюминий имеет большое отрицательное значение стандартного электродного потенциала ($-1,66 \text{ В}$), поэтому алюминиевые краски обеспечивают защиту железа, замедляя его коррозию. С этой целью производится покраска ими стальных столбов, опор, ферм.

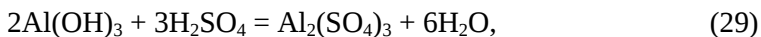
Металлический алюминий обладает высокой восстановительной способностью, впервые установленной Н.Н. Бекетовым в 1859 г. Это свойство используется при получении таких металлов, как Cr , Mn , V из их оксидов (алюминотермия).

Оксид алюминия Al_2O_3 имеет температуру плавления 2050°C , в воде он не растворим. Он имеет несколько кристаллических модификаций: α , β , γ ; α -форма Al_2O_3 – корунд отличается большой твердостью. Благодаря высокой тугоплавкости и твердости α - Al_2O_3 используется как огнеупорный и абразивный материал. В технике оксид алюминия часто называют глинозёмом.

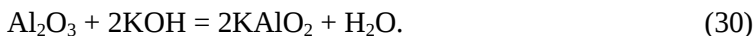
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ получают из растворов солей алюминия при действии на них щелочей:



Гидроксид алюминия нерастворим в воде и является амфотерным соединением, способным взаимодействовать как с кислотами, образуя соли алюминия:



так и с сильными щелочами, образуя *алюминаты*. При взаимодействии гидроксида алюминия с водными растворами щелочей или при растворении в них металлического алюминия образуется гидроксиалюминаты, например $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Если же оксид алюминия сплавляется со щелочными оксидами или гидроксидами, образуются соли метаалюминиевой кислоты HAlO_2 – *метаалюминаты*:



Соли алюминия и алюминаты в водных растворах подвергаются гидролизу.

Из солей алюминия сульфат представляет кристаллогидрат состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Он используется при очистке воды в

качестве коагулянта. Из числа алюминатов наибольшей интерес представляют трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, входящий в состав портландцемента, и однокальциевый алюминат $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющий основу глиноземистого цемента (Глава V).

В строительстве получили распространение алюминиевые сплавы. Сплавы алюминия делятся на упрочняемые термической обработкой и неупрочняемые. К группе неупрочняемых относятся технический алюминий и двухкомпонентные сплавы на основе: алюминий – марганец и алюминий – магний (магналии).

К упрочняемым относятся многокомпонентные сплавы на основе: алюминий – магний – кремний, алюминий – медь – магний, алюминий – цинк – магний. Таким образом, основными добавками являются марганец, магний, медь, кремний, цинк. Марганец немного повышает механические свойства чистого алюминия, в сложных сплавах улучшает антикоррозионные свойства. Магний увеличивает прочность алюминия, уменьшает массу сплава. Однако при большом содержании добавки снижается величина модуля упругости. Кроме того, такие сплавы трудно поддаются горячему деформированию. Медь – основная легирующая добавка наиболее старой и известной группы сплавов – дюралюминов. Добавка меди значительно повышает прочность алюминия, но снижает пластичность и ухудшает антикоррозионные свойства. Наилучший эффект упрочнения медь даёт вместе с магнием. Кремний придает алюминию жидкотекучесть, лёгкоплавкость, но ухудшает пластичность. Цинк сильно упрочняет алюминий, особенно совместно с магнием. Однако при некоторых композициях сплавы с цинком склонны к коррозии под напряжением. Кроме основных компонентов в сплавы алю-

миния добавляются в небольшом количестве хром, ванадий, титан, цирконий и др. Железо является нежелательной примесью, но из-за трудности очистки от него алюминия неизбежной.

Для алюминия не характерно разрушение от химической коррозии, которая происходит при непосредственном взаимодействии металла с жидкими или газообразными средами, не являющимися электролитами. Алюминий почти не реагирует на действие уксусной кислоты, слабых органических кислот (лимонной, яблочной, молочной, муравьиной), используемых в пищевой промышленности. При воздействии этих кислот на поверхности металла образуется защитная плёнка Al_2O_3 , которая предохраняет его от разрушения. Почти не действуют на алюминий сернистые соединения, бензин, масла, жиры, парафин, эфиры, кетоны.

По сравнению с другими строительными материалами алюминий в сложных климатических условиях эксплуатации строительных конструкций имеет много преимуществ.

При низких температурах у упрочнённого алюминия его свойства как конструкционного материала остаются неизменными, а некоторые механические характеристики даже повышаются. Алюминий не разрушается под воздействием влаги воздуха. Лёгкие алюминиевые конструкции, изготовленные в виде плоскостных или стержневых одностыпных элементов, уложенных в контейнер, значительно дешевле транспортировать.

Для алюминиевых конструкций и сооружений характерно многообразие конструктивных и архитектурных форм. Оригинальный рельеф поверхности покрытий, стен, объёмно-пространственный характер отдельных деталей и сооружений –

всё это обеспечивается благодаря хорошей способности алюминия к формообразованию. Большинство алюминиевых конструкций не похожи на стальные металлические конструкции, и привычные элементы: балка, стойка, ферма – не единственные образующие их. Наиболее экономичными являются листовые плоскостные, иногда объёмные детали и прессованные стержни, вместе составляющие пространственные системы.

§ 15. Железо, хром и их соединения

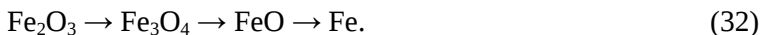
Железо является четвёртым (после O, Si, Al) по распространённости элементом в земной коре, его содержание в ней составляет 5,1 % мас. Уже начиная с VIII–VI в. до н.э., железо широко используется человеком. Его производство во много раз превосходит производство всех остальных металлов вместе взятых.

Основными железными рудами, являются *магнитный железняк* Fe_3O_4 (магнетит), *красный железняк* Fe_2O_3 (гематит), *бурый железняк* $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ (лимонит), *шпатовый железняк* $FeCO_3$ (сидерит).

Получают железо восстановлением оксидов из руды коксом. Сгорание кокса в доменном процессе можно представить реакциями:



Восстановление оксида железа при действии CO происходит ступенчато



Суммарное уравнение можно представить в виде



При выплавке железа образуются *шлаки*, представляющие собой стекловидную массу, содержащую CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ и другие оксиды. Шлаки применяют при получении шлакопортландцемента, бетона, при производстве ситаллов. Железо имеет температуру плавления 1535 °С. Чистое железо представляет собой пластичный металл, хорошо поддающийся ковке, прокатке и другим видам механической обработки. Механические свойства железа зависят от наличия в нём добавок других элементов. В зависимости от их содержания образуются сплавы железа. Наибольшее применение находят различные виды *сталей* и *чугунов*.

Сплав железа, в котором содержится более 2 % углерода, называется *чугуном*. В чугуне кроме углерода могут также находиться примеси кремния, марганца, серы, фосфора и других элементов. В зависимости от условий получения чугун может содержать углерод либо в виде *цементита* Fe₃C (карбида железа), либо в виде графита, либо их смеси. Форма частиц графита также может быть различной. В зависимости от этого выделяют различные виды чугуна. В *белом чугуне* весь графит находится в виде цементита. Такой чугун отличается высокой твёрдостью и хрупкостью. В *сером чугуне* углерод находится преимущественно в виде пластинок графита. Этот чугун имеет хорошие литей-

ные свойства и широко применяется для отливки крупных деталей, станин механизмов, станков и т.д. Если частицы графита под влиянием вводимых в чугун добавок, например, магния, имеют сферическую форму, это приводит к улучшению механических свойств, получению *высокопрочного чугуна*, из которого изготавливают детали прокатных станов, насосы, вентили, коленчатые валы и т.д. Когда углерод в чугуне выделяется в форме хлопьев, что обеспечивается при длительном нагревании белого чугуна, получают *ковкий чугун*, из которого изготавливают детали, работающие при ударных и вибрационных нагрузках. В качестве опор для строительных стальных конструкций применяют отливки из серого чугуна.

Стали представляют собой сплавы железа, содержащие менее 2 % углерода. В зависимости от состава они делятся на углеродистые и легированные.

Углеродистые стали, имеющие очень широкое применение, содержат до 2 % углерода, кроме того примеси других элементов (марганца, кремния, фосфора, серы и др.). Свойства такой стали зависят от содержания в ней углерода и от её термической обработки.

Легированные стали содержат специально вводимые добавки легирующих элементов, в качестве которых наиболее часто используют хром, никель, марганец, кремний, ванадий, молибден. По своему назначению стали делятся на конструкционные и стали с особыми свойствами.

Конструкционные стали используют для изготовления деталей сооружений и конструкций. Такие стали имеют высокую прочность и пластичность, легко поддаются обработке резанием

и давлением, хорошо свариваются. Для этих целей используются как углеродистые, так и легированные стали, содержащие в качестве добавок хром (до 1 %), марганец (1–1,5 %), никель (1–4 %).

Конструкционные стали разделяются на машиностроительные и строительные. Последние представляют собой стали для металлических конструкций и арматур. Сталь для металлических конструкций характеризуется малым количеством углерода (менее 0,22 %) и низким содержанием легирующих добавок (менее 5 % по массе). Такое сочетание элементов обеспечивает хорошую свариваемость и пластичность материала.

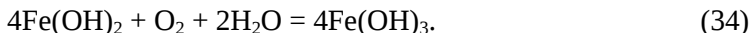
Стали для металлических конструкций должны обладать повышенным сопротивлением атмосферной коррозии. Наиболее распространённый способ повышения стойкости – легирование их 0,2–0,4 % меди. Сталь арматурная используется для армирования железобетонных армоцементных конструкций. Для дисперсного армирования бетонных конструкций применяют стальную фибру из углеродистой или нержавеющей стали.

В компактном виде химически чистое железо устойчиво против коррозии. Однако техническое железо, в котором содержится различные примеси, легко разрушается с поверхности под действием влажного воздуха, кислорода, углекислого газа и т.д. Примерный состав образующейся ржавчины можно выразить формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Её рыхлый и пористый слой не защищает железо от дальнейшей коррозии.

Скорость коррозии железа в растворах сильно зависит от их кислотности, значения pH. В кислотных средах коррозия развивается быстрее, в щелочных – замедляется. Железо переходит в

раствор обычно в виде ионов Fe^{2+} , которые затем могут окисляться до Fe^{3+} .

Оксиды железа – твёрдые вещества, практически нерастворимые в воде. *Гидроксид* $\text{Fe}(\text{OH})_2$ под действием воздуха переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



По свойствам Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ амфотерны, при взаимодействии с другими оксидами образуют *ферриты*, имеющие состав $\text{RO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где R – один из металлов, таких как Ni, Co, Zn, Cu, Cd и др. Ферриты кальция и алюминия входят в состав портланд-цементного клинкера.

Сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ используют при очистке воды в качестве коагулянта.

Железо образует устойчивые комплексные соединения, примером которых являются цианидные комплексы. Очень устойчивы комплексы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и соответствующие соли – гексациано – (II) феррат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – железистосинеродистый калий и гексациано – (III) феррат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – железосинеродистый калий.

Содержание *хрома* в земной коре составляет 0,02 % мас. Важнейшим природным материалом, содержащим хром, является *хромистый железняк* $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. При восстановлении его углём в электропечах при высокой температуре образуется сплав железа и хрома – *феррохром*, который используется в качестве добавки при получении хромированной стали. Чистый хром получают методом алюмотермии из оксида хрома (III) Cr_2O_3 :



Хром представляет собой блестящий серебристо-белый материал, имеющий плотность 7,19 г/см³, температуру плавления 1900 °С и являющийся самым твёрдым из металлов. На его поверхности при обычных условиях образуется тонкая прочная плёнка оксида, предохраняющая от дальнейшего окисления, поэтому при комнатной температуре хром стоек к действию воздуха и воды. При нагревании он вступает во взаимодействие с кислородом, галогенами, серой, углеродом, кремнием и другими веществами. При действии разбавленных серной и соляной кислот хром растворяется с выделением водорода. В холодной концентрированной азотной кислоте хром не растворяется вследствие образования на поверхности плотной оксидной плёнки.

Металлический хром используется в качестве легирующей добавки при получении *нержавеющих, жаропрочных, кислотоупорных сталей*. Широко применяется он и для нанесения защитных покрытий, обеспечивающих увеличение стойкости к коррозии и повышение твёрдости поверхности металлических изделий.

В соединении с кислородом хром имеет степень окисления +2, +3, +6, из которых наиболее устойчива степень окисления +3. Оксид хрома Cr_2O_3 является тугоплавким веществом зелёного цвета. Он применяется для приготовления масляной и клеевой краски (хромовая зелень или зелёный крон), для окрашивания стекла.

Оксид хрома Cr_2O_3 , хромовые кислоты и их соли оказывают вредное действие на организм человека, вызывая поражения

слизистой оболочки, кожи, дыхательных путей, глаз, поэтому при их использовании необходимо соблюдать соответствующие правила техники безопасности.

§ 16. Углерод и его соединения

В земной коре содержится сравнительно небольшое количество углерода – около 0,1 % мас. Основная его часть (99 %) находится в составе минералов, главным образом карбонатов кальция и магния. Углерод входит в состав каменного и бурого угля, сланцев, торфа, нефти, природного газа, образует соединения, составляющие основу живых организмов. В земной атмосфере содержится около 0,03 % CO_2 , общая масса составляет около 600 млн.т.

Углерод занимает особое место среди других элементов по многочисленности и разнообразию образуемых им соединений, их известно более трех миллионов, в то время как остальные химические элементы вместе взятые образуют значительно меньшее количество соединений. Для углерода характерна аллотропия (от гр. *allos* – другой, иной, *tropos* – поворот, свойство) – существование химического элемента в виде нескольких простых веществ, называемых *аллотропными формами* или *модификациями*. Природными аллотропными формами углерода являются алмаз и графит.

Алмаз представляет собой твёрдые прозрачные кристаллы, имеющие плотность $3,51 \text{ г/см}^3$. Атомы углерода в них соединены ковалентными неполярными правильно ориентированными в пространстве связями. Каждый атом углерода связан с четырьмя

соседними, расположенными в вершинах тетраэдра. Расстояние между атомами углерода составляет 0,154 нм. Высокая прочность ковалентных связей обуславливает большую твёрдость алмаза, которая выше, чем у других природных материалов. Благодаря этому алмаз используется в технике при бурении горных пород, шлифовании твёрдых материалов, резании стекла.

Искусственные алмазы получают из графита при давлении около 10^{10} Па и температуре 1800°C в присутствии катализаторов.

Графит является наиболее распространенной аллотропной формой углерода. Он имеет сложную кристаллическую решётку (рис. 14). Атомы углерода образуют три ковалентные σ -связи с соседними атомами. В результате этого формируются атомные слои, состоящие из правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода, расстояние между ними составляет 0,1415 нм. Расстояние между слоями атомов значительно больше – 0,335 нм. Слои атомов слабо связаны между собой, в основном силами Ван-дер-Ваальса, частично связь имеет металлический характер. Слои атомов сравнительно легко отделяются друг от друга, поэтому прочность графита невелика. На бумаге кусок графита оставляет след в виде мелких кристалликов, поэтому графит используют для изготовления карандашей.

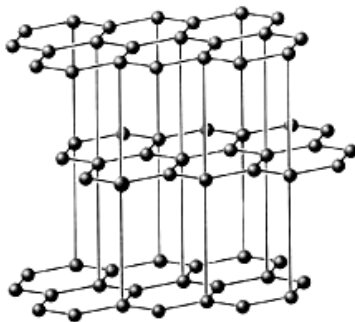


Рис. 14. Кристаллическая решётка графита

Графит отличается высокой огнеупорностью. На воздухе он не загорается даже при сильном нагревании, хотя и легко сгорает в чистом кислороде, образуя CO_2 . Графит имеет высокую теплопроводность, легко выдерживает резкую смену температур, электропроводен.

Используется графит для изготовления тиглей для плавки металлов, электродов, в качестве замедлителей нейтронов в ядерных реакторах, в составе смазки в смеси маслом.

Высокодисперсный углерод (уголь) образуется при нагревании древесины или других материалов, содержащих углерод, без доступа воздуха. Так получают сажу, древесный уголь, который состоит из неправильных кристалликов графита, расположенных беспорядочно.

Сажу используют для приготовления чёрной краски, туши, в резиновой промышленности. Древесный и костяной уголь яв-

ляются хорошими адсорбентами и применяются для поглощения газов, паров, растворимых веществ.

В отличие от алмаза, который представляет собой пространственный (трехмерный) полимер углерода, и графита, являющегося двухмерным (плоскостным) его полимером, получены и *линейные* цепные полимеры. Это α -карбин, имеющий структуру $\dots - C \equiv C - C \equiv C - \dots$ и обладающий полупроводниковыми свойствами, и *поликумулен*, или β -карбин, имеющий структуру $\dots = C = C = C = C = \dots$.

К основным видам топлива, которые служат источником энергии, относятся ископаемый уголь, торф, нефть, природный газ.

Ископаемый уголь возник из остатков растений, существовавших много миллионов лет назад. Он состоит в основном из углерода, содержание которого тем больше, чем старше уголь. Различают три основных вида ископаемых углей: антрацит с содержанием углерода около 95 %; каменный уголь, содержащий 75–90 % углерода, и бурый уголь – 60–75 % углерода.

Уголь используется как непосредственно для сжигания, так и для получения кокса, газообразного топлива, смолы и т.д.

Нефть является смесью углеводородов. Она используется для получения керосина, бензина, мазута, моторного топлива, смазочных масел. Наряду с этим нефть является важнейшим сырьём для производства моющих средств, синтетических спиртов, растворителей, пластических масс и т.д.

Природный газ является дешёвым и удобным топливом и ценным химическим сырьём. Он состоит из метана и других

предельных углеводородов. При переработке природного газа получают многие важные для строительства органические соединения.

Известно несколько соединений, образуемых углеродом и кислородом. Среди них наиболее распространенными являются *монооксид* (окись углерода) CO и *диоксид* (двуокись углерода) CO₂.

Монооксид углерода CO – бесцветный газ, не имеющий запаха, малорастворимый в воде. Он очень ядовит, так как, соединяясь с ним, гемоглобин крови утрачивает способность передавать кислород тканям. Поэтому CO называют угарным газом, предельно допустимая концентрация его в воздухе составляет 0,02 мг/л.

Образуется CO при горении угля или соединений, содержащих углерод, при недостатке кислорода или при очень высоких температурах, когда CO₂ неустойчив:



В промышленности при пропускании воздуха через слой раскалённого угля получают *генераторный газ* – смесь CO с азотом:



Если через нагретый уголь пропускать пары воды, образуется *водяной газ*, представляющий собой смесь CO и H₂:



CO обладает восстановительными свойствами, что используется в металлургических процессах при получении металлов из оксидов:



CO является несолеобразующим оксидом, с кислотами он не реагирует. В реакцию со щелочами CO вступает при 150–200 °С, при этом получают *формиаты* – соли муравьиной кислоты:



CO образует соединения со многими металлами, называемые *карбонилами* и имеющими общую формулу $\text{Me}_m(\text{CO})_n$. Их примерами являются карбонилы железа, никеля. Карбонилы применяют для получения металлов высокой чистоты, образующихся в результате термического разложения. Используют карбонилы в качестве катализаторов химических реакций, многие из них ядовиты.

Диоксид углерода CO_2 при обычных условиях представляет собой газ, не имеющий цвета и запаха, почти в 1,5 раза тяжелее воздуха. При давлении около 0,6 МПа и комнатной температуре CO_2 переходит в жидкость. При быстром испарении CO_2 вследствие поглощения теплоты превращается в твёрдое снегообразное вещество – *сухой лёд*. При температуре более –78,5 °С диоксид углерода без плавления переходит в газ – сублимируется. Твёрдый диоксид углерода используют для охлаждения скоропортящихся продуктов.

Диоксид углерода не ядовит, но большая его концентрация в воздухе вызывает удушье из-за недостатка кислорода.

В молекуле CO_2 расстояние $\text{C} - \text{O}$ составляет 0,116 нм, молекула линейна и неполярна.

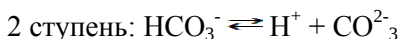
Диоксид углерода является ангидридом угольной кислоты H_2CO_3 .

При взаимодействии CO_2 с водой образуется *угольная кислота*:



В этой реакции равновесие сильно смещено влево, поэтому в растворе образуется только небольшое количество кислоты. Угольная кислота существует лишь в водном растворе. При нагревании равновесие указанной реакции смещается влево, CO_2 улетучивается.

Угольная кислота является слабой. Её диссоциация проходит по двум степеням:



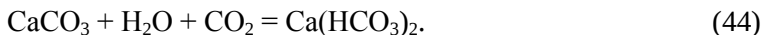
Соответствующие константы диссоциации при 25 °С равны: $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$. Это так называемые кажущиеся константы диссоциации, так как они рассчитаны по общему количеству растворённого CO_2 , а не по концентрации H_2CO_3 , точное значение которой не известно. Истинная константа диссоциации, по-видимому, составляет $K_1 = 1,32 \cdot 10^{-4}$.

Угольная кислота образует средние соли, называемые *карбонатами*, и кислые соли – *гидрокарбонаты*. Карбонаты прак-

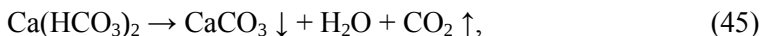
тически нерастворимы в воде, исключение составляют карбонаты щелочных металлов, аммония и таллия.

Из числа карбонатов наибольший практический интерес представляют следующие. *Карбонат натрия* Na_2CO_3 (*сода*) используется в больших количествах при производстве стекла. *Карбонат калия* K_2CO_3 (*поташ*) применяется при приготовлении тугоплавкого стекла, мыла. Карбонаты кальция CaCO_3 и магния MgCO_3 применяют при получении вяжущих веществ. Гидрокарбонат меди (II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ представляет собой природный минерал малахит, применяемый в качестве поделочного материала. В последнее время он в основном используется для изготовления ювелирных изделий.

Гидрокарбонаты растворимы в воде. Они образуются при избытке угольной кислоты:



При кипячении, как отмечено ранее, гидрокарбонаты превращаются в карбонаты:



на этом основано умягчение воды.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , называемый пищевой содой, достаточно широко применяется в пищевой промышленности, быту, медицине, в огнетушителях.

§ 17. Кремний и его соединения

Кремний в свободном виде в природе не встречается, он входит в состав силикатов и алюмосиликатов, из которых на 97 % состоит земная кора.

Кремний – второй по распространённости элемент в земной коре после кислорода, его содержание в ней составляет 27,6 % мас. Технически чистый кремний получают восстановлением оксида SiO_2 углеродом или металлами. Восстановление SiO_2 коксом осуществляется в электрических печах:



Полученный таким способом кремний содержит 2–5 % примесей.

Кремний высокой чистоты, необходимый для изготовления полупроводниковых приборов, получают восстановлением соединений SiCl_4 и SiHCl_3 :



или термическим разложением *силана* SiH_4 или иодида кремния SiI_4 :



Кристаллический кремний представляет собой тёмно-серое, почти чёрное вещество, имеющее металлический блеск. Его плотность равна $2,33 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1420°C . Он обладает большой твёрдостью – царапает стекло. Кристаллический кремний химически малоактивен, на него не действуют кислоты, кроме смеси фтористоводородной и азотной кислот. Со

щелочами кремний легко взаимодействует, образуя соли кремниевой кислоты H_2SiO_3 и водород:



При нагревании он взаимодействует с галогенами, серой, кислородом.

Кремний используется в металлургии для удаления кислорода из расплавленных металлов. Он входит в состав многих сплавов на основе железа, меди, алюминия.

Кремний высокой чистоты применяется в электронной технике для изготовления полупроводниковых приборов.

Из соединений кремния с кислородом наиболее устойчив диоксид кремния SiO_2 , называемый также *кремнезёмом*. *Моноксид кремния* SiO может быть получен при высоких температурах:



При обычных условиях он термодинамически неустойчив.

Структура кремнезёма составлена кремнекислородными тетраэдрическими группами $[\text{SiO}_4]^{4-}$. В центре тетраэдра расположен атом кремния, а в его вершинах атомы кислорода (рис. 15), соединённые с кремнием ковалентной связью, длина которой составляет 0,162 нм, а энергия около 374 кДж/моль.

Тетраэдрические группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ могут соединяться друг с другом через общие атомы кислорода ... – Si – O – Si – ... Эти атомы называют мостиковыми. Связь осуществляется только через вершины тетраэдров, а не через рёбра или грани. Каждый

тетраэдр может быть связан с другими одной, двумя, тремя ли даже четырьмя вершинами. В результате этого образуются группы из двух тетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, трёх $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, четырех $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ и т.д. (рис. 16). Наряду с указанными группами конечных размеров, кремнекислородные тетраэдры, соединяясь вершинами, могут образовывать цепи, плоскости или объёмные каркасы, большой протяжённости. Это определяет структуру соединений кремния.

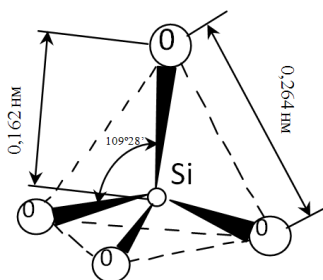


Рис. 15. Средние параметры кремнекислородного тетраэдра в кремнезёме

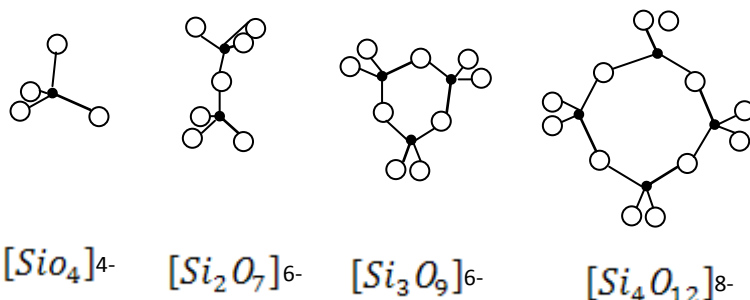
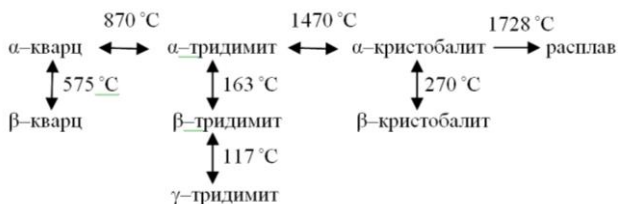


Рис. 16. Некоторые виды кремнекислородных радикалов конечных размеров (белые кружки – атомы кислорода, чёрные – атомы кремния).

Кремнезём SiO_2 может находиться в различных модификациях, то есть образовывать различные кристаллические решётки. При атмосферном давлении SiO_2 имеет три главные модификации: *кварц*, *тридимит*, *кристобалит*, каждая из которых имеет разновидности: α - и β -кварц; α -, β - и γ -тридимит; α - и β -кристобалит. В зависимости от температуры между ними происходят превращения, которые можно представить в виде схемы:



Превращение одной модификации в другую (α -кварц $\leftrightarrow$ α -тридимит $\leftrightarrow$ α -кристобалит) сопровождаются значительной перестройкой структуры, они протекают медленно. Напротив,

превращения разновидностей главных форм, то есть β -кварц $\leftrightarrow$ α -кварц; γ -тридимит $\leftrightarrow$ β -тридимит $\leftrightarrow$ α -тридимит; β -кристобалит $\leftrightarrow$ α -кристобалит связаны с незначительными структурными изменениями и происходят быстро.

Свойства кристаллических модификаций SiO_2 приведены в табл. 5.

Таблица 5

Некоторые свойства кристаллических модификаций
кремнезёма

Модификация	Кристаллическая система	Плотность при комнатной температуре, г/см ³	Область устойчивости, °С
β -кварц	Тригональная	2,65	Ниже 573
α -кварц	Гексагональная	2,52	573–870
γ -тридимит	Ромбическая	2,27–2,35	Ниже 117
β -тридимит	Гексагональная	2,29	117–163
α -тридимит	Гексагональная	2,27	870–1140
β -кристобалит	Тетрагональная	2,34	Ниже 270
α -кристобалит	Кубическая	2,22	1470–1728

Полиморфные превращения главных модификаций SiO_2 сопровождаются большими изменениями объёма, что может приводить к возникновению внутренних напряжений и растрескиванию изделий при их изготовлении или эксплуатации. Так, в результате превращения α -кварц $\leftrightarrow$ α -кристобалит изменение объёма составляет 15,7 %, α -кварц $\leftrightarrow$ α -тридимит – 16,1 %.

При охлаждении расплава SiO_2 получают аморфную форму – кварцевое стекло.

При высоких давлениях и температурах получены кристаллические формы SiO_2 , метастабильные при обычных условиях: китит, коэсит, стишовит, волокнистый кремнезём.

Волокнистый кремнезём синтезирован при нагревании до 1200–1400 °С смеси дисперсных SiO_2 и кремния. Он образуется при разложении промежуточной фазы – монооксида кремния



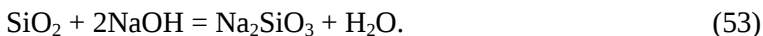
в виде прочных волокон длиной 5–9 мм и толщиной 2–25 мкм. Его плотность 1,96–1,98 г/см³, он неустойчив, поглощая воду, превращается в аморфный кремнезём.

По химическим свойствам *диоксид кремния* SiO_2 является весьма устойчивым соединением, не растворим в воде при комнатной температуре. На него действует лишь фтористоводородная кислота:

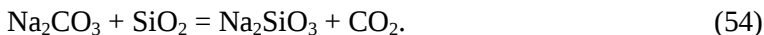


Этот приём используют при травлении силикатного стекла.

При комнатной температуре SiO_2 медленно реагирует со щелочами, при нагревании процесс ускоряется:



При сплавлении SiO_2 с основными оксидами, щелочами, карбонатами образуются соли кремниевой кислоты – силикаты:



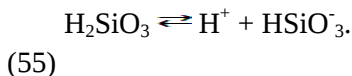
Химическая активность SiO_2 выше, если он находится в аморфном состоянии. Так, выделяющийся при взаимодействии цемента с водой гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступает в реакцию с аморфным кремнезёмом, образуя силикат кальция. Это обуславливает применение аморфного кремнезёма в качестве активной гидравлической добавки в цементах.

Электроотрицательность кремния достаточно высока – 1,8. У элементов I–III групп она меньше, поэтому при взаимодействии с соответствующими оксидами металлов диоксид кремния проявляет кислотные свойства.

Известно несколько кремниевых кислот: ортокремниевая H_4SiO_4 , метакремниевая H_2SiO_3 , пирокремниевая $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, дикремниевые H_2SiO_5 и $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$.

Кремниевые кислоты достаточно легко вступают в реакцию поликонденсации. Скорость поликонденсации зависит от ряда факторов, таких как концентрации кислот в растворе, температуры, pH среды и других. Состав поликремниевых кислот можно выразить общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Кремниевые кислоты являются слабыми, слабее угольной. Константа диссоциации метакремниевой кислоты H_2SiO_3 по первой ступени равна $K_1 = 2 \cdot 10^{-10}$:



При диссоциации по второй ступени:



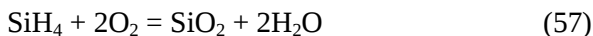
константа составляет $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$.

В воде поликремниевые кислоты практически нерастворимы, они образуют коллоидные растворы (золи), при коагуляции их возникают гели, состав которых можно представить формулой $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При их высушивании получают пористые материалы – силикагели, имеющие развитую внутреннюю поверхность и применяемые в качестве адсорбентов.

Соли кремниевых кислот – силикаты, как правило, нерастворимы в воде, исключение составляют силикаты натрия и калия.

Аналогично соединениям углерода с водородом (углеводородам) известны *соединения кремния с водородом*, называемые *силанами*.

Моносилан SiH_4 представляют собой бесцветный, самовоспламеняющийся на воздухе газ. При его сгорании образуется диоксид кремния и вода:



Известны и другие силаны: *дисилан* Si_2H_6 , *трисилан* Si_3H_8 . Силаны являются восстановителями. От углеводородов они отличаются значительно меньшей стойкостью, так как связи в цепи $-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-$ гораздо менее прочны, чем между атомами углерода.

Кремний легко вступает во взаимодействие с галогенами, образуя *галогениды*, соответствующие формулам $\text{Si}\Gamma_4$, где $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. При обычных условиях SiF_4 – газ, SiCl_4 и SiBr_4 – жидкости, SiI_4 – кристаллическое вещество.

Галогениды кремния легко гидролизуются:



Выделяющийся фтористый водород реагирует с SiF_4 , образуя кремнефтористоводородную кислоту H_2SiF_6 , являющуюся комплексным соединением:



Это сильная кислота, близкая по силе к серной. Её соли называются *фторосиликатами* или *кремнефторидами*. Фторосиликаты щелочных металлов (кроме лития) и бария малорастворимы в воде. Кремнефтористоводородная кислота и её соли ядовиты.

Хорошо растворимые в воде фторосиликаты называются *флюатами*. К их числу относятся фторосиликаты магния, алюминия, цинка, кальция, хрома. Их применяют в строительстве для защиты от разрушения строительного камня – известняка, мрамора. Обычно используют для этого фторосиликаты магния или алюминия. Такой способ защиты, называемый *флюатиро-*

ванием, обусловлен образованием труднорастворимых фторидов магния и кальция и геля кремниевой кислоты:



Образующийся на поверхности материала плотный прочный слой защищает его от разрушающего действия внешней среды.

§ 18. Природные силикаты и алюмосиликаты

Силикаты составляют основную часть объёма земной коры.

Диоксид кремния SiO_2 широко распространён в природе как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Из кристаллических форм SiO_2 часто встречаемой является кварц. Обычный песок, широко используемый при изготовлении стекла, бетона в качестве мелкого заполнителя, состоит из зёрен кварца, полевого шпата, слюды и других минералов.

Пригодность песка к производству строительного стекла, силикатных материалов определяется именно содержанием диоксида кремния SiO_2 .

Крупные природные кристаллы кварца прозрачны, их называют горным хрусталём. Они имеют форму шестигранных призм, увенчанных пирамидами, и могут достигать больших размеров. Его окрашенные разновидности имеют следующие названия: фиолетовая – аметист, чёрная – морион, дымчатая – раухтопаз.

Разновидностью кварца являются кремень, агат и яшма, они имеют мелкокристаллическое строение. Многие горные породы содержат в своём составе кварц.

В аморфном виде SiO_2 в природе встречается в осадочных породах – трепеле, олотомите, которые применяются в качестве сырья при изготовлении теплоизоляционных изделий и корректирующих добавок при производстве цемента.

Большинство силикатов имеют сложный состав, строение и содержат кроме кислорода и кремния другие элементы, такие как Al, Fe, Ti, Mg, Na, K и т.д. В состав силикатов может входить вода, образуя *гидросиликаты*.

Волластонит представляет собой *силикат кальция* (CaSiO_3). Цвет его белый с сероватым или красноватым оттенком, реже – красным. У природного волластонита кристаллы имеют форму иголок, а у синтетического – форму зёрен.

Теоретическое содержание CaO в минерале составляет 48,1 %, SiO – 51,7 %. Иногда в нём содержится FeO (до 9 %), в незначительных количествах встречаются примеси Na_2O , MgO и Al_2O_3 .

Различают три модификации моносиликата кальция: псевдоволластонит (высокотемпературная форма) $\alpha\text{-CaSiO}_3$ и (две низкотемпературные) параволластонит $\beta\text{-CaSiO}_3$ и форма $\alpha\text{-Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$.

Температура плавления чистого CaSiO_3 – 1540°C , однако, при наличии примесей она снижается. Синтезированный волластонит плавится при температуре примерно на 100°C ниже, чем природный β -волластонит.

Практический интерес к волластониту обуславливается его химическим составом и строением.

Диопсид ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) относится к числу важнейших порообразующих минералов, широко распространённых в природе и принадлежит к группе пироксенов, включая подгруппу пироксенов моноклинной сингонии – клинопироксинов. Они имеются в составе всех генетических групп эндогенных горных пород – магматических, метаморфических и контактово (гидротермально) – метасоматических.

По преобладающему составу различаются магнезиально – железистые, кальциевые, натриево – кальциевые, натриевые и литиевые клинопироксены.

Диопсиды железистой группы представляют собой породу зеленоватого цвета с суммарным содержанием Fe_2O_3 , TiO_2 и MnO от 4 до 8 %; Al_2O_3 – 1,5–4 %; R_2O – 0,3–0,4 %.

Химический состав безжелезистых диопсидов колеблется в следующих пределах, мас. %: SiO_2 – 51–77; CaO – 12–27; MgO – 7–15; Al_2O_3 – 0,2–9,25; R_2O – 0,1–0,18; п.п.п. – 1,2–2,1.

К технологическим достоинствам диопсида относятся высокие диэлектрические характеристики при хороших физико-механических свойствах, сравнительно невысокая температура плавления, небольшие значения коэффициента термического расширения, отсутствие полиморфных модификаций. Расплавы и стекла на основе диопсида отличаются активной кристаллизационной способностью.

Наиболее часты соединения силикатов с алюминием, который может выступать в виде катионов Al^{3+} , образуя *силикаты*

алюминия или замещать атом кремния в кремнекислородных тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$ – *алюмосиликаты*. Так как атом алюминия имеет 3 валентных электрона, а не 4, как атом кремния, то при замещении в составе тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ атома кремния на алюминий появляется избыточный отрицательный заряд, который компенсируется за счёт других катионов: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и т.д., входящих в состав алюмосиликатов.

Кремнекислородные тетраэдры, составляющие основу силикатов, могут объединяться вершинами, образуя пространственные (решётчатые) структуры, плоскости (слоистые структуры) или протяжённые цепи (волокнистые материалы).

Силикаты с решётчатой структурой состоят из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, объединённых в пространственный каркас, который может включать и тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Количество атомов кислорода при этом в два раза превышает общее число атомов кремния и алюминия.

К числу алюмосиликатов относятся полевые шпаты, составляющие 55 % объёма земной коры. Основными из них являются ортоклазы (прямораскалывающиеся) – KAlSi_3O_8 или $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, и плагиоклазы (косораскалывающиеся), образующие ряд от альбита – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, до анортита – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ или $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Полевые шпаты отличаются твёрдостью (6–6,5 единиц по шкале твёрдости), прочностью 120–170 МПа при сжатии, составляют основную часть гранита, который содержит также кварц (25–30 %) и слюду (5–10 %). Граниты обладают высокой механической прочностью – 120–250 МПа при сжатии, имеют

малую пористость (не более 1,5 %), обладают высокой морозостойкостью.

Цвет гранитов может быть различным в зависимости от окраски полевых шпатов: белый, серый, жёлтый, розовый, красный. Граниты и другие изверженные горные породы используют в качестве облицовочного материала, в том числе для защитной облицовки цоколей зданий, набережных, устоев мостов.

Дроблёный гранит различных фракций применяется в качестве крупного заполнителя – щебня в бетонах.

У минералов со слоистой структурой кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, включающие атомы и других элементов, соединены в слои. К числу таких силикатов относится тальк $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ или $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который входит в составы керамических масс, линолеумов, красок и выполняет различную функцию: плавней, наполнителей. Алумосиликаты могут быть представлены каолинитом $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и слюдами, например, слюдой мусковит $\text{H}_4\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ или $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Каолинит и слюды содержатся в глинах, используются в качестве корректирующих добавок в сырьевых смесях для изготовления строительных материалов.

К числу волокнистых материалов относится асбест $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ или $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$, представляющий собой природный силикат, состоящий из длинных цепей кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, благодаря такому строению асбест легко разделяется на волокна.

Волокна гибкие, отличаются высокой прочностью на разрыв (до 26–35 МПа), значительной огнестойкостью ($t_{\text{пл}}$ около

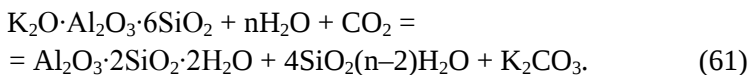
1500 °С), высокой сорбционной способностью, малой тепло- и электропроводностью, стойки к воздействию щелочей.

Теплопроводность распушенного асбеста составляет 0,05–0,075 Вт/(м·К) в зависимости от его средней плотности, колеблющейся от 35 до 250 кг/м³. Особо следует отметить уникальное свойство асбеста – радиационную безопасность.

В строительстве широко используется асбест хризотилевой группы 3MgO·2SiO₂·2H₂O, который безвреден в изделиях.

Асбест является сырьём для изготовления строительных материалов и изделий, выполняющих различные функции: огне-, теплозащиты, конструктивных элементов, декоративных облицовочных материалов. Широкое применение находят асбестоцементные изделия для устройства систем навесных вентилируемых фасадов, кровельных покрытий, стеновых конструкций, трубопроводов и т.д.

В результате химического и механического действия воды и воздуха на поверхности Земли горные породы постепенно разрушаются, выветриваются. Так, при действии воды, содержащей растворённый углекислый газ CO₂, на ортоклаз происходит его разложение с образованием каолинита:



Каолинит является одним из глинистых минералов, составляющих основу каолина.

Каолинит – минерал белого цвета, иногда имеющий буроватый или зеленоватый оттенок. Его плотность равна 2,6 г/см³,

твёрдость по шкале Мооса – 1. Наряду с каолинитом в состав глин могут входить и другие глинистые минералы, относящиеся к водным алюмосиликатам ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) (табл. 6).

Таблица 6

Состав глинистых минералов

Группа	Минерал	Химическая формула
Каолин	Накрит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Дикит	
	Каолинит	
	Метагаллуазит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Галлуазит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Монтмо- риллонит	Пирофиллит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Монтмориллонит	$(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Бейделлит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Нонтронит	$(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Сапонит	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Щелоче-	Гидрослюда	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

содержащие		
------------	--	--

Обычно глины содержат не один из этих минералов, а несколько, то есть они *полиминеральны*.

Глина является основным сырьем при получении строительных керамических материалов и изделий: кирпича, черепицы, керамических плиток, санитарно-технических изделий, керамического гранита и клинкерных изделий. Глина применяется в качестве сырья при получении цемента.

Химический состав в значительной мере определяет пригодность сырья для производства определённых видов керамических изделий. Примерное содержание оксидов в глинистых породах: SiO_2 – 45–80 %; Al_2O_3 – 10–35 %; CaO – 0,5–25 %; MgO – 0–4 %; Fe_2O_3 – до 15 %; TiO_2 не более 1,5 %; Na_2O и K_2O – до 6 %. Для глинистых пород более показателен вещественный состав, то есть содержание входящих в них оксидов.

Кремнезём (SiO_2) находится в связанном и свободном состоянии, в последнем случае – это примесь. Большое содержание SiO_2 свидетельствует о значительной запесоченности глинистых пород и приводит к снижению прочности при спекании черепка.

Глинозём (Al_2O_3) находится в глинах, в основном в связанном состоянии, обеспечивает глинам более высокую температуру обжига при значительном интервале спекания.

CaO и MgO обычно входят в состав карбонатов, в небольшом количестве присутствуют в составе глинистых минералов.

При высоких температурах СаО выполняет роль плавня, вступая в реакцию с кремнезёмом и глинозёмом, образуя эвтектические расплавы в виде алюмокальцийсиликатных стёкол.

Оксиды железа (Fe_2O_3 , FeO) входят в состав глин в качестве примеси и являются активными плавнями, способствующими уменьшению интервала спекания глинистых пород.

Щелочные оксиды (Na_2O , K_2O) содержатся в составе некоторых глинообразующих минералов, но чаще всего это примесь, образующая растворимые соли и входящая в состав полевых шпатов.

Химический состав связан с минеральным составом: повышенное содержание глинозёма характерно для каолинита ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$); резко пониженное количество Al_2O_3 и повышенное содержание SiO_2 характерно для монтмориллонита ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$), гидрослюда занимает промежуточное положение.

Химический состав является одним из критериев пригодности сырья для производства керамических изделий различного назначения. Компоненты породы, не входящие в состав глинообразующих минералов, являются примесями. К ним относятся кварц, железистые соединения, карбонаты, сульфаты, слюда и органические вещества.

§ 19. Техногенные силикатные материалы

В результате активной хозяйственной деятельности человека в природе накапливаются огромные отходы. В мире ежегодно извлекается около 100 млрд. т. различного минерального сырья, значительная часть которого после выделения полезных компонентов идет в отвал.

Источниками различных отходов являются тепловая энергетика и топливная промышленность (золы и шлаки); угледобыча и углеобогащение (пустые породы, угольный шлам, хвосты флотации); горно-добывающие отрасли (вскрышные и попутно добываемые породы); чёрная и цветная металлургия (доменные, ферросплавные, сталеплавильные шлаки, нефелиновые шламы); химическая промышленность (фосфорные шлаки, пиритные огарки, фосфогипс); промышленность строительных материалов (отходы от обогащения каолинов, переработки асбестовых, тальковых и других руд, бой кирпича, стекла и других изделий, отходы от пиления и обработки камня и керамических изделий); лесная и деревообрабатывающая промышленность и др. К отходам производства относят также остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, которые при производстве продукции утратили полностью или частично исходные потребительские свойства. Отходы производства часто называют техногенным сырьем, они составляют вторичные материальные ресурсы (табл. 7, 8).

По химическому составу отходы различных производств весьма разнообразны, они в основном представлены силикатами и алюмосиликатами элементов первой и второй групп периодической системы, что делает их весьма перспективными для производства строительных материалов. Однако непосредственное использование такого сырья весьма затруднено из-за нестабильности состава сырья.

Таблица 7

Усреднённый химический состав некоторых отходов

Массовая доля, %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃	п.п.п.
Зола ТЭЦ							
49,5	15,6	28,9	1,1	0,9	0,4	1,5	1,3
Зола ГРЭС							
15,3	5,7	13,6	36,9	5,6	0,5	0,4	22,9
Шлак доменный							
41,5	11,5	1,6	42,9	–	2,5	–	–
Шлак медеплавильный							
44,5	11,5	32,3	7,7	1,1	2,8	–	–
Шлак бокситовый							
17,4	7,6	22,1	35,7	1,2	1,9	0,3	11,8

Формовочная земля							
95,3	–	1,7	следы	–	–	–	2,4
Хвосты обогащения никелевого производства							
46,1	13,1	14,2	7,6	9,8	2,9	2,2	3,2

Для предварительного выбора возможных путей применения техногенного сырья можно использовать классификацию, предложенную П.И. Боженовым.

Таблица 8

Классификация побочных продуктов по П.И. Боженову

Отличительный признак продукта	Группа	Условия образования	Агрегатное состояние	Характеристики продукта
Класс А				
Сохранившие	I	Карьерные остатки	T	Порошки (< 0,5 мм), пески (< 5 мм), щебень (< 100 мм), крупные камни (>

природные свойства				100 мм)
	II	Остатки после извлечения полезных продуктов	Ж	Растворы, эмуль- сии, суспензии
			T	Порошки, пески, щебень, камни
Класс Б				
Изменённые в ходе переработки в результате глубоких физико- химических процессов	I	Обработка ниже температуры спекания	Ж	Растворы, эмуль- сии, суспензии (шламы), остатки после выщелачи- вания
			T	Порошки – остатки от сепа- рации, осаждён- ная пыль, остатки после выщелачи- вания, отмучива- ния или сепара- ции; дроблёные спеки и шлаки, щебень, камни
				Ж

	II	Полное или частичное расплавление после обработки		суспензии
			T	Продукты из- мельчения, осаж- дѐнная пыль; пес- ки и щебень – плотные, порис- тые, гранулиро- ванные; застыв- шие глыбы рас- плава и шлаков
	III	Осаждѐнные из растворов	Ж	Растворы, эмуль- сии, суспензии
			T	Порошки, пески, щебень
Класс В				
Образовав- шиеся в отвалах		Длительное хранение	Ж	Растворы, эмуль- сии, суспензии
			T	Порошки, пески, щебень, крупные камни

В табл. 8 обозначено: Т – твердые, Ж – жидкие.

Наибольший объём занимают продукты класса А, сохранившие природные свойства соответствующих горных пород. Их легче всего использовать при обеспечении необходимой чистоты и соответствующего зернового состава. Особый интерес представляют твёрдые, реже жидкие продукты I и II групп классов А и Б, не требующие предварительного измельчения (порошки, суспензии, шламы).

Продукты класса В, накопленные в отвалах, нестабильны по составу, поэтому могут быть использованы в ограниченном количестве.

Основные технические требования к отходам, предназначенным для изготовления керамических строительных материалов следующие: высокое содержание силикатов и алюмосиликатов; ограниченное содержание карбонатов и других соединений, разлагающихся при нагревании с выделением газов; низкое (менее 1 %) в пересчёте на SO_3 содержание серы; отсутствие хлоридов, фторидов и других соединений, выделяющих при нагревании токсичные газы; ограниченный (менее 1,5–2мм) размер грубодисперсных зёрен.

Использование отходов производства и различных побочных продуктов, особенно с учётом заметного истощения эксплуатируемых месторождений разведанного кондиционного сырья, имеет большое экономическое значение. При этом исключаются затраты на геолого-разведку, строительство карьеров, значительно уменьшаются затраты на топливо, так как многие отходы содержат горючие компоненты. Попутно решаются важные экологические проблемы.

Имеющийся опыт свидетельствует о том, что в настоящее время промышленность строительных материалов, в силу специфики производства и требуемых свойств готовой продукции, является практически единственной отраслью народного хозяйства, способной эффективно и в больших масштабах использовать отходы других производств.

Уже использованы миллионы тонн отходов горно-рудной промышленности, доменных, топливных и других шлаков, а также зол электростанций. На основе зол и шлаков ТЭС выпускают более 15 видов строительных материалов. При этом содержание золы в кирпиче доведено до 85 %, а за счёт наличия углерода в золе расход топлива сокращён в 1,5–4 раза. Разработана технология кирпича и аглопорита с использованием масс, состоящих на 70–100 % из отходов углеобогащения, что наполовину может заменить добываемые в карьерах глинистые породы и снизить себестоимость изделий на 20–25 %. Разработаны также технологии кирпича с использованием золы-уноса, бытовых отходов, красного шлама (отхода глинозёмного производства) и других техногенных продуктов.

Большой интерес представляют вскрышные породы при разработке угольных шахт и карьеров, в которых может встречаться каолин, вспучивающиеся глины и др. Известен опыт получения силанов при обжиге некоторых отходов угледобычи в среде азота.

Тем не менее достигнутые масштабы использования техногенного сырья пока явно недостаточны.

ГЛАВА IV. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СТЕКЛО. СИТАЛЛЫ. СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА

Силикаты составляют основу таких широко используемых в строительстве материалов как стекло, ситаллы, керамика.

§ 20. Стекло. Ситаллы

Стеклоделие известно людям с давних времён. Сведения об изготовлении стекла в Египте и Месопотамии относятся к 3000 – 4000 г. до н.э. В России первый стекольный завод был построен в 1635 г. вблизи г. Воскресенска. Основателем науки о стеклоделии в России является М.В. Ломоносов.

Стекло образуется при переохлаждении расплавов, имеющих высокую вязкость. Как и в жидкостях, в стеклах наблюдается лишь ближний порядок в расположении частиц, то есть лишь ближайшие соседние частицы расположены строго упорядоченно, а дальние – хаотично. Схематически распределение кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в структуре натрийсиликатного стекла представлено на рис. 17.

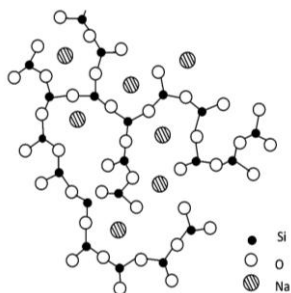


Рис. 17. Схема структуры натрийсиликатного стекла. Изображены только по 3 атома кислорода, входящих в состав кремнекислородных тетраэдров.

В отличие от кристаллических тел стекло не имеет определенной температуры плавления или затвердевания. При нагревании происходит его постепенное размягчение и переход в жидкое состояние, а при охлаждении расплав – постепенное затвердевание.

Наиболее распространённое строительное *силикатное стекло*, из которого изготавливают и большую часть стеклянной посуды (стаканы, бутылки и т.д.), получают сплавлением смеси кварцевого песка, соды и известняка или мела. Состав стекла можно приближённо представить формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Оно содержит следующее количество оксидов (% мас.): 71–73 SiO_2 ; 13–15 Na_2O ; 8–10,5 CaO ; 1–4 MgO ; 0,5–1 Al_2O_3 ; 0,1 Fe_2O_3 ; до 1 K_2O ; 0,3–0,7 SO_3 .

Свойства стекла изменяют, регулируя его состав. Если при изготовлении стекла вместо соды Na_2CO_3 используют поташ K_2CO_3 , то получают стекло, отличающееся тугоплавкостью и термостойкостью, оно применяется для изготовления химической посуды. Если в состав стекла вводят оксиды калия и свинца, то получают стекло, обладающее высокой светопреломляющей способностью и плотностью, такое стекло называют *хрусталём*. Окраску стекла создают введением небольших количеств оксидов некоторых металлов. Добавление оксида кобальта

позволяет получить синюю окраску стекла, оксида хрома – зелёную, оксида марганца – фиолетовую.

Непосредственно из расплавленного кварца также может быть получено стекло. Оно обладает высокой тугоплавкостью, малым коэффициентом термического расширения, то есть выдерживает резкую смену температур, такое стекло называют *кварцевым*. Оно хорошо пропускает как видимые, так и ультрафиолетовые лучи. Применяют его для изготовления лабораторной посуды, приборов, ртутно-кварцевых ламп и других изделий.

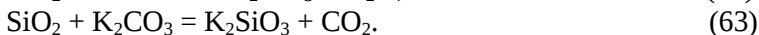
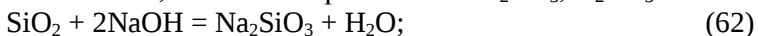
Обычное стекло практически нерастворимо в воде, однако при длительном её действии часть ионов натрия переходит в воду, происходит выщелачивание стекла. При действии плавиковой кислоты стекло разрушается.

Наряду с обычным строительным стеклом находит применение *стеклянное волокно* – нити из стекла диаметром от 2 до 10 мкм, из которых получают стекловату, стеклоткани, обладающие тепло-, звуко- и электроизолирующими свойствами. Хорошие тепло- и звукоизолирующие свойства имеет *пено-стекло* – лёгкий, прочный материал на основе стекла.

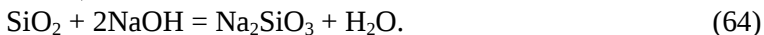
Непрозрачные легкоплавкие стёкла (эмали) применяют для защиты металлов. Для покрытия керамических изделий используют стекловидные составы – глазури.

Большая часть солей кремниевых кислот – силикатов в воде нерастворимы. Исключение составляют силикаты натрия и калия, их называют *растворимым стёклом*, состав которого выражают общей формулой $R_2O \cdot nSiO_2$. R_2O – оксиды Na_2O или K_2O ; коэффициент n , равный отношению количества молей SiO_2 к числу молей R_2O , называют *кремнезёмистым модулем*, он определяет растворимость и другие свойства этих силикатов.

Получают силикаты натрия или калия сплавлением SiO_2 со щелочами $NaOH$, KOH или карбонатами Na_2CO_3 , K_2CO_3 .



Силикаты натрия и калия можно получить и при взаимодействии аморфного кремнезёма с концентрированными растворами щелочей:



Силикаты натрия и калия внешне похожи на обычное стекло, они представляют собой прозрачный затвердевший расплав, иногда слегка окрашенный в жёлтый или зелёный цвет.

Водный раствор силикатов натрия или калия называют *жидким стеклом*. Вследствие гидролиза Na_2SiO_3 или K_2SiO_3 и выделения при этом высокодисперсных гелей кремниевых кислот жидкое стекло может твердеть на воздухе, поэтому его применяют для укрепления грунтов при выполнении строительных работ, изготовлении кислотоупорного бетона, пропитывании тканей с целью придания им огнестойкости, а также для изготовления строительных композиционных материалов.

Ситаллы – это стеклокристаллические материалы, получаемые путём регулируемой кристаллизации силикатных расплавов с выделением мелких кристаллов, равномерно распределённых по объёму. Средний размер образующихся кристаллов составляет 1–2 мкм. Количество незакристаллизованного стекла невелико – несколько процентов. Прослойки стекла толщиной в десятые доли микрометра соединяют образовавшиеся кристаллы, образуя прочную плотную структуру.

Для обеспечения мелкой кристаллизации стекла в него вводят катализаторы, способствующие образованию центров кристаллизации. Обычно состав ситаллов соответствует системам $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ или $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, а в качестве катализатора используют TiO_2 .

Вследствие мелкокристаллической структуры ситаллы обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью, термостойкостью, газонепроницаемостью. По твёрдости некоторые ситаллы приближаются к закалённой стали, превышая во много раз шлифованное оконное стекло. Ряд ситаллов превосходит сталь по механическим свойствам.

Эффективным и экологически выгодным способом является получение ситаллов из огненно-жидких металлургических шлаков. В качестве катализаторов, ускоряющих их кристаллизацию, используются TiO_2 , P_2O_5 , CaF_2 , сульфаты железа и марганца, вводимые в состав в количестве 4–5 %. Получаемые *шлакоситаллы* имеют плотность 2,5–2,65 г/см³, прочность при сжатии 500–600 МПа, при изгибе 90–130 МПа, рабочую температуру до 750 °С.

Изготавливаемые из шлакоситаллов изделия используют в промышленном, жилищном, дорожном строительстве: плитки для полов, лестничные ступени, тротуарные плиты и т.д.

Пеношлакоситаллы, имеющие высокую пористость, являются эффективными теплоизолирующими материалами с коэффициентом теплопроводности 0,08–0,16 Вт/м·С при средней плотности 300–600 кг/м³.

§ 21. Стеновые керамические материалы

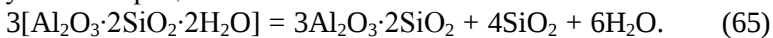
Керамическими называют материалы и изделия, получаемые из минерального сырья путём формования и последующего обжига при высоких температурах. Изготовление керамических изделий известно человеку с древних времён. Остатки таких изделий обнаруживаются при раскопках поселений, относящихся к каменному веку. Керамический кирпич как строительный материал применяется более 5000 лет.

В настоящее время в строительстве используется большое количество различных керамических материалов и изделий: стеновые изделия (кирпич, пустотелые камни и др.); черепица; изделия для наружной и внутренней облицовки стен (лицевой кирпич, глазурованные плитки и т.д.); плитки для полов; санитарно-технические изделия (ванны, умывальные столы и др.); канализационные и дренажные трубы и многое другое.

Основным сырьём для производства строительной керамики являются природные алюмосиликаты – каолины и глины.

При добавлении воды глины образуют пластичную массу, которая при действии внешних механических усилий принимает требуемую форму и сохраняет её после высыхания. При последующем нагревании (обжиге) из глин удаляется при 550–600 °С входящая в их состав вода, структура глин разрушается с образованием в конечном счёте *муллита* $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и формированием прочного камневидного тела.

Происходящую при обжиге глин реакцию разложения каолинита с образованием муллита и свободного кремнезёма можно схематически представить в следующем виде, опуская промежуточные процессы:



При обжиге строительного кирпича протекают различные физические и химические процессы: выделение механически связанной и адсорбированной воды; окисление органических примесей; дегидратация глинистых минералов; разложения карбонатов, сульфатов; реакции в твёрдой фазе с образованием новых соединений; реакции с участием жидкой фазы с образованием после охлаждения стекловидной фазы; полиморфные превращения кварца; спекание массы, сопровождающееся усадкой изделий.

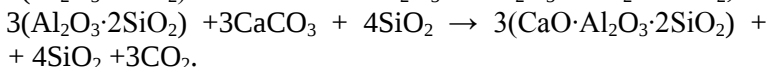
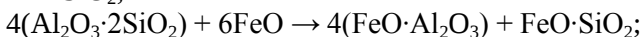
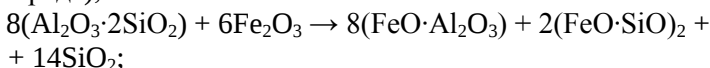
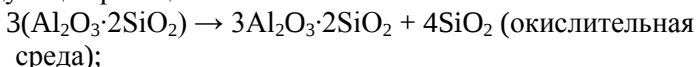
Удаление воды, в том числе межслоевой из монтмориллоновых глин, происходит до 220 °С, сопровождается паровыделением, которое может быть причиной образования «сушильных» трещин, что следует учитывать в период досушки обжигаемого кирпича.

Горение органических примесей начинается в интервале температур 300–400 °С, наиболее интенсивно протекает при 750–800 °С. При недостатке воздуха для горения и малой газонепроницаемости изделий в них может остаться углерод в виде тёмной сердцевины. Поэтому в данном периоде необходима окислительная среда (содержание O_2 выше 2 %). Удаление химически связанной воды происходит при 450–600 °С, при этом восстановительная среда несколько снижает температуру дегид-

ратации. Декарбонизация и разложение других солей начинается при 650 °С и в основном заканчивается при 900 °С.

В легкоплавких глинах жидкая фаза возникает при весьма низких (850–900 °С) температурах за счёт образования легкоплавких эвтектик, при этом также протекают различные реакции с возникновением новых соединений. В обожжённых изделиях содержатся муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), герценит ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), фаялит ($2\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$), анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), диопсид ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), кордиерит ($\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), алюмоферриты разного состава и другие сложные алюмосиликаты.

Согласно термодинамическим расчётам наиболее вероятны следующие реакции:



Образование герценита и фаялита в восстановительной среде протекает более интенсивно, чем в окислительной. При этом температура обжига, обеспечивающая образование требуемой структуры и свойств изделий, снижается на 50–100 °С.

Опасными при охлаждении считают периоды 650–500 °С, когда совершается полиморфный переход ($\alpha \rightarrow \beta$)–кварц, и около 500 °С, когда происходит отверждение жидкой фазы и появляются внутренние напряжения.

Для придания стойкости к внешним воздействиям, водонепроницаемости и улучшения внешнего вида поверхность некоторых керамических изделий покрывают глазурью или ангобом. Глазурь, нанесённая на поверхность керамического материала, закрепляется обжигом при высокой температуре и образует стекловидный слой.

Ангоб изготавливают из белой или цветной глины и наносят слоем на сырец (необожжённое изделие), в обжиге расплав не образуется, и декорируемая поверхность получается матовой. Ангоб и глазурь должны быть близки к основному черепку по пластичности, коэффициенту термического расширения, что обеспечивает долговечность покрытия.

По структуре различаются керамические изделия с пористым и спекшимся (плотным) черепком. Пористыми условно считают изделия, у которых водопоглощение черепка 5 % и более, к ним относятся керамический кирпич и камни, черепица, облицовочные плитки, дренажные трубы. Спекшимся считают черепок с водопоглощением менее 5 %, такое водопоглощение характерно для дорожного (клинкерного) кирпича, плиток для пола, санитарного фарфора.

Разновидностями стеновой керамики являются кирпич обыкновенный, дырчатый, щелевой, пористо-дырчатый, полуторный, пустотелые камни, кратные по размеру кирпича.

По морозостойкости изделия подразделяются на марки F35, F50, F75, F100.

Водопоглощение полнотелого кирпича должно быть не менее 8 %, пустотелого – не менее 6 %.

К *стеновым керамическим материалам*, наряду с кирпичом, выпуск которого составляет почти половину всех стеновых материалов, относят различные виды лицевых и эффективных изделий. Эффективность оценивается величиной средней плотности изделий в сухом состоянии.

Таблица 9

Группы изделий по теплотехническим характеристикам

Класс средней плотности изделия	Группы изделий по теплотехническим характеристикам	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С
0,8	Высокой эффективности	До 0,20
1,0	Повышенной эффективности	Свыше 0,20 до 0,24

1,2	Эффективные	Свыше 0,24 до 0,36
1,4	Условно-эффективные	Свыше 0,36 до 0,46
2,0	Малоэффективные (обыкновенные)	Свыше 0,46

Применение эффективных керамических материалов позволяет уменьшить толщину стен, снизить материалоемкость конструкций, сократить транспортные расходы (табл. 9).

К эффективным материалам относятся изделия, изготовленные из диатомита и трепела и имеющие среднюю плотность: класс А – 700–1000 кг/м³, класс Б – 1001–1350 кг/м³, класс В > 1301 кг/м³.

Одной из разновидностей стеновой керамики является лицевой кирпич для облицовки фасадов зданий, внутренних стен, монтажных клеток, вестибюлей, переходов и т.д. Лицевой кирпич от обычного отличается качеством внешней поверхности за счёт применения естественно-окрашенного сырья и красящих добавок: нанесения декоративного покрытия; механической декорирующей обработки лицевой поверхности. Для окрашивания сырья применяют минеральные добавки, содержащие марганцевые, хромовые и железистые и другие оксиды.

Подбором керамических масс, регулированием сроков и температуры обжига получают кирпич белый и цветной. Существуют различные способы декорирования лицевых поверхностей. При необходимости получения цветных изделий используют различные добавки для объёмного окрашивания изделий при их производстве или наносят на поверхность тычков и ложков тонкий слой ангоба, а также офактируют поверхности накаткой с помощью валиков, гребёнок и торкретирования.

Одним из существенных недостатков кирпича, в первую очередь лицевого, является появление в ходе эксплуатации на его поверхности белых налётов (высолов), образующихся из водных растворов растворимых солей щелочных и щелочно-земельных металлов (Na₂SO₄, K₂SO₄, MgSO₄ и другие), присутствующих в глинистом сырье. Растворяясь в воде, они в дальнейшем при сушке мигрируют на поверхность.

Для предотвращения образования налётов растворимые соли переводят в нерастворимые введением добавок, например до 0,5 % вводится карбоната бария, либо для предотвращения выцветов кирпич пропитывают водоотталкивающими средствами.

Для производства кирпича используют легкоплавкие глины и суглинки, а также трепелы, диатомиты, опоки, аргиллиты и другое природное сырьё, содержащее глинистые материалы.

С целью улучшения свойств формовочной массы и готовых изделий, ускорения сушки, снижения температуры спекания, повышения прочности и морозостойкости применяют разнообразные добавки – кварцевый песок, дегидратированные глины, древесные опилки, шлаки, золы, отходы угледобычи и др.

В соответствии с отраслевым стандартом рекомендуется использовать для стеновой керамики сырьё, удовлетворяющее по химическому составу требованиям, указанным в таблице 10.

Таблица 10

Требуемый химический состав глинистого сырья

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO + MgO	K ₂ O + Na ₂ O	SO ₃
Содержание	< 85	>7	< 14	< 20	< 7	< 0,8

В зависимости от природных свойств глины используют три основных вида добавок: *отощающие* – понижающие пластичность, воздушную и огневую усадку глин; *выгорающие* – способствующие процессу обжига за счёт создания восстановительной среды в толще материала и снижающие среднюю плотность изделий и *пластифицирующие* – повышающие пластичность и связующую способность глин. Некоторые добавки оказывают комбинированное действие.

Для получения лёгких керамических изделий с малой теплопроводностью в сырьевую массу вводят порообразующие материалы. К ним относятся мел, доломит, которые при обжиге диссоциируют с выделением CO₂, древесные опилки, угольный порошок, при их выгорании также происходит порообразование.

Для понижения температуры спекания или получения изделий со спекшимся черепком в глины добавляются плавни. В качестве плавней используют полевые шпаты, железную руду, доломит, магнезит, тальк и др.

Технология керамических изделий включает добычу глинистых пород, подготовку шихты, формирование изделий, их сушку и обжиг.

Одним из основных и наиболее распространённых методов регулирования структурно-механических свойств минеральных глинистых дисперсий является их химическая активация, заключающаяся в том, что в дисперсионную среду вводятся поверхностно-активные вещества, электролиты или водорастворимые полимеры – универсальные регуляторы свойств технических дисперсий.

Практический опыт химической активации суглинков с помощью ПАВ показывает, что их использование улучшает не только реологические и сушильные свойства масс, но и качество обожжённых изделий: марка кирпича повышается на 1–2 единицы. Кроме поверхностно-активных веществ в технологии широко используются электролиты, щелоче- и кислотосодержащие добавки – отходы производства.

Введение в глиномассу добавок слабоконцентрированной (рН 4,5–5,0) ортофосфорной кислоты способствует снижению энергии активации твёрдофазных реакций и интенсификации в них процессов силикатообразования и диссоциации кальцита. Гидролизный лигнин, имеющий в своём составе химически активные компоненты комплексно воздействует на свойства глиномасс.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), отходы нефтехимической и металлообрабатывающей промышленности содержат 3–5 % эмульсии «вода – масло», водные растворы органических продуктов с добавлением эмульгаторов, ингибиторов коррозии, легирующих и бактерицидных веществ. СОЖ используются в керамическом производстве в качестве пластификаторов, понизителей вязкости суспензий, в качестве веществ, регу-

лирующих упруго-пластические свойства керамической массы при формовании, интенсификаторов процесса сушки.

В нашей стране накоплен опыт применения химических методов активации глинистого сырья в производстве керамических материалов.

§ 22. Отделочные строительные керамические материалы. Керамические плитки. Керамический гранит. Керамический клинкер

Керамические плитки используются для внутренней облицовки стен, отделки фасадов и полов. В зависимости от области применения к ним предъявляются различные требования по физико-механическим свойствам и внешнему виду (табл. 11).

Основным свойством, определяющим все другие, является водопоглощение.

Таблица 11

Водопоглощение плиток, % мас., различного назначения

Область применения	Значение	Норма
Плитки облицовочные глазурованные для внутренней облицовки стен	Для масс, содержащих карбонаты полимерные глины, не более	16 24
Плитки фасадные для стен	не менее не более	2 9
Плитки для цоколей зданий	не менее не более	2 5
Не глазурованные плитки для пола Глазурованные напольные плитки	не менее не более	3,5 4,5

Для производства плиток пригодны глинистые породы огнеупорные, тугоплавкие, светложущиеся, средне- и умеренно-

пластичные, содержащие более 50 % частиц размером менее 1 мкм.

В последние годы в связи с внедрением поточно-конвейерных линий, шликерной подготовки масс, эффективных плавней и глухих глазурей стало возможным применение некоторых видов легкоплавких глин.

В зависимости от химического и минерального состава, содержания примесей и интервала спекшегося состояния исследованные легкоплавкие глины разделены на три группы.

На рисунке 18 приведена их классификация в зависимости от химического состава, предложенная А.И. Августиником и В.Ф. Павловым (табл. 12).

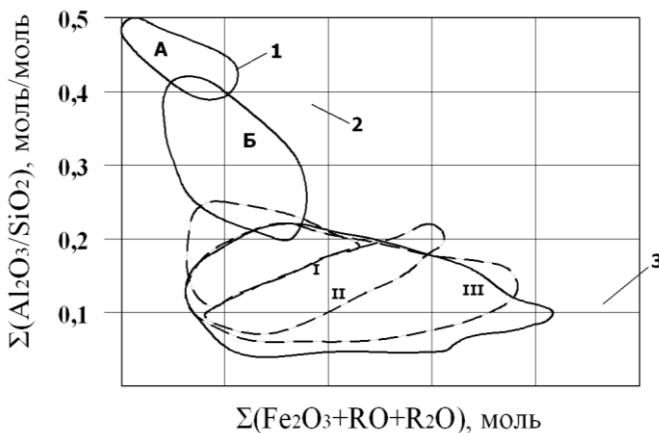


Рис. 18. Классификация глин по А.И. Августинику (1–3) и В.Ф. Павлову (I–III): 1 – глины, пригодные для производства огнеупоров; 2 – то же, для кислотоупоров, канализационных труб, каменного товара; 3 – то же, для изготовления кирпича; I, II и III – легкоплавкие глины первой, второй и третьей групп, соответственно.

Исследованиями и производственной практикой показано, что составы, содержащие 8–12 % RO + R₂O при RO/R₂O = 0,1–1,

можно применять для производства спекшихся изделий, например, плиток для полов на поточно-конвейерных линиях. При отношении RO/R_2O более 1 составы можно использовать для изготовления облицовочных плиток. При этом содержание карбонатов не только не ухудшает, а наоборот, улучшает свойства обожженного материала. В составах, содержащих карбонаты совместно с щелочными оксидами, в интервале температур 1000–1100 °С кристаллизуются силикаты и алюмосиликаты кальция в виде анортита, волластонита, геленита и др. Это обуславливает уменьшение усадки, влажностного расширения, увеличение прочности при изгибе.

Таблица 12

Содержание оксидов и примесей в глинах разного типа

№ групп	Минеральный тип глины	Состав глины, % мас.						Интервал спекшегося состояния, °С
		Al_2O_3	$RO+R_2O$	RO/R_2O	Кварц	Карбонаты	п.п.п.	
1	Преимущественно каолинито-гидро-слюдистые с возможной примесью монтмориллонита и хлорита	15 и более	12 и менее	1,0 и менее	37 и менее	0–2	7 и менее	50–100
2	Преимущественно полиминеральные каолинито-монтмориллонитовые и каолинито-гидро-слюдистые	12 и более	13 и менее	0,6–2,2	40 и менее	0–5	8 и менее	Как правило, не имеют
3	Полиминеральные, карбонизи-	10 и более	10 и более	1,7 и более	–	5 и более	8 и менее	Не имеют

	рованные							
3а	Закварцованные	9 и более	–	–	Более 40	–	–	Не имеют

Примечание: п.п.п. – потери при прокаливании.

Добавка 20–25 % легкоплавких глин всех трех групп в составы на основе тугоплавких и огнеупорных глин снижает температуру появления муллита, интенсифицирует процесс его образования. Добавка глин первой группы подавляет процесс образования кристобалита, что аналогично действию добавки щелочных оксидов и материалов, содержащих эти оксиды. Добавка глин второй группы не подавляет этот процесс и не интенсифицирует его.

При введении в керамические составы карбонизированных глин третьей группы снижается температура образования кристобалита и возрастает его содержание в обожжённом материале. Это аналогично действию добавки щелочноземельных оксидов и материалов, содержащих эти оксиды.

Для понижения температуры обжига изделия в керамическую шихту вводят плавни. Количество последних должно быть ограничено, так как в противном случае увеличивается склонность черепка к деформации.

В качестве плавней применяют полевые шпаты, нефелин – сиенит, перлит, волластонит, известняк, доломит, молотый мрамор, тальк, эрклез, тонкомолотый стеклянный бой, шлаки и др.

Плавни вводятся в тонкомолотом виде, чтобы они хорошо смешивались с остальными компонентами и выполняли функции отощителей, а в процессе обжига – функцию плавления.

В качестве щелочесодержащих и щелочноземельных материалов для составления низкотемпературных составов с комбинированным плавлением могут быть использованы металлургические шлаки, топливные шлаки жидкого шлакоудаления, отходы химических производств, гипс, дунит, тальк. Оптимальное содержание суммы $(RO + R_2O)$ и RO/R_2O зависит от химического и минерального состава глины.

Большое влияние на спекаемость составов при скоростных режимах обжига оказывает содержание в них кварца. При увеличении содержания кварца для оптимального спекания масс количество плавней должно быть увеличено, а отношение RO/R_2O уменьшено.

Большинство керамических плиток после сушки глазуруют – покрывают тонким слоем материала определенного состава, который при обжиге образует на поверхности изделия стекло-видный слой, значительно улучшающий физико-химические свойства и декоративные качества готового изделия. По составу и физическим свойствам глазури представляют собой разновидности щелочных, алюмосиликатных и алюмоборосиликатных стёкол, которые при введении в них соединений с отличными от основной массы показателями преломления света становятся непрозрачными (или глухими), а при добавлении соединений с окрашивающими оксидами металлов приобретают способность поглощать свет на одной или нескольких длинах волн, то есть становятся цветными.

Основными сырьевыми материалами для приготовления глазури являются: полевой шпат, кварцевый песок, бура или борная кислота, мрамор или мел, свинец или свинцовый сурик, каолин, глина и др.

Керамический гранит – высокопрочный отделочный материал. Его используют для всех типов поверхностей как внутри, так и вне помещений: рестораны, аэропорты, бассейны, тротуарные дорожки, навесные вентилируемые фасады и др.

Керамический гранит выпускают нескольких видов: полированный, полуполированный, глазурированный, неглазурированный, противоскользящий.

Прочностные показатели материала обуславливаются высокой плотностью и особенностью структуры. Пористость и водопоглощение композиций меньше 0,5 %, то есть истинная и средняя плотность – очень близкие величины и практически не отличаются от плотности изверженных горных пород группы гранита ($2,5\text{--}3\text{ г/см}^3$). Прочность структуры достигается за счёт омоноличивания отдельных её элементов и сопоставима с прочностными показателями природных каменных материалов из изверженных горных пород (их предел прочности при сжатии около 100–250 МПа).

По многим техническим характеристикам гранитокерамика не уступает природному камню, а по цветовой гамме, разнообразию форм и размеров, а также особенностям монтажа превосходит и повсеместно вытесняет его.

Прочностные свойства изделий зависят от плотности структуры и водопоглощения, эти два последних показателя являются основными критериями выбора технологии и оценки структуры материала.

Существуют два основных направления создания плотной структуры:

– путём спекания, то есть получения керамического черепка кристаллической или стеклокристаллической структуры;

– путём плавления, то есть получения расплава специально подобранной шихты с последующим охлаждением и образованием стекловидной, кристаллической или стеклокристаллической структуры.

В таблице 13 приведены для сравнения усреднённые показатели структур и температурные параметры их образования для изделий, полученных различными технологическими способами:

– спеканием – по технологии фарфора, каменного товара, напольной плитки и огнеупоров;

– плавлением – по технологии каменного литья, ситаллов, шлакоситаллов и плавlenых огнеупоров.

Таблица 13

Структура и свойства керамических материалов,
полученных спеканием и плавлением

Техно- логия	$T_{пл},$ °C	Плот- ность, г/см ³	Водо- погло- щение, мас. %	Проч- ность при сжатии, МПа	Структура
Путём спекания					
Фар-	1250	2,3–	До 0,5	60–80	Стеклокри-

фора	–1450	2,5			сталлическая
Камен- ного товара	1300	2,2– 2,3	3,5	40–70	Кристалли- ческая
Плит- ки на- поль- ной	1150 –1200	2,1 – 2,2	1,4–4,0	20–30	Кристалли- ческая
Огне- упоров шамот ных	1350 –1450	2,0– 2,3	6,0–10	10–12	Кристалли- ческая
Путём плавления					
Ка- менно- го ли- тья	1450 –1600	2,6– 3,0	–	30–80	Кристалли- ческая
Ситал- лов	1200 –1450	2,3– 2,5	–	110– 120	Стеклокри- сталлическая
Шла- косо- таллов	1350 –1450	2,5– 2,65	–	90–130	Стеклокри- сталлическая
Плав- ленных огне- упоров	2000	3,2– 3,4	–	100– 120	Кристалличе- ская (стекла < 15 %)

Как видно из таблицы, путём спекания практически невозможно получить предельно плотную структуру, соответствующую природным каменным материалам на основе массивных

изверженных и излившихся горных пород, таких как гранит, габбро, базальт и др. Плотная структура фарфора (водопоглощение менее 0,5 %) представляет собой спечённую многокомпонентную минеральную композицию из практически монофракционной тонкозернистой дисперсии ($d < 10$ мкм), уплотнённую стекловидной фазой (40–30 %), причём в состав сырья кроме каолина входят породообразующие минералы, составляющие природный камень: это кварц и полевые шпаты (альбит, ортоклаз), образующие кислые или средние системы типа $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Таким образом, фарфоровая структура удовлетворяет требованиям модели гранитокерамики.

Технология производства керамогранита близка к технологии производства плиток для полов. Тонкий помол повышает реакционную активность относительно инертных при нормальной температуре каменных компонентов массы, обеспечивая разрушение их структуры.

Для *керамического гранита* необходимо использовать высококачественные белые каолиновые глины, чистейший кварцевый песок, полевые шпаты и природные пигменты (обычно – оксиды металлов, зачастую редкоземельных). Выпускается керамический гранит, имитирующий различные материалы, например, дерево, венецианскую штукатурку чистых цветов и др.

Клинкер – это изделие из керамики в виде кирпича, плиток и деталей сложных архитектурных форм (табл. 14).

Клинкер как строительно-отделочный материал применяется:

- для наружной и внутренней облицовки зданий;
- для мощения дорог и тротуаров;
- для полов с высокой эксплуатационной нагрузкой;
- в качестве кислотоупорного материала.

Таблица 14

Свойства клинкерного кирпича

Класс	Водопоглоще-	Средняя плотность,	Морозостойкость,	Марки

	ние, мас. %, не более	кг/м ³ , не менее	циклов, не менее	
А	4	2000	150	350, 400, 500, 600, 700
Б	8	1950	100	250, 300, 350, 400, 500, 600, 700

Новым на рынке строительных материалов России является *керамический клинкер*, обладающий высокой средней плотностью и низким водопоглощением черепка. Для производства клинкерного кирпича в основном применяются огнеупорные или тугоплавкие глины с интервалом спекания 180–200 °С. Возможно применение смеси глин – тугоплавких и легкоплавких гидрослюдистомонтмориллонитового состава.

В качестве отощителей и плавней рекомендуется использовать шамот, нефелин–сиенит, полевой шпат, тонкомолотый гранитный отсев и кварцевый песок. Наилучшие результаты обеспечиваются при полусухом способе прессования и шликерной подготовке шихты.

По химическому составу важным при производстве клинкерного кирпича является оксид алюминия (Al_2O_3). Оптимальное содержание Al_2O_3 в шихте – 17–25 %.

Содержание оксида железа (Fe_2O_3) в глинистом сырье не должно превышать 6–8 %, так как в процессе обжига оксид железа (III) под влиянием восстановительной среды при 1000 °С интенсивно переходит в оксид (II) (FeO), который быстро вступает в реакцию с кремнезёмом, образуя легкоплавкий фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). Вследствие этого в изделиях вблизи поверхности образуется сплошная корка, препятствующая удалению углекислого газа. Для выгорания углерода необходимо уменьшить скорость нагрева кирпича в диапазоне 900–1100 °С. Если ука-

занные условия не соблюдаются, то отложившийся углерод может вызывать образование вздутий на поверхности изделий.

Оксиды железа оказывают влияние и на окраску изделий после обжига. В зависимости от соотношения Fe_2O_3 и FeO изделия имеют цвет от вишнево-красного до тёмно-фиолетового.

Содержание оксида кальция в сырье должно быть не более 7–8 %. Повышенное содержание CaO в глине обуславливает уменьшение интервала спекания.

Оксида магния (MgO) в глинистом сырье должно быть не более 3–4 %. Щелочные оксиды (Na_2O , K_2O) содержатся в керамических глинах в количестве 1,5–4,5 %. При недостаточном спекании или слишком высокой температуре обжига необходимо корректировать состав шихты добавлением плавней.

§ 23. Санитарно-строительные керамические материалы

Санитарные керамические изделия (умывальники, унитазы, раковины и т.п.) предназначены для оснащения санитарных узлов и бытовых помещений различного назначения.

Санитарную керамику изготавливают в основном из фарфора и полуфарфора, реже из фаянса. За рубежом санитарную керамику получают из массы «витриес – чайна», занимающей по составу и свойствам промежуточное положение между фарфором и полуфарфором. В нашей стране фарфор практически вытеснил фаянс и полуфарфор, что обеспечивает повышение качественных и эксплуатационных характеристик санитарных изделий, в первую очередь прочности, гигиеничности, долговечности.

По европейским нормам водопоглощение санитарных керамических изделий не должно превышать $0,75 \pm 0,25$ %. В России по техническим требованиям водопоглощение изделий из фарфора не должно превышать 0,5–1 %, полуфарфора – 4–5 %, фаянса – 11–12 %. Санитарную керамику покрывают термически и химически стойкой белой или цветной глазурью. Выпус-

кают также декоративные изделия. К санитарным изделиям предъявляют высокие требования по внешнему виду – не допускают матовость, потеки и вскипание глазури, посечки, цек, выплавки, отколы, сквозные трещины.

Основным сырьём для производства санитарной керамики служат глины, каолины, кварцевый песок, полевой шпат или его заменители: в массу также вводят измельчённый бой и брак изделий с целью ликвидации отходов и уменьшения усадки изделий в сушке и обжиге (табл. 15).

Для снижения температуры спекания полуфабриката (до 1150 °С) наряду с основным плавнем (полевым шпатом, пегматитом, нефелин–сиенитом) вводят дополнительно тальк, доломит, перлит, сподумен, волластонит.

Таблица 15

Составы санитарно-керамических материалов

Компонент	Содержание, мас. %, в шихте			
	Фаянс	Полуфарфор	Фарфор	«Витриес – чайна»
Глина	25	20	20	30
Каолин	30	30	30	30
Кварцевый песок	30	27	20	–
Пегматит	–	10	16	30
Полевой шпат	5	3	4	10
Бой изделий	10	10	10	–

Фарфоровые – это плотноспекшиеся изделия, они имеют нулевое водопоглощение, обладают белым блестящим раковистым изломом, в тонком (2–2,5 мм) слое просвечивают, при ударе издают чистый звонкий, долго не затухающий звук. Они га-

зо– и водонепроницаемы, прочны, характеризуются уникальным сочетанием технических, гигиенических и эстетических свойств.

Фаянсовые, полуфарфоровые, майоликовые и им подобные изделия обладают заметной пористостью, в тонком слое не просвечивают, при ударе издают глухой быстро затухающий звук, характеризуются значительной газопроницаемостью, пониженной прочностью и худшими по сравнению с фарфором техническими свойствами. По декоративности они мало уступают фарфоровым изделиям, однако дешевле их и поэтому находят широкое применение при производстве бытовых и художественных изделий.

Составу классического твёрдого фарфора, содержащего 50 % глинистых минералов и по 25 % кварца и полевого шпата, отвечает формула $1(\text{RO}_2 + \text{RO}) \cdot 5\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{R}_2\text{O}$; составу мягкого фарфора, где больше основных оксидов, – $1(\text{RO}_2 + \text{RO}) \cdot 2,5\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{R}_2\text{O}$, а массе полево-шпатового фаянса, в котором содержатся преимущественно глинистые компоненты и кварц, – $1(\text{RO}_2 + \text{RO}) \cdot (5,5 - 8)\text{R}_2\text{O}_3 \cdot (25 - 35)\text{R}_2\text{O}$.

Составы и свойства различных видов фарфора и фаянса приведены в табл. 16, 17.

Таблица 17

Свойства типичных фарфорово-фаянсовых изделий

Показатель	Вид изделий		
	Фарфор	Полуфарфор	Фаянс
Средняя плотность, г/см ³	2,4–2,5	2–2,2	1,9–1,96
Водопоглощение, %	0–0,5	3–8	9–12
Общая пористость, %	4–8	6–11	12–30
Прочность при сжатии, МПа	350–700	120–300	60–90
Прочность при изги-	60–140	25–45	13–30

бе, МПа			
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$, град. ⁻¹	3,8–6,7	4–5,3	5–8,8

§ 24. Пористые керамические материалы

Пористые керамические изделия играют важную роль в современной технике. Основные области использования связаны с их низкой теплопроводностью и теплоёмкостью, высокой газо– и жидкостной проницаемостью, значительной адсорбционной способностью.

Преобладающую часть пористых керамических изделий используют для теплоизоляции, при этом снижается масса и толщина ограждающих поверхностей тепловых агрегатов, уменьшаются потери теплоты на аккумуляцию и излучение, сокращается время разогрева и охлаждения, достигается равномерное распределение температуры в рабочем пространстве, улучшаются условия труда, обеспечивается эффективное регулирование теплового режима. Всё это ведёт к значительной экономии топлива, энергии, времени, капитальных затрат.

Керамические заполнители широко используют в гражданском и промышленном строительстве для изготовления тепло– и звукоизоляционных изделий на основе лёгких бетонов.

По виду основного сырья и фазовому составу пористую керамику подобно плотной подразделяют на следующие виды материалов: кремнезёмистые (динасовые, кварцевые), алюмосиликатные (полукислые, шамотные, каолиновые, различные высокоглинозёмистые и др.), магниальные (магнезитовые, хромомагнезитовые, доломитовые, форстериновые), оксидные (корундовые, бадделеитовые, периклазовые, бромеллитовые), бескислородные (карбидкремниевые, нитрикремниевые, углеродистые и др.). Известны и другие изделия – шамотно-силикатные, шамотно-бентонитовые, волластонитовые, кордиеритовые, перлитовые, вермикулитовые, диатомитовые, керамзитовые и т.п.

Введение выгорающих добавок является основным средством повышения пористости, однако их содержание имеет пре-

дел (опилки 25–30 мас. %, углистые добавки 15–50 мас. %), с превышением которого разрыхляется структура и значительно уменьшается прочность.

Методом введения выгорающих добавок можно повысить пористость керамических изделий примерно до 60–65 %. Они характеризуются, как правило, невысокой прочностью, очень низкой теплопроводностью, повышенной газопроницаемостью, удовлетворительной термостойкостью.

Вспучивание в ходе термической обработки. Метод основан на способности некоторых горных пород и отдельных минералов к увеличению объёма при быстром их нагревании. Причиной вспучивания и образования многочисленных, по большей части замкнутых пор является выделение либо расширение газа, находящегося или образующегося в материале в момент, когда последний под воздействием высокой температуры находится в пиропластическом состоянии.

Вспучивающими агентами могут служить содержащаяся в сырье свободная, физически и химически связанная вода, а также газы, образующиеся при разложении карбонатов и сульфатов, при выгорании углерода, при диссоциации и восстановлении оксидов железа.

На размягчение сырья при нагревании решающее влияние оказывает его химический состав, особенно содержание оксидов щелочных элементов, железа и кальция, которые обуславливают уже при относительно невысокой температуре образование низкотемпературных эвтектик в системах: $R_2O - CaO - SiO_2$, $Fe_2O_3 - CaO - SiO_2$ и др.

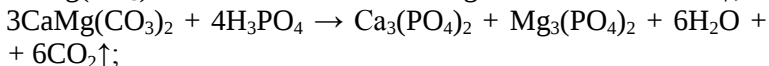
Метод получил широкое распространение при изготовлении лёгких заполнителей – керамзитовых, перлитовых, вермикулитовых.

К увеличению объёма в ходе термической обработки до 1400–1600 °С способны минералы силлиманит и кианит, а также минералы группы кварца. Например, опал и халцедон при быстром нагревании образуют остеклованную массу со средней плотностью до 0,5 г/см³.

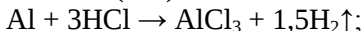
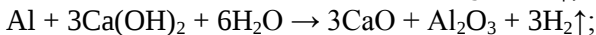
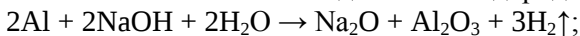
Химическое порообразование. Метод основан на вспучивании массы газом, выделяющимся при химических реакциях взаимодействия или разложения присутствующих или специально вводимых добавок.

Для химического порообразования используют реакции:

– между карбонатами и кислотами с выделением диоксида углерода



– между некоторыми металлами (Al, Ca, Mg, Zn и др.) и кислотами или основаниями с выделением водорода



– между органическими соединениями с выделением углекислого или других газов. Используют также реакции окисления или разложения карбонатов, пероксидов, силоксанов и т.п.

Использование полимерного ячеистого носителя. Газообразование можно осуществить путем использования органических соединений, достоинством которых является отверждение и упрочнение вспученной ячеистой массы. Перед вспучиванием в органическую композицию вводят керамический наполнитель, который затем оказывается в ячеистом каркасе. При обжиге органические составляющие выгорают без остатка, а керамические компоненты спекаются, образуя структуру пенокерамики.

Наиболее массовыми и освоенными являются алюмосиликатные пористые изделия – шамотные, каолиновые, высокоглинозёмистые, – сырьём для которых служат огнеупорные глины, каолины, природные высокоглинозёмистые материалы (боксит, диаспор, кианит, силлиманит), а также технический глинозём.

Большой интерес в качестве высокотемпературной изоляции представляют пористые материалы из чистых оксидов, таких как Al_2O_3 , MgO , BeO , ZrO_2 и др. Наибольшее распространение получили изделия корундовые и бадделеитовые.

Корундовые пористые изделия различного назначения изготавливают всеми известными методами порообразования: прессованием монофракционных зёрен корунда (Al_2O_3) с различными связующими, то же с введением выгорающих добавок, пенометодом, химическим вспучиванием, пропиткой полимерного ячеистого каркаса. Выбор метода зависит от требуемой пористости и строения изделий.

Высокопористые корундовые изделия изготавливают пенометодом и химическим газообразованием. Поскольку исходной является суспензия, то глинозём целесообразно измельчать мокрым способом, регулируя при этом влажность и величину pH до оптимальных величин.

При химическом вспучивании в суспензию добавляют кислоты или основания (HCl , H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.) и порообразователь, например, алюминиевую пудру, а также стабилизаторы вспученной массы (крахмал, гипс и др.) и интенсивно перемешивают.

Особым классом являются пористые изделия на основе вспученных гидратированных горных пород – керамзита, перлита, а также вермикулита. Их используют преимущественно в качестве пористых заполнителей для производства лёгких бетонов. В меньшей степени их также используют для изготовления обжиговых керамических изделий.

Наряду со вспученными материалами для производства теплоизоляционных изделий применяют природные пористые материалы – диатомит и трепел в сочетании с выгорающими добавками при добавлении пены.

Таблица 12

Содержание оксидов и примесей в глинах разного типа

№ групп	Минеральный тип глины	Состав глины, % мас.						Интервал спекшего- ся состоя- ния, °С
		Al ₂ O ₃	RO+ R ₂ O	RO/R ₂ O	Кварц	Кар- бона- ты	п.п.п.	
1	Преимущественно каолинито-гидро-слюдистые с возможной примесью монтмориллонита и хлорита	15 и более	12 и менее	1,0 и менее	37 и менее	0–2	7 и менее	50–100
2	Преимущественно полиминеральные каолинито-монтмориллонитовые и каолинито-гидро-слюдистые	12 и более	13 и менее	0,6–2,2	40 и менее	0–5	8 и менее	Как правило, не имеют
3	Полиминеральные, карбонизированные	10 и более	10 и более	1,7 и более	–	5 и более	8 и менее	Не имеют
3а	Закварцованные	9 и более	–	–	Более 40	–	–	Не имеют

Примечание: п.п.п. – потери при прокаливании.

Таблица 16
Состав и температура обжига
различных видов фарфора и фаянса

Вид изделий	Исходное сырьё, % мас.				Температура обжига. °С	
	Каолин и гли- на	Кварц	Полевой шпат	Прочее	Удельного	Политого
Твёрдый фарфор	34 – 65	12 – 40	16 – 30	–	900 – 1000	1320 – 1400
Жаростойкий фарфор	60 – 68	10 – 15	17 – 30	–	–	1410
Мягкий фарфор посудный	25 – 50	10 – 45	30 – 55	–	900 – 1000	1200 – 1250
Низкотемпературный фарфор	41 – 46	18 – 30	45 – 52	–	–	1160 – 1180
Мягкий фарфор «Париан»	33 – 40	–	60 – 67	–	–	1200 – 1250
Костяной фарфор	32	15	8	Костяная зола 45	1280	1180
Полуфарфор хозяйственный	45 – 59	23 – 30	10 – 20	–	1230 – 1280	1000 – 1120

«Витриес – чайна»	40 – 44	33 – 34	20	Тальк 2	–	1210 – 1230
Фаянс глинистый	78 – 85	15 – 20	–	–	1230 – 1280	1150 – 1180

ГЛАВА V. ОСНОВЫ ХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

§ 25. Неорганические вяжущие вещества.

Их гидратационное твердение

К *вяжущим* относятся такие вещества, которые после смешивания с водой и образования пластичного, тестообразного состояния, могут переходить в твердое состояние.

Основная часть неорганических вяжущих веществ используется для изготовления *бетонов* – искусственных каменных материалов, получающихся при затвердевании смесей, в состав которых входит вяжущее вещество, мелкий заполнитель (песок), крупный заполнитель (гравий или щебень) и вода. Смесь без крупного заполнителя называют *строительным раствором*.

Неорганические вяжущие вещества подразделяются на *воздушные* и *гидравлические* в зависимости от условий твердения и стойкости продуктов твердения в воде.

Воздушные вяжущие вещества после смешивания с водой способны твердеть только на воздухе. Продукты их твердения имеют малую стойкость при действии воды. К воздушным вяжущим веществам относятся следующие:

- 1) *известковые*, состоящие в основном из оксида кальция CaO ;
- 2) *гипсовые*, основу которых составляет сульфат кальция CaSO_4 ;
- 3) *магнезиальные*, состоящие в основном из оксида магния MgO .

Гидравлические вяжущие вещества – это такие вещества, которые после смешивания с водой и приобретения пластичного состояния могут переходить в твердое состояние на воздухе и в воде. К гидравлическим вяжущим относятся: *портландцемент*, *глиноземистый цемент*, *гидравлическая известь*.

Вяжущие вещества представляют собой тонкодисперсные (измельченные) материалы, характерными признаками которых

являются: 1) гидрофильность, то есть способность смачиваться водой; 2) способность образовывать после смешивания с водой легко формуемую массу (тесто); 3) способность самопроизвольно затвердевать.

Дисперсность вяжущих веществ. Процесс твердения вяжущих веществ связан с образованием продуктов их взаимодействия с водой – гидратов, поэтому такое твердение называют *гидратационным*. Взаимодействие твердого вяжущего вещества с водой представляет собой гетерогенную химическую реакцию, происходящую на границе раздела твердого тела и жидкости. Реакционная способность вяжущих веществ, зависит от размера частиц, поэтому их тщательно измельчают в специальных устройствах – мельницах.

Пластичность теста. После смешивания с водой вяжущее вещество образует высококонцентрированную суспензию – однородную пластичную массу, называемую *тестом*. Прослойки воды на поверхности частиц играют роль смазки, обеспечивающей перемещение их относительно друг друга. Поэтому тесто обладает *пластичностью*.

Для повышения пластичности бетонных смесей используют добавки поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на поверхности частиц цемента, облегчают их перемещение относительно друг друга, повышают подвижность бетонной смеси, уменьшают требуемое количество воды.

Гидратационное твердение вяжущих веществ. Формирование прочной структуры камневидного тела в процессе твердения включает:

1) *гидратообразование*, то есть химическое взаимодействие вяжущего с водой, приводящее к появлению новых веществ – *гидратов*. Само по себе оно еще не определяет роста прочности твердеющего камня, но создает условия для этого.

Гидратообразование является специфичным для каждого вида вяжущего вещества. Процессы взаимодействия с водой рассматриваются далее для определенных видов вяжущих (извести, гипса, цемента).

2) *структурообразование* – процесс формирования прочной структуры твердеющего вяжущего вещества.

Структурообразование сопровождается постепенным упрочнением твердеющей смеси. При этом принято выделять два этапа: *схватывание* и собственно *твердение*. Это деление условно, но удобно при практическом использовании вяжущих веществ.

Начало схватывания соответствует моменту потери пластичности вяжущим тестом в результате его затвердевания. Сроки начала схватывания важно знать, так как перемешивание, укладка бетонных смесей возможны лишь при сохранении ими пластичности.

Конец схватывания соответствует превращению смеси в твердое состояние, которое еще не обладает заметной прочностью. После этого осуществляется процесс собственно твердения вяжущего вещества, что сопровождается ростом его прочности. Со временем происходит изменение типа структуры твердеющей дисперсной системы, как это указано в главе II.

Процессы гидратообразования и структурообразования связаны между собой. Общим в обоих случаях является стремление системы «вяжущее вещество – вода» к состоянию, обладающему минимумом свободной энергии. При этом гидратообразование определяется протеканием в основном химических процессов. При структурообразовании большую роль играют и физические процессы: контакт между частицами, выделение отдельных кристаллов и их срастание.

§ 26. Известковые вяжущие вещества

Воздушная известь

Известь используется человеком уже несколько тысяч лет. Для получения воздушной извести пригодны все природные материалы, содержащие карбонат кальция, то есть мрамор, известняк, мел, известковый туф и т.д. Плотные и наиболее мягкие карбонатные породы (мрамор, известковый туф) применяют ог-

раниченно. В основном воздушную известь получают из известняка. В качестве основного вещества эта порода содержит карбонат кальция CaCO_3 , а также карбонат магния MgCO_3 , глинистые и песчаные примеси. В зависимости от количества примесей в исходном известняке различают следующие разновидности воздушной извести:

1) *жирная* воздушная известь, получаемая из известняков с малым содержанием глинистых и песчаных примесей (не более 2,5 %);

2) *тощая* воздушная известь, получаемая из известняков с повышенным содержанием глинистых и песчаных примесей (от 2,5 % до 6 %).

При нагревании известняка CaCO_3 разлагается:



Разложение (термическая диссоциация) карбоната кальция (реакция 66) – эндотермический обратимый гетерогенный процесс, протекание которого зависит от температуры и парциального давления CO_2 . Согласно принципу Ле-Шателье, для смещения химического равновесия в сторону прямой эндотермической реакции (для получения воздушной извести CaO), необходимо повышение температуры до 1100–1200 °С и понижение парциального давления углекислого газа.

Количество выделяющегося при разложении углекислого газа составляет 44 % от общей массы CaCO_3 . Так как объем кусков известняка изменяется при этом лишь на 10–12 %, то получаемая *воздушная негашеная (или комовая) известь* (CaO) является высокопористой, активно взаимодействующей с водой.

При получении извести часть известняка при нагревании не подвергается разложению (недожог). Чрезмерное нагревание приводит к спеканию кусков извести, повышению их плотности (пережог). Как недожог, так и пережог плохо подвергаются гидратации, трудно гасятся. Их наличие снижает качество воздушной извести.

Присутствующий карбонат магния MgCO_3 не препятствует получению качественной воздушной извести. Разложение кар-

боната магния осуществляется при более низкой температуре – около 640 °С:



В зависимости от содержания оксида магния воздушная известь подразделяется на *кальцевую* (до 5 % MgO), *магнезиальную* (5–20 % MgO) и *высокомагнезиальную*, или доломитовую (20–40 % MgO).

Гашение воздушной извести. При взаимодействии извести (CaO) с водой получают гидратную (гашеную) известь, состоящую из гидроксида кальция. Процесс гидратации извести называется *гашением*:

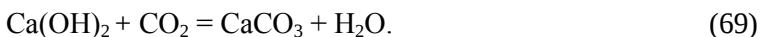


Реакция гидратации – гетерогенная, экзотермическая, идущая с выделением значительного количества теплоты. В результате известь разогревается, часть воды испаряется, материал разрыхляется. В зависимости от количества добавляемой воды при гашении получают разные виды гашеной извести: *гидратную известь – пушонку* – тонкий воздушно-сухой порошок; *известковое тесто* – тестообразную концентрированную суспензию, состоящую в основном из Ca(OH)₂ и воды; *известковое молоко* – белую суспензию, в которой Ca(OH)₂ находится частично в растворенном, частично во взвешенном состоянии.

Гидроксид кальция Ca(OH)₂ является сильным основанием. Попадание его на кожу вызывает химические ожоги. Очень опасно попадание мельчайших частиц извести в легкие человека. Поэтому при работе с известью необходимо соблюдать меры предосторожности: работающие должны иметь защитные очки, респираторы и спецодежду; оборудование должно быть герметизировано, при технологических операциях должна действовать вытяжная вентиляция.

Твердение гашеной извести и известково-песчаных смесей. В зависимости от вида извести и условий процесса, различают *карбонатное*, *гидратное* и *гидросиликатное* твердение.

Карбонатным твердением называется процесс постепенного затвердевания растворных смесей на основе гашенной извести:



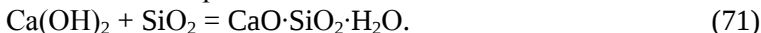
Твердение известкового строительного раствора на воздухе обусловлено следующими процессами: 1) высыханием раствора, в результате чего кристаллы Ca(OH)_2 сближаются и срастаются; 2) карбонизацией гидроксида кальция при взаимодействии с содержащимся в воздухе углекислым газом. Кристаллы CaCO_3 срастаются с Ca(OH)_2 и упрочняют строительный раствор.

Гидратным твердением называют процесс превращения в камневидное тело растворных смесей на основе молотой негашеной извести:



Процесс твердения обуславливается взаимным сцеплением и срастанием образующихся частичек Ca(OH)_2 с наполнителем.

Гидросиликатным твердением называют процесс превращения известково-кремнеземистых смесей в камневидное тело:



Образование гидросиликата кальция приводит к упрочнению составов по мере их твердения.

Процесс взаимодействия Ca(OH)_2 и SiO_2 ускоряется при повышении температуры. Это достигается в специальных реакторах гидротермального синтеза – автоклавах. Изделия из тонкомолотых известково-песчаных смесей в них обрабатывают водяным паром при температуре 174–200 °С и давлении 0,8–1,5 МПа.

Так получают силикатный кирпич и строительные силикатные камни.

Воздушную известь применяют при получении строительных растворов и штукатурок, при изготовлении бетонов, плотных и ячеистых силикатных (автоклавных) изделий, смешанных гидравлических вяжущих (известково-шлаковых, известково-пуццолановых цементов), известковых красочных составов.

Гидравлическая известь

Гидравлической известью называют продукт, получаемый при нагревании недоспекания мергелистых известняков, содержащих 6–25 % глинистых и тонкодисперсных песчаных примесей и включения карбоната магния.

В процессе нагревания мергелистого известняка (900–1100 °С) образуется негашеная известь CaO (реакция 66), при этом минералы глин (например, каолинит) разлагаются с образованием свободных оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , которые затем взаимодействуют с CaO с образованием силикатов ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и алюминатов ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) кальция, что подробнее рассмотрено далее. Наличие этих соединений придает извести гидравлические свойства.

В отличие от воздушной гидравлическую известь после обжига подвергают дроблению и помолу.

При гидратации и твердении гидравлической извести протекают физико-химические процессы, характерные для твердения воздушной негашеной извести и полученных силикатов ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), алюминатов ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) кальция.

Гидравлическую известь используют для изготовления кладочных, штукатурных растворов, бетонов низких марок, пригодных для эксплуатации в сухих и во влажных средах. На ее основе получают смешанные цементы.

§ 27. Гипсовые вяжущие вещества

Гипсовыми вяжущими веществами называют порошковидные материалы, состоящие из полуводного гипса $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или ангидрита CaSO_4 .

В зависимости от условий термической обработки они разделяются на *низкообжиговые* (110–180 °С), состоящие главным образом из полуводного гипса $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, и *высокообжиговые* (600–1000 °С), основой которых является ангидрит CaSO_4 .

Низкообжиговые гипсовые вяжущие вещества

К низкообжиговым гипсовым вяжущим относятся строительный и высокопрочный гипс.

Строительный гипс получают при нагревании природного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в открытых аппаратах (печах или варочных котлах) при температуре 120–180 °С, при этом кристаллизационная вода удаляется в виде пара, происходит частичное обезвоживание двуводного гипса и превращение его в полуводный:



В этих условиях кристаллизация полуводного гипса затруднена, и он образуется в микрокристаллической β -форме ($\beta\text{--CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), характеризующейся повышенным запасом энергии и развитой поверхностью. Получаемое вяжущее вещество содержит в основном мелкие кристаллики полуводного гипса $\beta\text{--CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, частично неразложившийся двуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит CaSO_4 .

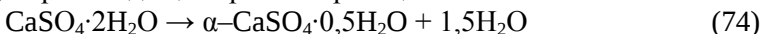
При одинаковом химическом составе вещество может иметь различные кристаллические решетки. Эти разновидности (модификации, кристаллические формы) вещества обозначают буквами α , β , γ и т. д. перед его химической формулой.

При гидратационном твердении полуводный гипс присоединяет 1,5 моля воды и превращается в двуводный гипс:



Строительный гипс применяют при производстве гипсовой штукатурки, перегородочных стеновых плит и панелей, работающих при относительной влажности воздуха не выше 65 %.

Высокопрочный гипс. Основой высокопрочного гипса является крупнокристаллическая α -форма полуводного гипса ($\alpha\text{--CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), получаемая нагреванием природного гипса при 105–130 °С во влажной среде (при повышенном давлении в автоклаве или при нормальном давлении в водных растворах солей). Происходящая при этом реакция



отличается от реакции получения строительного гипса (72) тем, что вода удаляется не в виде пара, а в жидкой форме.

Превращение двухводного гипса в полуводный происходит в жидкой среде. В этом случае кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ получаются крупными и плотными.

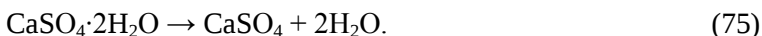
Реакция твердения высокопрочного гипса, так же как и строительного, протекает по уравнению (73). Растворимость α -формы несколько ниже, чем β -формы полуводного гипса, и скорость твердения заметно понижается. В то же время из-за пониженной удельной поверхности $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в его тесто вводится меньше воды, и поэтому продукт твердения – гипсовый камень – более плотный и прочный, чем продукт твердения $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Высокопрочный гипс используется для изготовления форм в металлургической и машиностроительной промышленности.

Высокообжиговые гипсовые вяжущие вещества

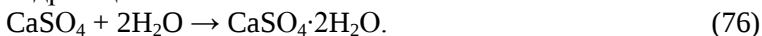
К высокообжиговым гипсовым вяжущим веществам относятся *ангидритовые вяжущие* и *эстрих-гипс*.

Ангидритовые вяжущие вещества состоят в основном из ангидрита – безводного сульфата кальция CaSO_4 , который получают нагреванием природного гипса при температуре 600–700 °C:



Кроме искусственно полученного ангидрита в качестве вяжущего вещества может быть использован природный минерал ангидрит CaSO_4 .

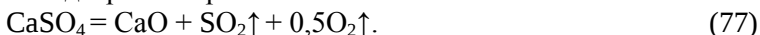
При твердении ангидритового вяжущего происходит реакция гидратации:



В отличие от полуводного гипса, ангидрит гидратируется медленно. Для ускорения твердения используют добавки – ускорители твердения. К ним относятся гашеная и негашеная известь, добавляемая к ангидриту при его помоле в количестве 5–10 %. Аналогичный эффект достигается введением в состав ангидритового теста растворимых сульфатов и гидросульфатов, например, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KHSO_4 .

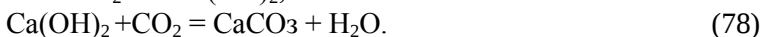
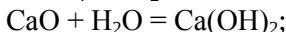
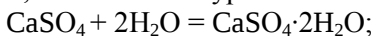
Ангидритовые вяжущие вещества применяют для приготовления кладочных и отделочных растворов, производства теплоизоляционных материалов, искусственного мрамора, декоративно-отделочных работ.

Эстрих-гипс – продукт, получаемый нагреванием природного гипса при температуре 800–1000 °С. При этом происходит реакция дегидратации двуводного гипса (75), а ангидрит частично подвергается разложению:



Образующееся вяжущее вещество содержит в основном CaSO_4 и 4–10 % CaO .

Реакции гидратации, происходящие при твердении эстрих-гипса, описываются уравнениями:



Эстрих-гипс твердеет медленно, но образующиеся продукты твердения имеют высокую водостойкость и отличаются хорошей прочностью. Так же как и в случае ангидритового вяжущего, в качестве добавки – ускорителя твердения применяют негашеную известь.

Эстрих-гипс применяют для изготовления полов.

§ 28. Магнезиальные вяжущие вещества

Магнезиальными вяжущими веществами называются порошковидные материалы, состоящие из оксида магния MgO (каустический магнезит) или смеси оксида магния MgO и карбоната кальция CaCO_3 (каустический доломит).

Каустический магнезит

Основой *каустического магнезита* является оксид магния MgO , получаемый путем термической декарбонизации природного магнезита MgCO_3 , в открытых аппаратах (печах) при температуре 700–800 °С:



В зависимости от температуры нагревания магнезита оксид магния отличается по химическим свойствам. Каустический магнезит MgO , полученный при температуре 700–800 °С, является химически активным и способен к гидратации.

При гидратационном твердении каустического магнезита образуется гидроксид магния:



Реакция гидратации протекает медленно, продукт гидратации имеет низкую прочность. Для ускорения процессов гидратации и твердения в качестве жидкости применяют концентрированные водные растворы солей магния – хлорида MgCl_2 и сульфата MgSO_4 .

При таком твердении каустического магнезита образуется кристаллогидрат основной соли – гидроксохлорид магния:

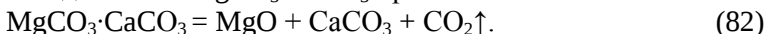


Продукт твердения обладает значительной механической прочностью в результате полимеризации образующейся основной соли магния. Магнезиальное вяжущее отличается высокой адгезией к различным наполнителям, например, древесине. Поэтому каустический магнезит используют для получения строительных материалов – *ксилолита* и *фибrolита*, где в качестве наполнителя используются древесные опилки и стружки.

Каустический магнезит применяют для изготовления бесшовных (ксилолитовых, фибролитовых) полов, искусственного мрамора, тепло- и звукоизоляционных материалов, облицовочных плит.

Каустический доломит

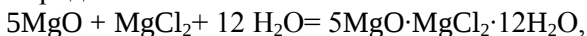
Каустическим доломитом называется порошок, состоящий в основном из смеси оксида магния MgO и карбоната кальция CaCO_3 , получаемой путем термической декарбонизации природного доломита $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ при 650–750 °С:



В условиях умеренного нагрева доломита менее термостойкая его часть (MgCO_3) подвергается термическому разложению с образованием химически активного MgO , а другая часть –

CaCO₃ практически не декарбонизируется. Поэтому каустический доломит состоит в основном из смеси химически активного MgO и инертного по отношению к воде CaCO₃.

При твердении каустического доломита образуется гидроксохлорид магния:



карбонат кальция CaCO₃ как микронаполнитель способствует повышению плотности и водостойкости продуктов твердения.

Каустический доломит применяют для изготовления ксилолита, фибролита, теплоизоляционных материалов.

§ 29. Портландцемент

Портландцемент (далее ПЦ) – гидравлическое вяжущее вещество, широко применяемое в строительном деле. Основу ПЦ составляет *klinker* – продукт спекания смеси известковых и глинистых пород, состоящий из силикатов, алюминатов и ферритов кальция.

Сырье

В качестве *сырьевых материалов* при изготовлении ПЦ используются карбонатные породы, содержащие CaCO₃ (известняк, мел) и алюмокремнеземистые породы, например, глины, содержащие каолинит Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O.

Сырьевая смесь подбирается так, чтобы обеспечить, с одной стороны, максимальное содержание в клинкере оксида кальция CaO, а с другой стороны – полное его химическое связывание в соединения (силикаты, алюминаты и ферриты кальция). Выполнение указанных требований достигается при массовом соотношении известняк:глина, равном 3:1. В качестве сырья применяют и мергели, представляющие собой природную смесь известняка и глин.

Для обеспечения требуемого соотношения оксидов в составе ПЦ используют *корректирующие добавки*, которые вводят в состав сырьевой смеси. Например, для увеличения содержания

Fe_2O_3 добавляют колчеданные огарки; для повышения количества SiO_2 вводят песок, трепел, опоку.

Весьма перспективно использование в составе сырьевых смесей техногенного сырья – отходов промышленного производства (доменных шлаков, топливных зол, нефелинового шлака и пр.).

Получение портландцементного клинкера

В процессе получения ПЦ можно выделить три основных блока операций: приготовление сырьевой смеси, обжиг и получение готового ПЦ. Целью первого блока операций является получение тонкомолотой и однородной смеси компонентов сырья. Такая смесь необходима для достижения приемлемой скорости и полноты протекания химических реакций при обжиге, которые идут между твердыми реагентами в отсутствие жидкой фазы.

В зависимости от способа смешивания компонентов различают мокрый и сухой способ производства портландцемента. Мокрый способ основан на том, что разнородные порошки легче равномерно перемешать, если смочить их водой. При *мокром способе* смешивание и измельчение сырьевых материалов производят в воде, сырьевую смесь получают в виде водной суспензии – шлама, содержащего 35–45 % воды. Существенным недостатком этого способа являются повышенные энергозатраты, поэтому он замещается на сухой способ.

При *сухом способе* помол и перемешивание компонентов производится в виде сухих порошков. Сухой способ производства менее энергоемок, так как не требуется высушивать исходную смесь, затраты теплоты при обжиге в 1,5–2 раза меньше, чем при мокром способе.

Обжиг сырьевой смеси производят в наклонных вращающихся печах, нагреваемых топливом до максимальных температур 1300–1450 °С. Загрузка сырьевой смеси производится с холодного (верхнего) конца печи. Со стороны горячего (нижнего) конца противотоком подается топливо (пылевидный уголь, мазут, природный газ).

Рассмотрим основные процессы, происходящие при обжиге сырьевой смеси. При этом условно выделим, следуя российскому ученому В.Н. Юнгу, шесть зон печи (рис. 19).

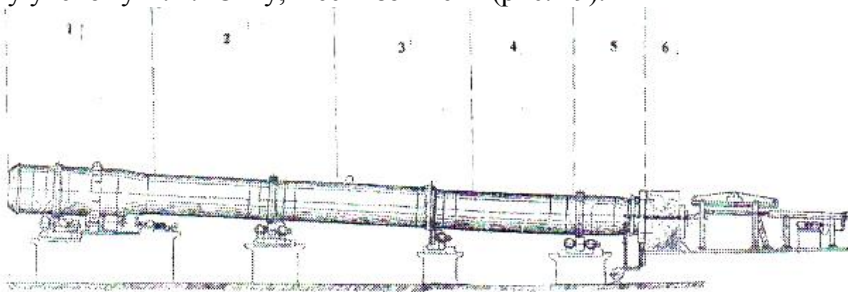


Рис. 19. Схема печи для получения цементного клинкера.

Цифрами обозначены зоны печи.

1 – зона испарения (удаление физически связанной воды). В ней происходит высушивание сырьевой смеси при постепенном ее нагреве до 200 °С.

2 – зона подогрева и дегидратации (удаление химически связанной воды). Температура сырьевой смеси в ней постепенно повышается от 200 до 700 °С. В этой зоне происходит дегидратация глин, выделение воды из их структуры, например, из каолинита:



Первая и вторая зоны при мокром способе производства цемента составляют совместно 50-60 % от длины всей печи.

3 – зона декарбонизации. Температура обжигаемой смеси в ней повышается от 700 до 1100 °С. В этой зоне происходит декарбонизация известняка CaCO_3 с образованием CaO :



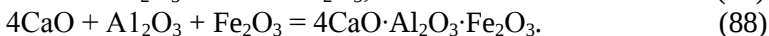
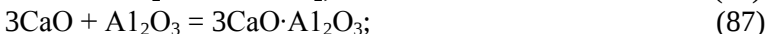
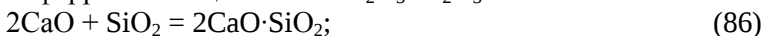
Эта реакция является эндотермической, поэтому в этой зоне потребляется большое количество теплоты. В ней также происходит разложение безводных глинистых минералов на оксиды:



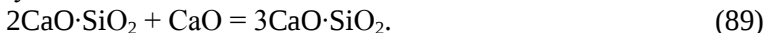
Здесь образуется оксид железа Fe_2O_3 за счет окисления соединений Fe(II) , входящих в состав глинистых минералов.

Оксиды CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 образуются в активной форме и начинают реагировать между собой. Однако достаточную скорость и полноту эти реакции приобретают при более высоких температурах.

4 – зона экзотермических реакций, составляющая 5–7 % от длины печи. Температура смеси в ней повышается до 1100 – 1250 °С. В этих условиях протекают твердофазные реакции с образованием силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и алюмоферрита кальция $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$:



5 – зона спекания, составляющая 10–15 % длины печи. В ней достигается максимальная температура 1450 °С. Часть материала (20–30 % по объему) плавится. В этой зоне происходит образование трехкальцевого силиката кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) в результате взаимодействия CaO и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$:



Здесь осуществляется также спекание материала, образование из него плотных гранул диаметром 4–20 мм. Получившийся материал называют *клинкером*.

6 – зона охлаждения. В ней создаются условия охлаждения, температура раскаленных зерен клинкера снижается от 1300 до 1000 °С. Часть расплава при этом кристаллизуется с выделением кристаллов клинкерных минералов, а часть застывает в виде стекла, окончательно формируются состав и структура клинкера. Дальнейшее охлаждение клинкера происходит в специальных холодильниках.

Полученный клинкер размалывают в тонкий порошок, при помоле добавляют 2–5 % мас. гипса ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) для регулирования сроков схватывания. В результате помола получают *портландцемент*.

Состав портландцементного клинкера и готового портландцемента

При обжиге сырьевой смеси в результате твердофазовых реакций, а также кристаллизации из расплава образуются, как указано выше, новые химические соединения – *клинкерные минералы*. Состав клинкерных минералов (табл. 18) принято выражать в виде оксидов, причем каждый оксид обозначается его начальной буквой. Например, CaO обозначают буквой С, Al_2O_3 – буквой А, Fe_2O_3 – F, SiO_2 – S, H_2O – Н. Формула двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при таком обозначении имеет вид C_2S .

Таблица 18

Основные минералы портландцементного клинкера

Название минерала	Формула	Условное обозначение	Содержание в клинкере, % мас.
Трехкальциевый силикат (алит)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	45–65
Двухкальциевый силикат (белит)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	15–30
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5–15
Четырехкальциевый алюмоферрит (целит)	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5–20

Следует отметить, что указанные в табл. 18 формулы отражают состав реальных клинкерных минералов лишь приближенно.

Соединения, образующиеся при синтезе клинкера, как правило, содержат примеси и других оксидов.

При исследовании клинкера первым трех обнаруженным в нём минералам были даны названия по первым буквам латинского алфавита – а, b, с: алит, белит, целит. *Алит* соответствует

по составу трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, *белит* – двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, *целит* – четырехкальциевого алюмоферрита $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Кроме указанных минералов клинкер может содержать небольшое количество алюминатов и алюмоферритов кальция другого состава (например, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), а также оксид магния MgO , оксид кальция CaO (не более 1 %) и аморфное вещество – *клинкерное стекло* (5–15 %), содержащее Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O .

Рассмотрим свойства основных клинкерных минералов и их влияние на свойства цемента.

Алит (трехкальциевый силикат) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (или C_3S) – основной носитель вяжущих свойств портландцемента, так как он обуславливает скорость твердения и прочность получаемого цементного камня. Качество цемента во многом определяется содержанием в нем этого минерала.

Цемент с высоким содержанием алита характеризуется быстрым твердением и высокой механической прочностью.

Белит (двухкальциевый силикат) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (или C_2S) менее активно взаимодействует с водой, чем алит. Белит твердеет медленно, но продукты его длительного твердения отличаются высокой прочностью.

Совместное содержание C_3S и C_2S в клинкере составляет около 75 %. Эти минералы в основном и определяют гидравлические свойства цемента.

Трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (или C_3A) быстро гидратируется и твердеет, но продукты его твердения не обладают высокой прочностью. Присутствие C_3A в клинкере является причиной сульфатной коррозии бетона.

Целит – четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (или C_4AF) занимает промежуточное положение по скорости гидратации между алитом и белитом.

Свойства клинкерных минералов и их содержание в цементе определяют его основные характеристики. При необходимости получения быстротвердеющего цемента желательно увели-

чение в нем содержания C_3S и C_3A . Если требуется цемент для возведения массивных гидротехнических сооружений, то следует ограничивать содержание в клинкере C_3S и C_3A , увеличивая содержание C_2S .

Взаимодействие клинкерных минералов с водой приводит в конечном счете к превращению цементного теста в прочный цементный камень. Важной составной частью этого процесса являются химические реакции между минералами цементного клинкера и водой. Эти реакции включают процессы *гидратации* и *гидролиза* клинкерных минералов.

Гидратация – присоединение воды к исходным безводным минералам или продуктам, образовавшимся при их первичном взаимодействии с водой. Результатом гидратации является возникновение новых продуктов – гидратов, из которых формируется структура цементного камня.

Гидролиз – разложение вещества под действием воды с образованием новых соединений. Так как клинкерные минералы (силикаты и алюминаты кальция) образованы сильным основанием и слабыми кислотами, то они подвержены гидролизу с выделением $Ca(OH)_2$.

Следует отметить, что реакции взаимодействия клинкерных минералов с водой многостадийны и достаточно сложны. Состав продуктов реакции изменяется в зависимости от соотношения между твердым веществом и водой, наличия других соединений в системе, продолжительности процесса гидратации. Поэтому, как правило, указываются конечные продукты взаимодействия клинкерных минералов с водой, лишь в некоторых случаях рассмотрены промежуточные формы.

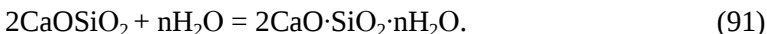
При взаимодействии с водой трехкальцевого силиката C_3S происходят процессы гидратации (присоединения воды) и гидролиза с выделением $Ca(OH)_2$:



Вода быстро насыщается гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$, который выделяется в твердеющем цементном камне в виде кристаллов.

Состав продуктов гидратации изменяется по мере твердения. Образующийся в конечном счете $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде кристаллов.

Взаимодействие C_2S с водой. Двухкальциевый силикат кальция также подвержен гидратации и гидролизу. Однако в цементе он находится совместно с C_3S , при гидролизе которого создается высокощелочная среда, что подавляет гидролиз 2CaOSiO_2 , поэтому C_2S подвергается преимущественно гидратации:

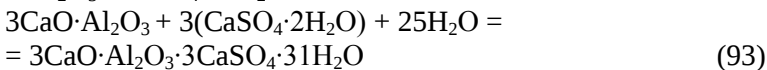


Скорость гидратации C_2S значительно меньше, чем C_3S . Для полной гидратации C_2S при нормальных условиях требуется 5–6 лет.

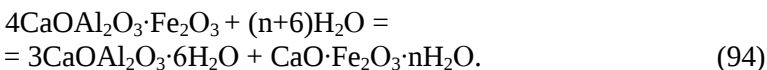
Трехкальциевый алюминат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ при взаимодействии с водой образует гидроалюминаты различного состава. При температуре выше 25°C наиболее устойчивым из них является $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Эта реакция развивается быстро. Уже через сутки твердения степень гидратации C_3A составляет 70–80 %. Чрезмерно быстрое взаимодействие C_3A с водой приводят к раннему структурообразованию в цементном тесте, в результате чего становится невозможным перемешивание, укладка, уплотнение бетонной смеси. Для исключения этого к клинкеру добавляют гипс ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), реагируя с которым C_3A образует малорастворимый гидросульфат алюмината кальция – *этtringит* $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$:



При взаимодействии с водой четырехкальцевого алюмоферрита $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ осуществляется процесс гидратации:



При взаимодействии портландцемента с водой клинкерные минералы образуют характерные для них гидраты. Вместе с тем минералы могут взаимно влиять на гидратацию.

В ряде случаев требуется ускорить или замедлить процесс гидратации цемента. Для этого используют различные приемы. Ускорение гидратационного твердения достигается тепловлажностной обработкой бетона или введением химических добавок, таких как CaCl_2 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 .

Замедление гидратации цемента достигается при введении химических добавок, в частности, содержащих сахарозу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

§ 30. Глиноземистый цемент

Этот цемент представляет собой гидравлическое вяжущее вещество, основу которого составляют алюминаты кальция, главным образом однокальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA). В небольших количествах глиноземистый цемент содержит также другие алюминаты кальция: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2), $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_5A_3), алюмосиликат кальция – геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (C_2AS), а также двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S).

Глиноземистый цемент по составу и свойствам значительно отличается от портландцемента. Он твердеет быстро, продукты его твердения обладают высокой прочностью.

Получение глиноземистого цемента. В качестве исходных материалов для получения глиноземистого цемента используют известняк CaCO_3 и боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Составленная из них сырьевая смесь нагревается до температуры 1250–1300 °С, при которой она спекается, образуя *клинкер*, или до температуры 1400–1500 °С, при которой она плавится, в результате чего получают *сплав*.

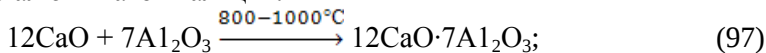
Последовательность химических реакций при образовании минералов глиноземистого цемента можно представить следующим образом. При нагревании боксита выше 300 °С выделяется глинозем Al_2O_3 :



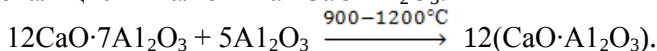
При температуре 800–1000 °С известняк разлагается с образованием извести СаО:



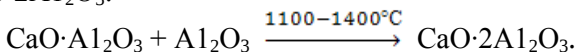
Взаимодействие между СаО и Al_2O_3 приводит к образованию алюминатов кальция:



Алюминат кальция $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ при более высоких температурах взаимодействует с оксидом алюминия Al_2O_3 , образуя однокальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$:

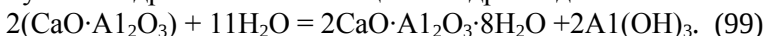


При дальнейшем нагревании однокальциевый алюминат СаО вступает в реакцию с оксидом алюминия с образованием $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$:

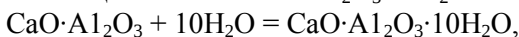


Получаемый в результате обжига сырьевой смеси сплав представляет собой плотный мелкозернистый камень. Его дробят, а затем размалывают. Измельчается он труднее, чем портландцементный клинкер, поэтому на помол расходуется больше энергии. Кроме того, бокситы являются более дорогим сырьем, чем известняк и глина. Поэтому стоимость глиноземистого цемента примерно в три раза больше, чем портландцемента, и выпускается он в значительно меньших количествах. Для расширения сырьевой базы при производстве глиноземистого цемента используют отходы производства алюминия.

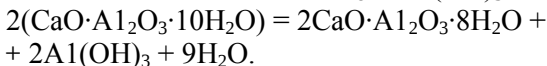
Взаимодействие глиноземистого цемента с водой. Основным минералом глиноземистого цемента является однокальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. При его взаимодействии с водой образуются гидроалюминат кальция и гидроксид алюминия:



Можно выделить две стадии этого процесса. Первоначально при взаимодействии $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с водой образуется гидроалюминат кальция состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:



затем из него выделяются C_2AH_8 и $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Образующаяся вода вновь взаимодействует с $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Эти реакции происходят, если температура не превышает 25°C . При более высоких температурах ($30\text{--}35^\circ\text{C}$ и выше) гидроалюминаты кальция CAH_{10} и C_2AH_8 превращаются в трехкальциевый гидроалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) с выделением $\text{Al}(\text{OH})_3$. В результате этого происходит уменьшение объема, возникают внутренние напряжения в цементном камне, и прочность его уменьшается в 2–3 раза. Поэтому глиноземистый цемент нельзя применять в условиях повышенной температуры, для бетонирования массивных конструкций, подвергать тепловлажностному воздействию.

Свойства и применение глиноземистого цемента. Глиноземистый цемент твердеет быстро. В отличие от портландцемента, у которого требуемая прочность обеспечивается после 28 суток твердения при нормальных условиях, глиноземистый цемент достигает требуемой прочности после 3 суток твердения. Быстрое твердение цемента сопровождается большим тепловыделением, что не мешает быстрому набору прочности в ранние сроки твердения. Это является большим преимуществом по сравнению с портландцементом.

Глиноземистый цемент не содержит C_3S и C_3A , поэтому при смешивании с водой в продуктах твердения не образуется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержание которого обуславливает многие виды коррозии цементного камня. Вследствие этого бетон, полученный из глиноземистого цемента, отличается большей стойкостью, по сравнению с бетоном на основе портландцемента, к действию пресной и морской воды.

Растворы щелочей разрушают глиноземистый цемент вследствие образования алюминатов, поэтому его нельзя смешивать с известью, портландцементом, использовать в средах, содержащих щелочи.

Глиноземистый цемент применяют благодаря его быстрому твердению для выполнения аварийных, ремонтных, монтажных работ.

§ 31. Коррозия цементного камня и бетона.

Защита бетона от коррозии

Факторы, обуславливающие коррозию бетона. При правильном изготовлении и эксплуатации бетон является долговечным материалом, сохраняющим свои свойства в течение многих десятилетий. Однако под действием различных факторов может происходить его коррозионное разрушение. Характер возможных коррозионных воздействий на бетон необходимо учитывать при строительстве и эксплуатации зданий и сооружений.

Коррозия бетона, как правило, связана с разрушением цементного камня, так как крупный и мелкий заполнители имеют более высокую коррозионную стойкость.

Коррозия бетона вызывается действием различных физических, химических, биологических факторов. К числу физических факторов относятся вибрация, истирание, удары волн, периодически повторяющиеся изменения температуры (ее сезонные и дневные колебания) и т.д.

В результате попеременного замерзания и оттаивания, нагрева и охлаждения возникают напряжения в структуре цементного камня, приводящие к его разрушению. Деформации бетона могут быть связаны с колебаниями влажности среды. Разрушающие напряжения могут развиваться и в результате проникновения в бетон растворов и их химического взаимодействия с продуктами твердения, цемента.

К биологическим факторам, вызывающим коррозию бетона, относится вредное воздействие бактерий и других микроорганизмов.

Химическая коррозия бетона, рассматриваемая далее подробнее, вызывается действием на него агрессивных сред, которые вступают во взаимодействие с составными компонентами цементного камня.

Коррозия бетона может быть обусловлена действием природных вод (речных, морских, грунтовых), промышленных и бытовых стоков, содержащихся в воздухе газов – CO_2 , SO_2 , H_2S .

Основные виды коррозии бетона. В зависимости от характера агрессивной среды выделяют три вида коррозии бетона:

1. Растворение составных частей цементного камня и удаление их из бетона. Такая коррозия наблюдается при действии на бетон мягкой воды.

2. Образование в результате химического взаимодействия между составными частями цементного камня и содержащимися в воде примесями растворимых веществ или продуктов, не обладающих вяжущими свойствами, что ослабляет структуру цементного камня.

3. Образование и кристаллизация в капиллярах, порах, трещинах бетона соединений, которые приводят к его разрушению. К числу таких соединений относятся продукты реакции, имеющие больший объем, чем исходные вещества.

Выделение видов коррозии бетона условно, так как часто бетон подвергается одновременному действию нескольких видов коррозии. Рассмотрим наиболее характерные случаи коррозионного разрушения цементного камня.

Коррозия выщелачивания представляет собой постепенное растворение и вымывание извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из бетона. Такой вид коррозии наблюдается при эксплуатации бетона в условиях фильтрации воды под давлением или прямого контакта с водой. Это явление обусловлено некоторой растворимостью основных компонентов цементного камня – гидросиликатов, гидроалюминатов, гидросульфалюминатов и, прежде всего, гидроксида

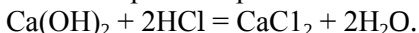
кальция. Так, пресная вода, проникая в бетон по трещинам, капиллярам, растворяет гидроксид кальция и выносит его из бетона. Поскольку при этом нарушается химическое равновесие между поровой жидкостью и составляющими цементного камня, последние подвергаются ступенчатому гидролизу, что ведет к ослаблению структуры и разрушению бетона. Для уменьшения разрушающего действия выщелачивающей коррозии необходимо получать бетон с возможно более плотной структурой, а также связывать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нем, вводя в цемент добавки, содержащие активный кремнезем SiO_2 .

Процесс выщелачивания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ затрудняется, когда на поверхности бетона в результате взаимодействия с углекислым газом воздуха образуется карбонат кальция CaCO_3 . Поэтому бетонные блоки для подводных гидротехнических сооружений перед погружением в воду выдерживают в течение нескольких месяцев на воздухе для образования в поверхностном слое CaCO_3 .

Кислотная коррозия бетона обусловлена действием на него растворов неорганических и органических кислот. Она относится ко второму виду коррозии.

При взаимодействии кислот и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, входящего в состав цементного камня, образуются растворимые соли, которые вымываются из бетона. Нерастворимые продукты реакции, такие как гидроксиды железа и алюминия, остаются в виде рыхлых масс, ослабляющих его структуру.

Агрессивность среды при кислотной коррозии оценивается водородным показателем, и при значении $\text{pH} \approx 6$ проявляется разрушающее воздействие растворов кислот на бетон. Следует отметить, что все виды портландцементов некислотостойки: 1%-ные растворы HCl , H_2SO_4 , HNO_3 сильно разъедают бетон за достаточно короткое время:



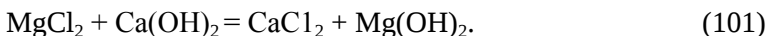
Разновидностью кислотной коррозии бетона является *углекислотная коррозия*. Она связана с повышенным содержанием углекислоты в воде. Углекислотная коррозия проявляется в рас-

творении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в кислой среде с образованием гидрокарбоната кальция:



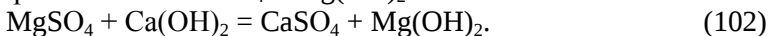
Наиболее стоек в углекислых водах глиноземистый цемент. Из органических кислот наиболее агрессивными являются молочная и уксусная.

Магнезиальная коррозия бетона обусловлена взаимодействием гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, входящего в состав цементного камня, с находящимися в воде растворимыми солями магния:

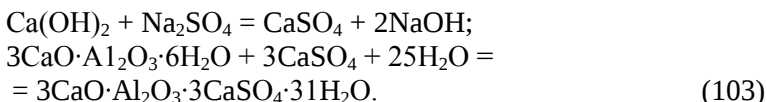


В результате этого образуется малорастворимый гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, не обладающий вяжущими свойствами. Он выделяется в виде рыхлого, проницаемого для воды осадка.

Если в воде содержится сульфат магния MgSO_4 , то взаимодействие его с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к образованию малорастворимых рыхлых масс CaSO_4 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Сульфатная коррозия относится к третьему виду коррозии бетона. Она связана с присутствием в природных или сточных водах сульфатов, которые вступают во взаимодействие с гидроксидом или гидроалюминатом кальция, входящими в состав цементного камня:



Образующиеся продукты реакции имеют значительно больший объем, чем исходные вещества. В результате этого развиваются внутренние напряжения, приводящие к разрушению цементного камня.

При строительстве зданий и сооружений необходимо предусматривать меры, обеспечивающие защиту бетона от коррозии, с учетом возможного агрессивного действия на него среды.

Защита бетона от коррозии. Для этого используется ряд методов с учетом особенностей агрессивной среды: 1) выбор

состава цемента; 2) получение бетона с высокой плотностью; 3) гидроизоляция бетона нанесением защитных покрытий.

Выбор состава цемента определяется характером агрессивной среды. Для повышения стойкости в сульфатных растворах нужно уменьшить содержание C_3A и повысить количество C_4AF при постоянном содержании C_3S и C_2S .

При действии на бетон мягкой воды из-за опасности выщелачивания необходимо связывать свободный $Ca(OH)_2$. Для этого в цемент вводят 30–50 % мас. добавок, содержащих активный кремнезем SiO_2 (трепел, диатомит и т.п.). В этом случае $Ca(OH)_2$ связывается в труднорастворимые гидросиликаты кальция, и коррозионная стойкость бетона повышается. Аналогичным образом влияют добавки доменных гранулированных шлаков. Высокой стойкостью против сульфатной, выщелачивающей, кислотной коррозии обладает глиноземистый цемент.

При повышении плотности бетона затрудняется проникновение в него агрессивных жидкостей, газов и их разрушающее действие. Высокая плотность и водонепроницаемость цементного камня обеспечивается при увеличении дисперсности цемента, введении в бетон добавок поверхностно-активных веществ.

В тех случаях, когда выбор состава цемента и повышение плотности бетона не могут обеспечить его надежную защиту от действия агрессивных сред, используют *гидроизоляцию*, обеспечиваемую нанесением защитных покрытий и облицовки. Это достаточно дорогой и трудоемкий метод защиты бетона от коррозии.

Для повышения водонепроницаемости бетона применяют специальные расширяющиеся цементы и полимерные добавки. В качестве полимерных добавок в бетон используют дивинилстирольный латекс, фуриловый спирт, водорастворимые алифатические смолы.

ГЛАВА VI. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Полимерные материалы получают все более широкое применение в строительстве, так как они имеют ряд несомненных преимуществ перед другими строительными материалами. Они обладают малой по сравнению с металлами плотностью и относительно высокой прочностью, что позволяет создавать эффективные элементы конструкций. Полимеры отличаются хорошими теплоизоляционными свойствами, стойки к действию кислот, щелочей и других химических соединений. Многие полимеры водонепроницаемы, обладают большой стойкостью к истиранию. Для них характерна высокая технологичность, позволяющая получать разнообразные изделия. Полимеры легко обрабатываются механическими методами, легко свариваются и склеиваются.

Наряду с этим полимеры имеют ряд существенных недостатков, таких как низкая стойкость при нагревании, повышенная ползучесть, высокий коэффициент термического расширения, способность воспламеняться и гореть. Некоторые полимеры могут выделять в окружающую среду вредные вещества.

В настоящее время полимеры получили распространение в строительстве в качестве материалов ограждающих и несущих конструкций, для отделки стен и покрытия полов, тепло- и звукоизоляционных материалов, для изготовления санитарно-технических изделий, красок, клеев, лаков. Рассмотрим некоторые особенности полимеров и основные их виды, используемые в строительстве.

§ 32. Состав и строение полимеров. Виды полимеров

Полимерами (от греческого «поли» – много, «мерос» – часть, доля) называют природные или синтетические соединения, молекулы которых состоят из большого количества повторяющихся групп атомов, соединенных химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвленные цепи или пространственные группы.

В зависимости от состава выделяют неорганические, элементоорганические и органические полимеры.

Неорганические полимеры не содержат в своем составе углерода. Их цепи состоят из атомов кремния, германия или других элементов, связанных между собой непосредственно (полисиланы, полигерманы) или через атомы кислорода (аморфный диоксид кремния SiO_2 , поликремниевые кислоты, силикатные стекла и т.д.).

Элементоорганические соединения в составе цепей содержат как атомы углерода, так и других элементов (кремния, алюминия и т.д.). При этом главная цепь может быть составлена атомами этих элементов, а боковые группы содержат атомы углерода. Главная цепь может состоять из атомов углерода, в этом случае в боковых цепях содержатся атомы других элементов. Примером элементоорганических полимеров являются достаточно распространенные кремнийорганические соединения.

Органические полимеры содержат в главной и боковых цепях атомы углерода. В состав этих соединений, кроме того, входят и атомы других элементов: водорода, кислорода, азота, серы, галогенов и т.д.

Молекулы полимеров могут быть большими по размеру. Молекулярная масса их достигает сотен тысяч и даже миллионов единиц. Вещества, имеющие молекулярную массу более 5000, принято называть *высокомолекулярными соединениями*. К числу низкомолекулярных относятся вещества с молекулярной массой менее 500. Если же молекулярная масса веществ составляет от 500 до 5000, то их называют *олигомерами*.

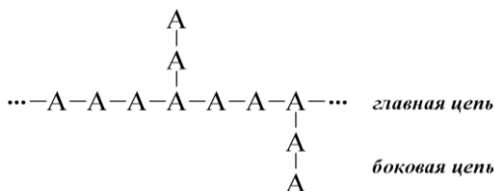
В строительстве обычно имеют дело с органическими полимерами, которые в основном и будут рассматриваться далее.

Исходные вещества, из которых получают полимеры, называют *мономерами*. Полимеры, молекулы которых построены из одинаковых звеньев, называют *гомополимерами*. Если же молекулы содержат несколько типов мономерных звеньев, соединения называют *сополимерами*.

Линейные, разветвленные, сетчатые полимеры. Мономерные звенья в молекуле полимера могут быть соединены различным образом. Обозначим мономерное звено символом $-A-$ и рассмотрим различные виды соединений таких звеньев в макромолекулы.

Если мономерные звенья образуют длинную цепь:

$\dots-A-A-A-A-A-\dots$, полимеры называют *линейными*. Если имеются боковые ответвления от главной цепи, полимеры называют *разветвленными*:



Если макромолекулы соединены между собой поперечными химическими связями в трехмерную сетку, полимеры называют *сетчатыми* или *пространственными*:



Характерными особенностями полимеров, определяемыми их строением, являются следующие. Отдельные звенья полимерной цепи могут достаточно легко поворачиваться друг относительно друга с сохранением валентного угла между атомами углерода, равного $109^{\circ}28'$. Это обуславливает гибкость молекул и высокую деформационную способность полимеров в целом. Второй характерной особенностью является наличие двух типов связей в полимерах. Химическая связь между атомами в их цепях отличается высокой прочностью (более 100 кДж/моль). Молекулы же между собой в линейных полимерах связаны значительно слабее – энергия связи меньше почти на 2 порядка, то есть в 100 раз. Это определяет изменение свойств полимеров по мере повышения температуры.

Фазовые и физические состояния полимеров. Для полимеров характерно аморфное состояние, хотя при определенных условиях некоторые из них могут иметь кристаллическое строение.

Находящиеся в аморфном состоянии полимеры могут быть в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Рассмотрим изменение деформации полимеров в зависимости от температуры – термомеханическую кривую (рис. 20) при действии внешних нагрузок.

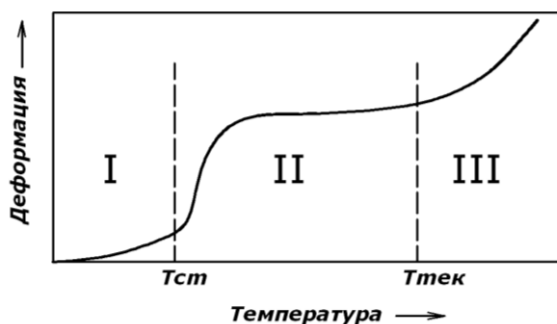


Рис. 20. Изменение деформации аморфных полимеров в зависимости от температуры: I – область стеклообразного состояния; II – область высокоэластического состояния; III – область вязкотекучего состояния

При низких температурах (ниже температуры стеклования $T_{ст}$) полимеры находятся в *стеклообразном* состоянии. При этом проявляются только колебания атомов вблизи положения равновесия. В целом же молекулы полимеров и их отдельные звенья не перемещаются. Механические свойства полимера в таком состоянии аналогичны свойствам упругого тела.

Если температура полимера превышает температуру стеклования $T_{ст}$, то отдельные звенья макромолекул могут совершать колебательные движения. В результате этого макромолекулы получают возможность изгибаться. Полимер переходит в *высокоэластическое состояние* (рис. 20), для которого характерны значительные обратимые деформации. Так как перемещение звеньев макромолекул осуществляется не мгновенно, то для установления равновесного состояния требуется определенное время, то есть деформация полимеров в высокоэластическом состоянии имеет релаксационную природу. Высокоэластическое состояние полимеров наблюдается в интервале от температуры стеклования $T_{ст}$ до температуры текучести $T_{тек}$.

При нагреве полимера выше температуры текучести $T_{тек}$ могут разрываться достаточно слабые связи между макромолекулами, которые получают возможность перемещаться друг относительно друга. Полимер переходит в *вязкотекучее состояние*, для которого характерны большие необратимые деформации.

§ 33. Природные и модифицированные полимеры

Природные полимеры. Древесина. К числу природных полимеров относится целлюлоза, природные каучуки, белки и др. Из них наиболее важное значение в строительстве имеет целлюлоза, составляющая основу древесины.

Целлюлоза (от латинского *cellula* – клетка) – высокомолекулярный полимер из группы полисахаридов, являющийся основной составляющей частью оболочек клеток растений.

Состав целлюлозы может быть выражен формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n обычно составляет около 3000, но может быть и значительно большим (6000–12000). Целлюлоза составляет основу ткани волокон стволов деревьев – древесины. У хвойных пород деревьев она содержит около 50 % целлюлозы, наряду с которой в её состав входят лигнин и гемицеллюлозы.

Лигнин (от лат. *lignum* – дерево) – природный полимер, состоящий из ароматических кислородсодержащих групп бензольного ряда. Его содержание в древесине составляет около 30 %. *Гемицеллюлозы* – полисахариды, входящие в состав растительных волокон.

Целлюлоза устойчива к действию щелочей, слабых окислителей. В воде, этиловом спирте, диэтиловом эфире она не растворяется. Под действием разбавленных кислот она не расщепляется, но при продолжительной обработке концентрированными растворами минеральных кислот при нагревании целлюлоза подвергается гидролизу, в результате чего в конечном итоге образуется глюкоза $C_6H_{12}O_6$.

Нитевидные макромолекулы целлюлозы жестко связаны между собой, поэтому высокоэластическое состояние, возникающее при нагревании многих полимеров, у неё отсутствует.

Древесина является важным, издавна используемым строительным материалом. Россия обладает примерно четвертью лесных массивов планеты. При этом в отличие от ископаемых ресурсов лес при рациональном пользовании восстанавливается и является неубывающим источником сырья.

Наряду с традиционными материалами из древесины, такими как доски, брусья, шпалы т.д. в строительстве широко используют клееные деревянные конструкции и изделия из отходов переработки древесины – *древесностружечные* и *древесноволокнистые* плиты.

Древесина отличается высокой прочностью. Так, прочность древесины сосны при стандартной 12%-ной влажности составляет при изгибе 80 МПа, при растяжении вдоль волокон – 155 МПа, при сжатии вдоль волокон – 45 МПа. В то же время древесина имеет небольшую плотность, составляющую у сосны 530 кг/м³, низкую теплопроводность. Древесина нерастворима в воде и органических растворителях, морозостойка, элементы древесных конструкций легко соединяются между собой с помощью гвоздей, клеев, врубок и т.д.

В то же время древесина имеет ряд недостатков, которые следует учитывать при её обработке, хранении и эксплуатации. Её прочность изменяется в широких пределах в зависимости от породы дерева, наличия сучков, трещин и т.д., а также при изменении влажности. Увлажнение древесины приводит к её набуханию, а высушивание часто вызывает коробление и растрескивание. Древесина имеет волокнистое строение, что приводит к анизотропии её свойств, то есть к их различию в разных направлениях (вдоль и поперек волокон). К числу недостатков древесины относится её горючесть и гниение, которое происходит в результате развития дереворазрушающих грибов.

Модифицированная древесина. Модифицирование (видоизменение, улучшение) синтетическими полимерами позволяет устранить недостатки натуральной древесины и улучшить её свойства. При этом становится возможным использовать многие

породы древесины, которые в естественном состоянии считаются непригодными для применения в строительстве, например, берёзу, ольху, осину, тополь.

Существо процесса модифицирования заключается в том, что натуральная древесина пропитывается органическими соединениями – мономерами или низковязкими олигомерами, которые затем переводятся в твердое состояние в результате нагревания, действия химических веществ или ионизирующих излучений.

Для пропитки древесины, то есть модифицирования, используют такие мономеры, как стирол и метилметакрилат, а также полимеры (олигомеры) аминокальдегидные, фенолоальдегидные, фурановые, полиэфирные, полиакриловые.

Используемые для пропитки синтетические полимеры не только заполняют поры и другие свободные объемы, но и вступают во взаимодействие с органическими соединениями, входящими в состав древесины. При этом в результате химических реакций изменяется состав функциональных групп, полярность молекул, образуются дополнительные боковые цепи и связи между макромолекулами.

Модифицирование древесины обеспечивает устранение таких её недостатков, как коробление, растрескивание, набухание, возгорание, загнивание. При этом сохраняются преимущества древесины: её малая плотность при высокой механической прочности, химическая стойкость, тепло- и звукоизолирующие качества. При модифицировании древесины наибольший эффект достигается тогда, когда исходный природный материал

имеет невысокий уровень свойств, то есть в случае древесины малоценных пород (ольха, тополь, береза).

Модифицирование древесины обеспечивает существенное улучшение её свойств. Так, сопротивление истиранию повышается в 2–2,5 раза, разбухание уменьшается в 10–15 раз, значительно увеличивается механическая прочность.

Модифицированная древесина успешно применяется в строительстве. Например, в жилых и общественных зданиях используют паркет из древесины ольхи или берёзы, модифицированной стиолом или метилметакрилатом. Такой паркет по сопротивлению истиранию превосходит покрытия из плиточных и рулонных материалов. Модифицированная фенолоспиртами и фенолсодержащими отходами древесина применяется для обшивки оросителей градиен тепловых электростанций, что существенно увеличивает межремонтные периоды их работы. Модифицированная древесина используется также для изготовления таких деталей конструкций и строительных машин, как втулки, штыри, шестерни, вкладыши и др.

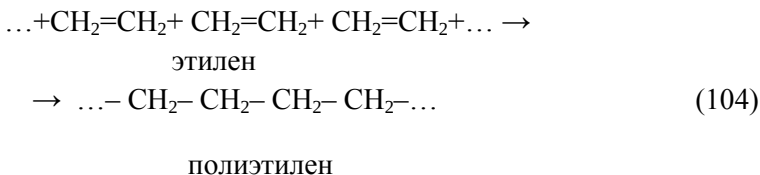
Наряду с природными и модифицированными полимерными материалами, прежде всего древесиной и продуктами её переработки, в строительстве широко применяются синтетические полимеры. Их структура и свойства определяются исходными веществами и условиями их изготовления.

Рассмотрим способы получения синтетических полимеров и их важнейшие виды, используемые в строительстве.

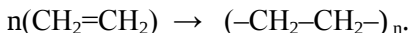
§ 34. Получение синтетических полимеров

Для получения синтетических полимеров используются два основных метода – полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация – это процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономера. При этом побочные продукты не выделяются. В реакцию полимеризации вступают мономеры, которые имеют кратные связи в молекулах (двойные и тройные) или неустойчивые (раскрывающиеся) циклы. Так, реакцию получения полиэтилена при полимеризации этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ можно представить в виде:



или в сокращенной форме:



Путем полимеризации получают такие распространенные в строительстве полимеры, как полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиизобутилен, полиакрилаты и др. Около 3/4 всех полимеров в настоящее время получают полимеризацией (цепной и ступенчатой).

Цепная полимеризация, как и другие цепные реакции, включает 3 стадии: *зарождение* цепи, её *продолжение* (рост) и *обрыв*. Зарождение цепи осуществляется в результате образова-

ния активных центров при взаимодействии с мономером инициатора или катализатора реакции.

В качестве *активных центров* при цепной полимеризации могут выступать свободные радикалы, то есть электронейтральные частицы, которые имеют один или два неспаренных электрона; положительно или отрицательно заряженные ионы и ион–радикалы. В зависимости от вида активных центров различают *радикальную* или *ионную* полимеризацию

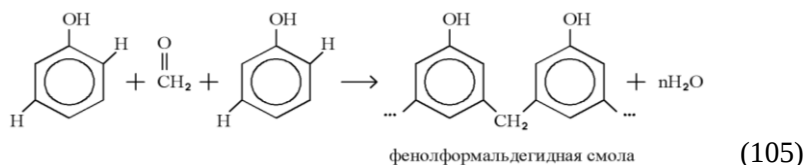
При цепной реакции промежуточные вещества нестабильны. Макромолекулы быстро увеличиваются до конечных размеров.

В промышленности полимеризацию осуществляют в блоке (массе мономера без растворителей), растворе, эмульсии или суспензии. При блочной полимеризации получают твердый полимер или его расплав, при полимеризации в растворе образуется осадок полимера или его раствор. При полимеризации в эмульсии получают дисперсию полимера в воде (латекс).

Поликонденсация – ступенчатый процесс образования макромолекул полимеров, в отличие от цепной реакции при полимеризации. В большинстве случаев поликонденсация сопровождается выделением низкомолекулярных веществ. Строение звеньев макромолекул, как правило, отличается от строения исходных мономеров вследствие отмеченного образования низкомолекулярных веществ. На отдельных стадиях реакции могут быть выделены промежуточные соединения.

В качестве примера поликонденсации можно рассмотреть взаимодействие фенола (C_6H_5OH) с формальдегидом ($CH_2=O$).

Реакция протекает в присутствии катализаторов: кислот (HCl и др.) или щелочей (NaOH, NH₄OH). Продуктом реакции является фенолформальдегидная смола, в качестве низкомолекулярного соединения выделяется вода:



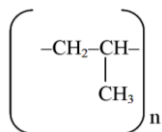
Поликонденсацию проводят в растворах, эмульсии, суспензии, твердой фазе. Таким способом получают фенолоальдегидные, фурановые, эпоксидные, карбамидные и другие полимеры.

Кроме описанных способов получения полимеров в настоящее время широко используются рассмотренная выше химическая модификация природных полимеров с целью изменения их свойств.

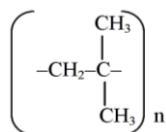
§ 35. Основные виды синтетических полимеров, используемых в строительстве

Полиэтилен – полимер, образующийся при полимеризации этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Наряду с *полипропиленом*



и *полиизобутиленом*



полиэтилен относится к числу полиолефинов, высокомолекулярных соединений на основе углеводородов. Этилен, который является сырьем для изготовления полиэтилена, получают из продуктов переработки нефти или каменного угля.

Используют разные способы получения полиэтилена, при этом получаемые продукты различаются по свойствам. *Полиэтилен высокого давления* получают при температуре 240–280 °С и давлении 150–300 МПа. В качестве инициатора реакции применяют кислород (0,05–0,1 %). *Полиэтилен низкого давления* получают при температуре не более 80 °С и давлении 0,25–0,5 МПа. Реакция осуществляется в растворителе – бензине. Катализатором реакции является смесь триэтилалюминия $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ и хлорида титана (IV) TiCl_4 (катализатор Циглера). *Полиэтилен среднего давления* получают при температуре 125–150 °С и давлении 3–4 МПа. Катализатором являются оксиды хрома (катализатор Филипса).

Молекулярная масса полиэтилена составляет от 10000 до 400000.

Полиэтилен является предельным углеводородом. Его плотность составляет от 0,91 до 0,97 г/см³, в толстых слоях он имеет белый цвет. Температура плавления полиэтилена нахо-

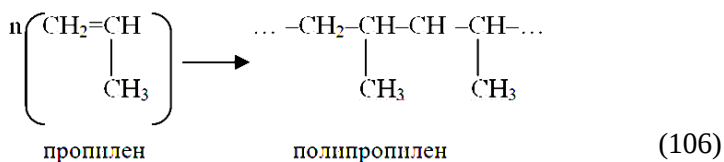
дится в интервале от 105 до 135 °С, прочность его при растяжении – от 12 до 40 МПа.

При нормальной температуре полиэтилен не растворим в органических жидкостях, устойчив к действию щелочей, солей, концентрированных соляной, фосфорной, муравьиной, уксусной кислот, разбавленных серной и азотной кислот. Концентрированные азотная и серная кислоты разрушают его.

Полиэтилен стоек к действию воды и непроницаем для её паров. Под действием кислорода воздуха, ультрафиолетовых лучей и нагревания полиэтилен стареет, свойства его ухудшаются. Температура эксплуатации изделий из полиэтилена составляет от –60 до +60 °С.

Из полиэтилена изготавливают трубы, пленки, фильтры, детали машин, механизмов. Из него формуют вентили, фильтры, детали насосов и вентиляторов. Литьем из полиэтилена получают санитарно-технические изделия. Широко применяется полиэтилен для гидроизоляции строительных конструкций.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена – бесцветного горючего газа, выделяемого из продуктов переработки нефти:



Полимеризацию осуществляют в присутствии катализатора в растворителе (бензине, пропане) при температуре 70 °С и давлении 1–4 МПа.

Полипропилен имеет более высокую, чем полиэтилен температуру плавления, составляющую 160–170 °С. Его плотность при 20 °С равна 0,9–0,91 г/см³, молекулярная масса составляет от 60000 до 250000, прочность при растяжении 30–35 МПа.

При контакте с медью, марганцем, их сплавами полипропилен легко окисляется. По стойкости к действию воды, растворов кислот, щелочей, солей полипропилен не уступает полиэтилену, но превосходит его по теплостойкости и механическим свойствам. Температура эксплуатации изделий из полипропилена составляет от 20 до 110 °С.

Из полипропилена изготавливают пленки, листы, трубы, детали машин и механизмов, санитарно-технические изделия.

Поливинилхлорид получают путем полимеризации винилхлорида



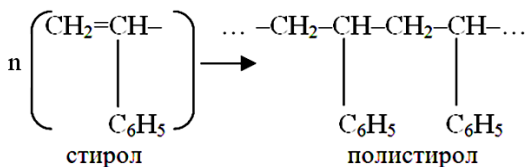
Полимеризацию проводят в эмульсии (основной способ), суспензии или блочным методом. Молекулярная масса поливинилхлорида составляет от 100000 до 300000.

Для переработки поливинилхлорида требуется введение пластификаторов. Пластифицированный поливинилхлорид называется пластиком, не пластифицированный – винипластом.

Поливинилхлорид отличается высокой прочностью. Предел прочности при растяжении винипласта составляет 45–70 МПа, пластика 10–25 МПа. Он стоек к действию воды, растворов кислот и щелочей низкой концентрации, углеводов, спиртов, газов. Поливинилхлорид не воспламеняется, так как содержит в своем составе большое количество хлора.

Винипласт применяют для изготовления труб, различных деталей, жестких пенопластов. Пластикат используют для получения линолеума, гидроизоляционных пленок, моющихся обоев, искусственной кожи.

Полистирол получают в результате полимеризации стирола:



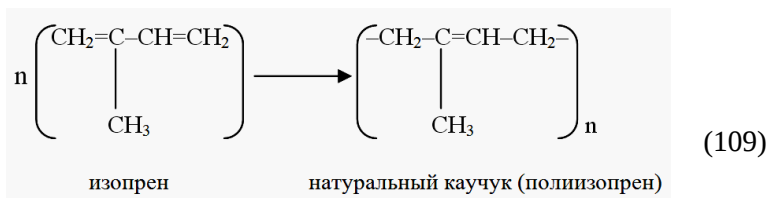
Стирол представляет собой прозрачную жёлтую жидкость, получаемую путем дегидрирования этилбензола в присутствии водяного пара. Полимеризацию стирола проводят в лаке, растворе, эмульсии, суспензии.

Полистирол является прозрачным, твёрдым, жёстким материалом, стойким к действию многих химических веществ: серной, фосфорной, борной кислот, щелочей, растворов солей, малоконцентрированных растворов соляной и уксусной кислот. Он разрушается концентрированной азотной кислотой. В ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах, сероуглероде полистирол растворяется. Молекулярная масса полистирола составляет от 50000 до 200000. При малой молекулярной массе он хрупок и имеет небольшую прочность при растяжении. При средней и высокой молекулярной массе полистирол имеет прочность при растяжении 35–50 МПа, при изгибе 56–135 МПа. Теплостойкость полистирола составляет 80 °С. Он склонен к старению, со временем в изделиях могут возникать большие внутренние напряжения, вызывающие их растрескивание.

Для устранения хрупкости полистирола осуществляют со-полимеризацию стирола с каучуком, в результате чего получают ударопрочный полистирол.

В строительстве полистирол используют для получения пенопласта, широко применяемого в панельных конструкциях зданий. Из него изготавливают облицовочные плитки, ряд деталей.

Синтетические каучуки представляют собой группу материалов, получаемых полимеризацией углеводородов. Натуральный (природный) каучук является полимером изопрена:



Он содержится в млечном соке деревьев – каучуконосов.

Для повышения прочности и эластичности природного каучука его подвергают вулканизации, для чего вводят в него серу и подвергают термической обработке. Атомы серы обеспечивают связь между макромолекулами каучука, «сшивая» их.

В настоящее время в технике широко применяются синтетические каучуки, первый из которых получен в 1928–1930 гг. полимеризацией бутадиена по способу, предложенному российским ученым С.В. Лебедевым.

Синтетические каучуки состоят из гибких, преимущественно линейных макромолекул, что обеспечивает их высокую эластичность. Почти весь температурный интервал эксплуатации синтетических каучуков соответствует их высокоэластичному состоянию. В качестве мономеров при их получении используется бутадиен, стирол, изопрен, хлоропрен, акрилонитрил и др. Вулканизацией синтетических каучуков получают резины, имеющие повышенную прочность, нерастворимые в органических соединениях, не имеющие пластических деформаций.

В строительстве наибольшее применение нашли синтетические каучуки: бутадиеновый $(-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$, бутадиен-стирольный $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_m(-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$, бутадиен-нитрильный $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_m(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$, хлоропреновый $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$. Они используются при получении герметиков, линолеумов, гидроизоляционных материалов, мастик, клеев, плиток для покрытия полов.

Большую роль в технологии строительных материалов играют синтетические латексы (от лат. latex – сок), которые являются водными дисперсиями рассматриваемых полимеров. Их частицы с размерами от 0,1 до 2–3 мкм равномерно распределены в воде, не слипаются между собой и длительное время не оседают. Устойчивость латексов обеспечивается введением эмульгаторов, например, различных видов мыла – натриевых солей олеиновой, стеариновой или пальмитиновой кислот. Молекулы эмульгатора, имеющие гидрофобные группы атомов, адсорбируются на поверхности частиц полимера, предотвращая их столкновение и слипание.

Получают латексы путем полимеризации или сополимеризации в эмульсии. При этом под действием инициаторов реак-

ции мономер, находящийся в виде мельчайших капелек, полимеризуется, после чего непрореагировавший мономер удаляют из латекса.

Латексы, содержащие 20–30 % полимера, мало отличаются по вязкости от воды. В строительстве наибольшее применение получили бутадиен-стирольные латексы, изготавливаемые сополимеризацией исходной смеси, содержащей 30, 50 или 65 % стирола и обозначаемые СКС–30, СКС–50, СКС–65. Содержание бутадиена в сополимерных смесях равно соответственно 70, 50, 35 %. На основе этих соединений получают мастики или гидроизоляционные составы, имеющие хорошие адгезионные свойства, безопасные в пожарном отношении, устойчивые при хранении. Бутадиен-стирольные латексы образуют прочные, долговечные, водостойкие пленки.

Латексы используют также для получения бетонополимеров, рулонных полимеров для покрытия полов, красок.

Описанные выше материалы получают полимеризацией. Рассмотрим также соединения, получаемые поликонденсацией – конденсированные смолы.

Фенолоальдегидные смолы. Для их производства используется фенол C_6H_5OH и альдегиды, простейшим из которых является формальдегид $CH_2=O$. Реакция поликонденсации, происходящая при получении фенолоформальдегидных смол, рассмотрена выше (реакция (105)).

Фенолоальдегидные полимеры в зависимости от соотношения взаимодействующих компонентов могут быть термопластичными (новолачные) или термореактивными (резольные).

Новолачные полимеры при нагревании размягчаются обратимо, резольные твердеют необратимо.

Благодаря высокой прочности и теплостойкости феноло-формальдегидные полимеры получили широкое применение при изготовлении древесностружечных и древесноволокнистых плит, слоистых пластиков, водостойкой фанеры, клеев и т.д. При использовании таких материалов необходимо учитывать возможность выделения фенола внутри помещений и обеспечить его содержание не выше пределов, допускаемых санитарными нормами.

Аминоальдегидные смолы. Это полимеры, получаемые поликонденсацией альдегидов с амидами, например, формальдегида $\text{CH}_2=\text{O}$ с мочевиной $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ или её производными (карбамидные полимеры).

Карбамидные полимеры, изготавливаемые в виде водных растворов и эмульсий, используют в качестве связующих при получении слоистых пластиков, минераловатных изделий и т.д. Твердение таких полимеров может происходить как при повышенной температуре, так и при комнатной. В последнем случае для его ускорения вводят добавки органических или минеральных кислот.

Фурановые полимеры. Такие полимеры получают из фурфурола, фурилового спирта и ацетона. Они обладают высокой стойкостью к действию кислот, щелочей, солей, растворителей, хорошо совмещаются с другими полимерами, имеют высокую теплостойкость (300–400 °C).

Фурановые полимеры применяют при получении пенопластов, лаков, мастик, клеев. Пресс-материалы на основе фурановых полимеров используют для изготовления труб, арматуры, различных деталей.

Эпоксидные полимеры в составе макромолекул содержат

эпоксидные группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—CH—CH—} \end{array}$. Получают эти полимеры поли-
 $\begin{array}{c} \text{—H}_2\text{C—CH—CH}_2\text{Cl—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
 конденсацией эпихлоргидрина с фенолами, аминами, спиртами.

В качестве отвердителей эпоксидных олигомеров используют полиамины, амиды, полиспирты, дифенолы. Отвердевание может происходить как при повышенной, так и при комнатной температуре.

Эпоксидные полимеры менее хрупки, чем фенолоальдегидные. Наличие в их макромолекулах гидроксильных групп определяет хорошую адгезию к различным материалам — металлам, стеклу, керамике, бетону, дереву.

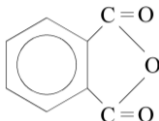
Эпоксидные материалы составляют основу водо- и химически стойких клеев, используемых для соединения разнообразных материалов. Такие клеи применяют при получении бетонополимеров, стеклопластиков, при монтаже систем водоснабжения и вентиляции, ремонтных работах. Антикоррозионные покрытия на основе эпоксидных полимеров обладают высокой химической стойкостью.

Глифталевые полимеры относятся к числу сложных полиэфиров, получаемых поликонденсацией многоатомных спиртов

и дикарбоновых кислот. Молекулы таких полимеров содержат

группы атомов .

Глифталевые полимеры получают поликонденсацией глицерина $\text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH}$ и фталевого ангидрида $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$:



При получении немодифицированных глифталевых полимеров глицерин и фталевый ангидрид берут в молярном соотношении 2:3. Модифицированные полимеры получают, совмещая продукты взаимодействия глицерина и ангидрида с маслами, жирами, кислотами, канифолью, содержание которых составляет от 33 до 70 %.

Глифталевые полимеры устойчивы к действию ароматических углеводородов, но растворимы в спиртах, ацетоне, циклогексане. Модифицированные глифталевые полимеры обладают теплоустойчивостью. Под действием кислорода воздуха они образуют прочные пленки, отличающиеся твердостью и блеском, поэтому используются при изготовлении эмалей, лаков, красок. Такие полимеры применяют и при получении линолеума и мастик.

Кремнийорганические полимеры относятся к числу элементоорганических соединений, содержащих в макромолекулах атомы кремния. Для их получения используют низкомолекулярные исходные вещества: алкилхлорсиланы $\text{R}(\text{SiCl}_3)$, $\text{R}(\text{SiCl}_2)$, $\text{R}(\text{SiCl})$ и алкилоксиланы – замещенные эфиры ортокремниевой

кислоты $R(\text{SiOR})_3$, $R_2(\text{SiOR})_2$, $R_3\text{SiOR}$, здесь R – углеводородный радикал.

Так как макромолекулы кремнийорганических соединений содержат связи Si–O, отличающиеся большой прочностью, для них характерна высокая стойкость к действию нагрева (до 400 °C и более). Эти полимеры имеют и ряд других ценных качеств – высокую устойчивость к действию слабых кислот и щелочей, минеральных масел, топлива, органических растворителей. Они обладают высокой морозоустойчивостью, но их недостатком является небольшая механическая прочность.

Используются кремнийорганические соединения для приготовления жаростойких лаков, эмалей, красок. На основе этих полимеров получают пенопласты, которые можно длительно эксплуатировать при температуре 250 °C. Кремнийорганические полимеры применяют также в качестве добавок в бетонах и для нанесения защитных покрытий на известняк, бетон, облицовочные камни, что обеспечивает повышение их долговечности.

§ 36. Пластмассы

Пластмассами называют вещества, состоящие в основном из высокомолекулярных соединений и обладающие пластичностью (текучестью) в процессе переработки их в изделия. Это достигается обычно нагреванием пластмасс и позволяет получать из них изделия методом пластического формования. После

охлаждения такие материалы становятся твердыми и упругими. Для регулирования свойств в их состав наряду с синтетическими высокомолекулярными соединениями вводятся наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красящие вещества и некоторые другие добавки.

Наполнители используются для изменения свойств пластмасс и уменьшения расхода синтетических полимеров, который может быть сокращен в 1,3–3 раза, что приводит к снижению стоимости изделия. Введение наполнителей обеспечивает повышение механической прочности пластмасс, увеличение их теплостойкости, уменьшение усадки материала при получении изделий.

По своему составу наполнители могут быть органическими и неорганическими. К числу *органических наполнителей* относятся стружка, опилки, отходы целлюлозного производства, бумага, хлопчатобумажные ткани, измельченные отходы пластмассового производства и т.д. *Неорганическими наполнителями* служат асбест, стекловолоконные материалы, пылевидный кварц, слюда, тальк.

В зависимости от формы частиц наполнители разделяются на порошкообразные, волокнистые и листовые. Примерами *порошкообразных* наполнителей являются древесная мука, молотое кварцевое стекло, тальк, каолин и т.д. К числу *волокнистых* наполнителей относятся асбестовое и стекловолокно, древесные и синтетические волокна, отходы текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. *Листовыми* наполнителями служат бумага, ткани, древесный шпон, стеклошпон и т.д.

Зерна, нити или слои наполнителей создают препятствия при распространении трещин в материале, что обеспечивает увеличение механической прочности пластмасс. Другой причиной её повышения является ориентация молекул полимера у поверхности частиц наполнителя. Упорядоченность их расположения приводит к упрочнению материала.

Пластификаторы. Их введение в состав пластмасс позволяет улучшить такие свойства материала как морозостойкость, сопротивление ударным нагрузкам, эластичность, уменьшить усадочные напряжения. Введение пластификаторов облегчает переработку пластмасс. Вместе с тем действие пластификаторов может приводить и к нежелательным последствиям: понижению теплостойкости, увеличению влагопроницаемости материала, склонности к старению.

В качестве пластификаторов используются жидкие и смолообразные вещества с высокой температурой кипения. К их числу относятся фталаты – сложные эфиры фталевой кислоты (дибутилфталат, диоктилфталат), адипинаты – эфиры алифатических карбоновых кислот (динзооктиладипинат), эфиры фосфорной кислоты и другие вещества.

Действие пластификаторов обусловлено тем, что их молекулы, размещаясь между макромолекулами полимера, ослабляют энергию взаимодействия последних и облегчают их скольжение относительно друг друга, поэтому введение пластификатора может приводить к уменьшению механической прочности пластмассы. С целью регулирования свойств пластмасс в их состав вводят и другие добавки: стабилизаторы, красящие вещества и т.д.

§ 37. Лаки, краски, клеи, герметики

Лаки и краски являются материалами, наносимыми на поверхность материалов в жидком виде тонким слоем. После отвердевания такие покрытия образуют пленку, прочно соединенную с основанием. Кроме лаков и красок, к числу лакокрасочных материалов относятся также грунтовки и шпатлевки, используемые для получения однородного и ровного слоя при подготовке поверхности к окраске, растворители и разжижители лаков и красок, отвердители красок и ряд других материалов.

Лакокрасочные материалы используют для архитектурной отделки зданий, придания помещениям красивого вида, создания в них требуемых санитарно-гигиенических условий. Нанесенные на поверхность металла, дерева, бетона и т.д. лакокрасочные покрытия обеспечивают защиту от коррозии, повышение долговечности конструкций. Иногда такие покрытия имеют специальное назначение – огнезащитные, антисептические и т.д.

Краски. В их состав входят связующие вещества, называемые пленкообразователями, пигменты, растворители. В качестве связующих веществ в различных составах красок используют следующие материалы: олифу – в масляных красках; полимеры – в полимерных красках; производные целлюлозы – в нитролаках; животные и казеиновые клеи – в клеевых красках; неорганические вяжущие вещества – в известковых, силикатных, цементных красках.

Связующие вещества обеспечивают надежное сцепление покрытия с основанием после затвердевания, а также прочность и твердость образующейся пленки, её влагонепроницаемость, стойкость к агрессивному действию среды. Пленкообразователи переходят в твердое состояние в результате таких процессов, как испарение растворителей, полимеризация, поликонденсация, окисление.

Другим основным компонентом красок являются *пигменты*. Это тонкомолотые порошки, нерастворимые в пленкообразователе. Их окраска определяет цвет краски. Пигменты способствуют уменьшению усадки пленки краски при её твердении, повышают её долговечность, замедляют разрушение от действия света.

В составе красок, используемых при выполнении строительных работ, применяют в основном неорганические пигменты – оксиды или соли металлов. Примером пигментов являются цинковые белила (ZnO), титановые белила (TiO_2), литопоновые белила (смесь ZnS и BaSO_4), оксид хрома Cr_2O_3 оливково-зелёного цвета. Пигменты жёлтого, коричневого, синего, красного, чёрного цвета получают, используя соединения свинца, железа, марганца, хрома.

Лаки представляют собой растворы полимеров или олигомеров в органических растворителях. Кроме этих компонентов, лаки могут содержать также пластификаторы, отвердители и некоторые другие добавки, способствующие улучшению качества получаемого покрытия.

Можно привести ряд примеров лаков, широко используемых при выполнении строительных работ. *Битумный* (асфаль-

товый) лак, представляющий собой коллоидный раствор битума в легко испаряющемся растворителе, образует водостойкую пленку чёрного цвета, наносимую для защиты от коррозии канализационных и газовых труб, металлических частей санитарно-технического оборудования. *Битумно-масляные* лаки применяются для окраски перил, оград и т.д. Для нанесения покрытий на дерево, фанеру, древесностружечные плиты используют *нитролаки, смоляные и масляно-смоляные лаки*.

Композицию из лака и пигмента называют эмалевой краской или сокращенно *эмалью*. Пленкообразователями в них служат глифталевые, перхлорвиниловые, алкидно-стирольные полимеры, синтетические смолы, эфиры. Используют эмали для внутренних и наружных малярных работ.

Клеи. Клеями называют вещества, способные прилипнуть к поверхности различных материалов и, затвердевая, соединять их. Клеи представляют собой растворы, расплавы или дисперсии полимеров, а также олигомеров или мономеров. Твердение клеев может происходить при комнатной температуре (15–25 °С) – клеи холодного твердения или при нагреве до 120–180 °С – клеи горячего твердения.

Свойства клея после этого твердения определяются сцеплением его с покрываемой поверхностью – *адгезией* к склеиваемому материалу и прочностью самого слоя клея между соединяемыми поверхностями – *когезией* в нем. Адгезия клея зависит от степени шероховатости склеиваемой поверхности; тщательности её очистки от загрязнений, препятствующих склеиванию; химических свойств клея и склеиваемого материала. Наиболее прочное склеивание обеспечивается в случае хемосорбции клея на поверхности материала.

В промышленности используются клеи на основе таких синтетических материалов, как эпоксидные, полиуретаны, полиэферы, полиамиды, поливинилацетаты, кремнийорганические соединения и т.д. При склеивании древесины находят применение фенолоальдегидные и мочевиноальдегидные смолы при сравнительно высоком содержании альдегидов. Их хорошая адгезия обуславливается образованием химических связей с гидроксильными группами целлюлозы. Нагрев древесины, сопровождаемый уменьшением числа гидроксильных групп и образованием эфирных связей, приводит к ухудшению её соединения этими клеями.

Для приклеивания обоев, стабилизации латексных клеев и мастик в строительстве широко используют клеи на основе карбоксиметилцеллюлозы. Этот полимер изготавливают из целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$. Обработкой древесины, хлопчатника, стеблей кукурузы, камыша раствором едкого натра получают щелочную целлюлозу. В результате воздействия монохлоруксусной кислоты или её натриевой соли образуется карбоксиметилцеллюлоза, хорошо растворимая в воде. Наличие в этом полимере карбоксильных групп обуславливает его хорошую адгезию к склеиваемым материалам.

При соединении металлов часто используют клеи на основе полиамидных и эпоксидных смол. Последние применяют и при склеивании бетона, однако в этом случае могут использоваться и клеи на основе тонкомолотого портландцемента (с удельной поверхностью до $7000 \text{ см}^2/\text{г}$).

Герметики. При возведении зданий и сооружений неизбежны стыковые сопряжения между строительными изделиями (панелями, блоками и т.д.). Для их заделки, обеспечения возду-

хо- и влагонепроницаемости применяют материалы и изделия, называемыми *герметиками*. В качестве таких материалов могут быть использованы *мастики* из синтетических полимеров, которые отличаются от клеев повышенной вязкостью и более высоким содержанием наполнителей. Для герметизации швов применяют мастики холодного твердения – тиоколовые, получаемые на основе полисульфидных каучуков, а также силиконовые и бутилкаучуковые. В герметизируемое соединение строительных конструкций (швов) такие мастики вводят в пастообразном состоянии, но под действием добавок – ускорителей твердения они при температуре окружающей среды переходят в эластичное каучукоподобное состояние.

Битумно-полимерные герметики используют в горячем виде. Для обеспечения эластичности мастик битумы сочетаются с полимерами на основе каучуков. Такие мастики отличаются высокими эксплуатационными свойствами, хорошей адгезией, малой стоимостью.

§ 38. Свойства полимеров как строительных материалов

Во введении к данной главе кратко отмечены свойства полимеров, определившие их эффективное использование в строительстве. Рассмотрим этот вопрос подробнее, отметив как преимущества, так и недостатки органических полимеров.

Одним из важных преимуществ полимерных органических материалов и получаемых из них изделий является их малая плотность, которая составляет от 15 до 2200 кг/м³. Пенопласты,

изготавливаемые из синтетических полимерных материалов, имеют плотность 15–200 кг/м³. Используемые в строительстве пластмассы в 2–3 раза легче алюминия и в 5–8 раз легче стали и меди.

Снижение массы конструкций при использовании полимерных материалов в сборном домостроении позволяет в 3–4 раза уменьшить толщину стен по сравнению с бетонными, легко изменять планировку квартир, отказаться от мощного подъемно-транспортного оборудования при монтаже зданий, увеличить размер панелей.

Полимерные материалы и получаемые из них пластмассы обладают высокой механической прочностью. У слоистых пластиков прочность при растяжении выше, чем у конструкционной стали. Это позволяет использовать древеснослоистые пластики, бакелизованную фанеру в несущих конструкциях.

По значению коэффициента конструктивного качества (коэффициента прочности), равного отношению прочности материала к его плотности, составы на основе полимеров превосходят другие строительные материалы. Так, у кирпичной кладки этот коэффициент равен 0,02; у бетона марки 150 – 0,06; стали марки СТ–3 – 0,51, дюралюминия – 1,6. В то же время у древесины сосны он составляет 0,7; у стеклопластика – 2,2; древеснослоистого пластика – 2,5. Это позволяет создавать прочные и легкие конструкции.

Полимерные материалы обладают малой теплопроводностью, что обеспечивает их эффективное использование в ограждающих конструкциях. Коэффициент теплопроводности плотных пластмасс составляет от 0,22 до 0,68 Вт/(м·град), пористые

пластмассы имеют значение этого коэффициента до 0,03 Вт/(м·град), что близко к коэффициенту теплопроводности воздуха.

Важным свойством полимерных материалов является их высокая химическая стойкость, особенно у политетрафторэтилена, полиэтилена, полиизобутилена, эпоксидных смол, полистирола, поливинилхлорида. Это позволяет применять их для защиты строительных изделий от коррозии и для изготовления коррозионностойких изделий.

Полимерные материалы имеют малую истираемость, что важно при использовании их в качестве покрытия полов. По истираемости эти материалы не уступают керамическим плиткам и превосходят каменные плиты. Так, истираемость линолеума составляет 0,06; поливинилхлоридных плиток – 0,08, а гранита – 0,10 г/см³.

Пластмассы на основе полимерных материалов могут иметь различную окраску, что позволяет использовать изделия из них в декоративных целях. Сами же изделия изготавливаются высокопроизводительными методами литья, штампования, прессования и т.д., легко свариваются и скрепляются с другими материалами. Все эти качества определили широкое применение полимерных материалов в строительстве.

Однако следует учитывать и отрицательные качества полимерных материалов. У большинства из них невелика теплостойкость, часто она не превышает 60–80 °С. Ряд таких материалов являются горючими, при их горении выделяются токсичные вещества.

Полимерные материалы и изделия из них отличаются ползучестью, то есть подвержены деформациям при длительном воздействии механических нагрузок, особенно при повышенной температуре. У полимеров высок коэффициент термического расширения, он в 2,5–10 раз больше, чем у стали, и составляет от $25 \cdot 10^{-6}$ до $120 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Это необходимо учитывать при использовании изделий, имеющих большие размеры.

Модуль упругости полимерных материалов значительно меньше, чем у металлов. Так, у сталей он составляет 200 ГПа, у алюминия и его сплавов от 50 до 70 ГПа, а у пластмасс от 1 до 10 ГПа.

Следует учитывать и то, что свойства полимерных материалов могут существенно изменяться в зависимости от условий их эксплуатации или хранения, то есть они со временем подвержены *старению*. Это может быть обусловлено окислением под действием кислорода воздуха, а также деструкцией, разрывом химических связей между макромолекулами. Такие разрывы происходят под действием света, нагревания, радиации и т.д. Наименее стойки к старению полимеры, содержащие в молекулах двойные химические связи – некоторые виды каучуков. Значительно выше стойкость к старению у полимеров, не имеющих двойных связей, таких, как поливинилхлорид, полихлоропрен и др. При высоких температурах (от 200 до 400 °С) наблюдается деполимеризация, то есть распад макромолекул до мономеров.

Необходимо учитывать физиологическое действие ряда полимерных материалов, выделение ими вредных для организма человека веществ.

В целом, оценивая свойства полимеров, следует сделать вывод о том, что они являются высокоэффективными строительными материалами, использование которых позволяет снизить массу конструкций, сократить трудовые затраты в строительстве, расширить архитектурные возможности, применять современные индустриальные методы ведения работ. Использование одной тонны пластмасс в строительстве позволяет экономить 5,6 тонны стали; 3,4 тонны цветных металлов; значительную долю вложений, снизить трудозатраты.

Наряду с рассмотренным эффективным применением в строительстве органические полимеры достаточно широко используются в качестве добавок для улучшения свойств бетонных смесей и бетонов.

§ 39. Полимерные добавки, вводимые в бетон

С целью улучшения свойств бетона (повышения прочности, морозостойкости и т.д.), технологических характеристик бетонных смесей, экономии цемента при изготовлении бетона широко используется введение добавок, которые представляют собой химические соединения (часто в составе отходов производства) или тонкоизмельченные материалы такие, как шлак, зола, другие отходы производства. Известно большое количество таких добавок, их действие рассматривается при изучении строительных материалов. Ранее кратко отмечено влияние добавок, вводимых в бетон, на ускорение или замедление его твердения, повышение коррозионной стойкости.

Рассмотрим органические высокомолекулярные соединения, используемые в качестве добавок для изменения свойств бетонных смесей и бетона. Эти добавки обычно подразделяются по основному эффекту их действия. Наиболее часто органические соединения вводят в бетонную смесь в качестве: 1) *пластификаторов*, повышающих её подвижность и способствующих уменьшению количества воды, необходимого для получения требуемых свойств бетонной смеси – её удобоукладываемости, определяемой её подвижностью; 2) *воздухововлекающих добавок*, обеспечивающих появление в цементном камне большого количества мелких воздушных включений, что способствует повышению морозостойкости бетона.

Добавки, уменьшающие требуемое количество воды в бетонной смеси. Такие добавки называют *водопонизителями, пластификаторами*. Введение этих добавок способствует понижению количества воды, требуемого для получения определенной подвижности бетонной смеси. Это, в свою очередь, приводит к повышению прочности и долговечности бетона. Кроме того, введение добавок – водопонизителей обеспечивает следующие преимущества при изготовлении бетона: 1) экономию цемента при сохранении удобоукладываемости бетонной смеси, прочности и долговечности бетона. При этом одновременно обеспечивается уменьшение усадки и тепловыделения при его твердении, что важно при возведении массивных сооружений или бетонировании в условиях жаркого климата; 2) повышение подвижности бетонной смеси, то есть улучшение её удобоукладываемости при сохранении её состава, то есть прочности и долговечности бетона. Это имеет важное значение при изготовлении железобетонных конструкций с густым армированием, когда требуется высокая подвижность бетонной смеси.

К числу рассматриваемых добавок относятся следующие соединения.

Лигносульфонаты, представляющие собой кальциевые, натриевые или аммониевые соли лигносульфоновых кислот. Лигнин, как отмечено ранее, – содержащийся в древесине природный полимер. При сульфировании лигнина образуется лигносульфоновые кислоты. Обозначив группу атомов, соответствующую лигнину, символом R, можно представить лигносульфонат кальция формулой $((\text{RSO}_3)_2\text{Ca})_n$. Средняя молекулярная масса лигносульфонатов составляет 20000–30000. Получают их на целлюлозно-бумажных комбинатах при гидролизе древесины. Обычно в качестве добавки в бетон используют лигносульфонат кальция. Лигносульфонаты технические модифицированные сокращенно обозначаются ЛСТМ (ЛСТМ–1, ЛСМТ–2 и т.д.).

Лигносульфонаты, как и другие вещества аналогичного назначения, являются поверхностно-активными веществами, молекулы которых имеют полярную и неполярную группы атомов. Адсорбируясь на поверхности частиц цемента, молекулы лигносульфонатов облегчают их перемещение относительно друг друга. Как следствие, количество воды, необходимое для получения определенной подвижности бетонной смеси, уменьшается.

Лигносульфонаты вводят в бетонную смесь в небольшом количестве – 0,1–0,3 % от массы цемента. Большое их количество нежелательно, так как может привести к замедлению твердения цемента и набора прочности бетона. Иногда лигносульфонаты вводят совместно с укорителями твердения бетона, таки-

ми, как хлорид или формиат кальция или некоторыми другими солями.

Гидроксикарбоновые кислоты и их соли. Углеводы. Гидроксикарбоновые кислоты применяют в качестве водопонизителей, а также замедлителей схватывания бетона с пятидесятих годов прошлого столетия. Их молекулы содержат несколько гидроксильных групп ($-\text{OH}$) и одну или несколько карбоксильных групп ($-\text{COOH}$). При этом углеводородная цепь их достаточно короткая. Наиболее часто из этих соединений применяют глюконовую кислоту $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHON})_4\text{COOH}$, иногда лимонную $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, малеиновую

COOH

$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$, салициловую $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ кислоты и некоторые другие. Эти вещества могут содержаться в отходах производства, используемых в качестве добавки в бетон.

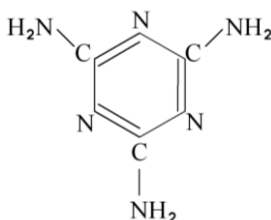
Для повышения подвижности бетонной смеси используют и природные углеводы такие, как сахарозу и глюкозу, а также гидроксилированные полимеры, получаемые путем частичного гидролиза полисахаридов, которые содержатся в природных материалах. Свойствами водопонизителей обладает и ряд других органических соединений – поливиниловый спирт, глицерин и т.д. Особую группу водопонизителей, обладающих весьма эффективным действием, составляют вещества, называемые суперпластификаторами.

Суперпластификаторы. Рассмотренные в предыдущем разделе добавки позволяют уменьшить требуемое количество

воды в бетонной смеси на 10–15 % при сохранении её подвижности. Более существенное уменьшение этого количества (на 30 %) достигается при введении другого класса добавок, отличающихся по своей природе от рассмотренных ранее. Такие добавки получили название *суперпластификаторов*. Их производство впервые было начато в Японии, затем в ФРГ. Суперпластификаторы выпускаются и в России.

Применение суперпластификаторов позволяет получать бетонные смеси с высокой подвижностью при сохранении прочности бетона. Их введение позволяет при сохранении свойств бетона получать большую экономию цемента, который является наиболее дорогостоящим компонентом бетонной смеси. При том же составе бетона за счет значительного уменьшения содержания воды при введении суперпластификаторов можно существенно увеличить его прочность

Наиболее эффективные суперпластификаторы представляют собой продукты конденсации сульфированного нафталина или сульфированного меламина с формальдегидом. Нафталин $C_{10}H_8$ содержит в молекуле сдвоенные бензольные кольца. Получают его из каменноугольной смолы. Меламин $C_3H_6N_6$:



получают из мочевины или дицианамида. Отечественные пластификаторы изготовляют на основе нафталинсульфокислоты или меламинасульфокислоты.

Введение суперпластификаторов способствует диспергированию частиц цемента, разделению их, так как в водной суспензии они обычно объединяются в агрегаты. Наличие молекул суперпластификатора облегчает перемещение частиц цемента, снижает требуемое количество воды при равной подвижности смеси.

Применение суперпластификаторов особенно эффективно при изготовлении густоармированных железобетонных конструкций, укладке бетонной смеси в фундаменты, междуэтажные перекрытия, настилы кровель, пролеты мостов. Применение этих добавок существенно облегчает перекачку бетонной смеси, её зачку при проведении реставрационных работ, заделке трещин и т.д.

Дозировка суперпластификаторов составляет 0,3–1 % от массы цемента. Их действие более эффективно, если они вводятся через несколько минут после затворения цемента водой. Это обусловлено тем, что при введении суперпластификаторов непосредственно с водой затворения значительная часть добавки взаимодействует с продуктами реакции между трехкальциевым алюминатом и гипсом.

Эффективность действия суперпластификаторов зависит от их молекулярной массы, которая может быть различной, а также от удельной поверхности цемента и количества в нем трехкальциевого алюмината, гипса, щелочей. Следует иметь в виду, что подвижность бетонной смеси, содержащей суперпластификато-

ры, достаточно быстро утрачивается (через 1–2 часа) после затворения, особенно при повышенной температуре (40 °С и более). При использовании этих добавок требуются более мягкие режимы тепловой обработки бетона.

Воздухововлекающие добавки. Такие добавки позволяют получить большое количество мелких воздушных пузырьков, распределенных в цементном камне, соединяющем зерна и куски заполнителя. Эффект действия этих добавок установлен в конце 30–х годов прошлого века в США. В настоящее время в США около 2/3 всего бетона изготавливается с воздухововлекающими добавками.

Вовлечение воздуха уменьшает расслоение и водоотделение бетонной смеси, повышает её подвижность, уменьшает требуемое количество воды, то есть эти добавки являются и водопонижителями (пластификаторами). Хотя плотность бетона за счет вовлечения воздуха может несколько понизиться, главным результатом использования таких добавок является существенное увеличение морозостойкости бетона, то есть его долговечности при попеременном замораживании и оттаивании.

Воздухововлекающие добавки относятся к числу поверхностно-активных веществ. Адсорбируясь на границе раздела вода – воздух, их молекулы ориентируются полярными группами к воде, неполярными (углеводородными цепями) – в сторону газовой фазы, что обеспечивает уменьшение поверхностного натяжения воды и стабилизацию воздушных пузырьков. Само вовлечение воздуха в бетонную смесь происходит при её перемешивании. Наличие воздухововлекающих добавок обеспечивает стабилизацию воздушных пузырьков и их достаточно равномерное распределение в образующемся цементном камне.

К числу воздухововлекающих добавок, являющихся обычно и водоупонизителями, относятся соли органических сульфокислот; соли кислот, получаемых из нефти и другие. Рассмотрим примеры таких добавок, вводимых в бетонную смесь в количестве 0,05–0,2 % от массы цемента. К ним относятся натриевые соли смоляных кислот, например, абиетиновой кислоты $C_{19}H_{22}COON$, входящей в состав канифоли. Добавка, содержащая абиетат натрия, называется смолой нейтрализованной воздухововлекающей (СНВ). К числу этих добавок относятся и нафтеновые кислоты, имеющие общую формулу $C_nH_{2n-1}COON$ (обычно $8 \leq n \leq 13$), их водорастворимые соли, а также синтетические жирные кислоты и их соли, растворимые в воде. Нафтеновые кислоты получают из щелочных отходов, возникающих при очистке едким натром дистиллатов нефти. Такие отходы представляют собой натриевые соли нафтенных кислот и называются мылонафтом. В качестве воздухововлекающих и пластифицирующих добавок при производстве бетона в нашей стране используется также омыленная растворимая смола, пластификатор адипиновый, кремнийорганические соединения; этилсиликат натрия и другие. Обычно воздухововлекающие добавки применяют в виде разбавленных растворов, имеющих плотность менее 1,1 г/см³.

Как отмечено выше, основная роль воздухововлечения – повышение морозостойкости бетона при его попеременном замораживании и оттаивании. Увеличение количества воздуха в нем приводит к резкому возрастанию количества циклов замораживания–оттаивания, необходимых для разрушения структуры бетона. Это связывают с тем, что за счет вовлечения воздуха образуется достаточный объем свободного пространства пор, что способствует уменьшению давления, возникающего при

превращении воды в лед, когда объем её возрастает на 9 %. Кроме того, в мелких порах значительная часть воды не замерзает и может перемещаться в соседние воздушные пузырьки, в результате чего давление внутри бетона при замораживании части воды не увеличивается.

Воздухововлечение влияет на цементный камень, увеличивая его морозостойкость. Крупный заполнитель бетона сам по себе должен быть достаточно морозостойким.

§ 40. Бетонополимеры

К числу недостатков бетона, широко используемого в строительстве материала, относится большое количество дефектов структуры, в первую очередь пор и капилляров различного размера. Они значительно уменьшают механическую прочность бетона, его долговечность и стойкость к действию агрессивных сред. Для устранения этого недостатка могут быть использованы полимеры. При этом, по-видимому, наиболее эффективна пропитка готовых бетонных и железобетонных изделий и конструкций соответствующего состава.

Пропитка бетона полимерами. Для этого используются жидкие полимерные материалы (эпоксидные, полиэфирные смолы, немодифицированные битумы, а также модифицированные синтетическими смолами и т.д.), мономеры (стирол, метилметакрилат) и композиции на основе этих материалов.

Глубина пропитки бетона вязкими веществами такими, как битумы, невелика и составляет 1–3 см. Жидкие мономеры пропитывают бетоны на глубину 10–20 см и более за короткое время. Заполнение пор в бетоне, пропитываемом мономером, будет тем больше, чем меньше влажность бетона. Полимеризация мономеров осуществляется непосредственно в бетоне. Для этого применяют, например, *термокаталитический* метод. В мономер перед пропиткой вводят инициаторы полимеризации. После окончания пропитки бетон нагревают до температуры 70–120 °С, при которой мономер превращается в твердый полимер, заполняющий поры и капилляры бетона.

В результате пропитки и полимеризации мономера в бетоне возникает особая структура, в которой полимер связывает различные участки бетона, плотно заполняя его дефекты. Происходит своеобразное дисперсное армирование бетона. Так как при полимеризации объем мономера стремился сократиться, то возникает обжатие минеральной основы материала (предварительно напряженное состояние, способствующее повышению прочности изделия). В результате этого свойства бетона значительно улучшаются.

Свойства бетонополимеров. По сравнению с исходными составами прочность при сжатии у бетонополимера возрастает в 2–10 раз. Это увеличение тем больше, чем выше содержание полимера в бетоне. Прочность при изгибе и растяжении также существенно увеличивается (табл. 19).

В случае тяжелого бетона введение каждого процента полимера приводит к увеличению прочности на 10–20 МПа. Менее эффективно упрочнение легких бетонов, так как они включают большое количество крупных и средних по размеру пор, при за-

полнении которых полимерная сетка в бетонах утолщается, и использование полимера становится менее эффективным. На один процент введенного полимера в этом случае достигается увеличение прочности бетона на 0,4–4 МПа.

Таблица 19

Свойства бетонов и бетонополимеров

Показатель	Исходный бетон	Бетонополимер
Предел прочности		
при сжатии, МПа	30–50	100–200
при растяжении, МПа	2–3	6–19
при изгибе, МПа	5–6	14–28
Модуль упругости при сжатии, МПа	$2,5 \cdot 10^4$ – $3,5 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^4$
Предельная деформация при сжатии	0,001	0,002
Прочность сцепления с арматурой, МПа	1–2	10–18

Деформация усадки	$50 \cdot 10^{-5}$	$0-5 \cdot 10^{-5}$
Деформация ползучести	$40 \cdot 10^{-5}-60 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}-8 \cdot 10^{-5}$
Водопоглощение, %	3–5	1
Морозостойкость, стандартных циклов	200	5000
Коррозионная стойкость к сульфатам и кислотам	Недостаточная	Высокая

В результате пропитки полимерами значительно повышается стойкость бетонов к действию агрессивных сред, так как предотвращается их доступ внутрь изделия. Материал становится водо- и газонепроницаемым, возрастает его долговечность.

Пропитка полимерами целесообразна для бетонов, работающих в агрессивных средах или суровых климатических условиях. Такая обработка может быть использована и для придания бетону специальных свойств (повышение электросопротивления, газонепроницаемость, декоративная окраска и т.д.), а также при ремонте и восстановлении изделий из бетона и железобетона.

Литература

1. Коровин Н.В. Общая химия.– М.: Высшая школа, 2002.– 558 с.
2. Курс химии. Часть II. Специальная для строительных институтов и факультетов. Под. ред. В.А. Киреева.– М.: Высшая школа, 1975.– 236 с.
3. Бердов Г.И., Емельянов Б.М. Химия. Учебник для строительных специальностей вузов.– Киев: Министерство образования Украины, 1993.– 392 с.
4. Стуаров В.И. Агасян Г.П. и др. Химия в строительстве.– М.: Лев, 2007.– 312 с.
5. Воробьев В.А., Комар Л.Г. Строительные материалы.– М.: Стройиздат, 1976.– 476 с.
6. Микульский Ф.В., Гаргенов В.И., Козлов В.В. Строительные материалы. Учебник для строительных специальностей вузов.– М.: Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2004.– 531 с.
7. Микульский В.Г., Горчаков Г.И., Козлов В.В., Куприянов В.Н., Орендлихер Л.П., Рахимов Р.З., Сахаров Г.П., Хрулев В.М. Строительные материалы (Материаловедение. Строительные материалы).– М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2007.– 519 с.
8. Хрулев В.М., Машкин Н.А., Дорофеев Н.С. Модифицированная древесина и ее применение.– Кемерово: Кем. кн. изд-во, 1988.– 120 с.