

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.....	8
ГЛАВА 2. СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ, СОСТАВА И СВОЙСТВ.....	10
2.1. Строение материалов. Общие сведения.....	10
2.2. Параметры и равновесие	12
2.3. Гомогенные и гетерогенные системы.....	13
2.4. Химический и минеральный составы.....	15
2.5. Классификация структуры	15
ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛЫ И АМОΡФНЫЕ ТЕЛА	18
3.1. Общие сведения о строении кристаллов и аморфных тел.....	18
3.2. Аморфные тела	19
3.3. Внутрикристаллические силы	20
3.4. Симметрия кристаллов	25
3.5. Пространственная решетка	27
3.6. Классификация кристаллов.....	29
3.7. Строение реальных кристаллов.....	30
3.8. Реальные кристаллы. Блочная структура	33
3.9. Дислокации и дефекты	34
3.10. Теоретическая и фактическая прочность кристаллов	38
3.11. Структурные несовершенства в кристаллах	39
3.12. Поли- и монокристаллы. Поверхностные дефекты.....	40
3.13. Типы структуры в дисперсных системах.....	48
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	53
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	54

ВВЕДЕНИЕ

Строительные материалы, изделия и конструкции — материальная основа строительства. Их вклад в общую стоимость готового объекта, включая строительно-монтажные работы, составляет около 50 %. По этой причине экономное расходование строительных материалов с максимальным использованием их потенциальных возможностей является одним из определяющих факторов, обеспечивающих существенное сокращение стоимости строительства в целом.

Для правильного и эффективного использования разнообразных строительных материалов необходимо знать их назначение и свойства. Изучением свойств материалов занимается наука о строительных материалах. Без знания строения и свойств строительных материалов невозможно проектировать, строить, эксплуатировать и реконструировать строительные объекты. Это направление науки является фундаментальным, посвящено изучению и систематизации строительных материалов, выпускаемых различными отраслями промышленности в широкой номенклатуре, и базируется на положениях термодинамики, молекулярной физики, неорганической, органической и коллоидной химии, физико-химической механики высококонцентрированных дисперсных систем и др.

История строительных материалов начинается с древних времен. В ее развитии выделяют три этапа. С первого этапа развития отрасли началось целенаправленное использование материалов для возведения построек различного функционального назначения. На заре цивилизации применяли такие материалы, которые не требовали значительных усилий и энергетических затрат для придания им заданной формы: древесину, природные камни, необожженную глину.

Исходным моментом становления науки о материалах явилось получение керамики путем осознанного изменения свойств и структуры глины при ее нагревании и обжиге. Со временем чрезмерную пористость поверхности изделий научились уменьшать глазурированием.

С течением времени человечество познало самородные, а затем и рудные металлы, крепость и жесткость которых были известны еще в VIII тыс. до н.э. Холоднокованая самородная медь была вытеснена медью, выплавленной из руд, которые встречались в природе чаще и в больших количествах. В дальнейшем к меди стали добавлять другие металлы и таким образом в III тыс. до н.э. научились изготавливать и использовать бронзу как сплав меди с оловом, т.е. начали производить более прочные поликристаллические материалы, а также обрабатывать благородные металлы, широко известные к тому времени.

Второй этап в развитии строительных материалов начался после изобретения в первой половине XIX в. гидравлического вяжущего вещества — портландцемента. Появилась возможность изготавливать водостойкие бетоны и растворы, что существенно расширило технические возможности строительства. Важнейшим показателем этого этапа явилось массовое производство различных строительных материалов и изделий, непосредственно связанное с интенсификацией строительства промышленных и жилых зданий, общим прогрессом промышленных отраслей, электрификацией и т.д. Характерными для данного этапа являются также конкретное изучение составов и качества производимых материалов, изыскание наилучших видов сырья и способов переработки, методов оценки свойств строительных материалов со стандартизацией необходимых критериев совершенствования практики изготовления продукции на всех стадиях технологии.

Кроме применявшихся на первом этапе камня, меди, бронзы, железа и стали, керамики и отдельных вяжущих веществ, начался массовый выпуск портландцемента, появились новые цементы. Были предложены новые разновидности искусственных заполнителей из глины и шлака для изготовления легких бетонов.

В конце XIX в. была разработана и затем сформирована технология изготовления основного конструкционного материала нашего времени — железобетона. В это же время внедряется предварительно напряженный железобетон. По влиянию на развитие мировой цивилизации изобретение железобетона можно поставить в один ряд с открытием электричества или появлением авиации. Массовое производство преднапряженных железобетонных конструкций в нашей стране началось несколько позже.

Развитию строительных материалов в этот период благоприятствовали новые открытия при исследовании структуры веществ. В 1912 г. было обнаружено явление дифракции рентгеновских лучей, а позже рентгенография стала фундаментальным физическим методом изучения структуры веществ. Появилась рентгеновская кристаллография, с помощью которой расшифровывались сложные структуры материалов, например горных пород, синтетических полимеров и др. Вывод о гла-

венствующей роли структуры в природе и качестве материалов послужил основой для изучения кристаллов и неупорядоченных структур в виде аморфных веществ различными методами структурного анализа. Достижения в физике, химии, минералогии и других науках явились базой для глубокого изучения химических составов, физико-механических и физико-химических свойств, а также стандартизации качественных показателей различных видов строительных материалов. Их номенклатура быстро расширялась, значимо увеличивался массив научной и технической информации о каждой разновидности новых и традиционных материалов.

Для второго этапа наиболее характерно всестороннее глубокое изучение конкретных видов строительных материалов. На этом этапе каждая отрасль производства материалов получала от науки максимум информации о необходимом для нее сырье, эффективных способах его переработки с применением наиболее рациональных технологических процессов и видов оборудования, а также наиболее объективных методах оценки качества выпускаемой продукции, ее стандартизации, путях повышения эффективности производства и максимального использования потенциальных возможностей материалов.

Третий этап охватывает период со второй половины XX в. до настоящего времени. Он характеризуется, во-первых, процессом дальнейшего расширения производства и быстрым накоплением и углублением знаний о строительных материалах и, во-вторых, интеграцией научных знаний о строительных материалах и изделиях в их общую совокупность.

Необходимо отметить, что отечественная наука в этот период вносит значимый вклад в развитие производства строительных материалов. Созданные нашими учеными технологии производства цемента, металлов, бетона, керамики, теплоизоляционных материалов, заводского домостроения являются конкурентоспособными в мировом строительном процессе, а достижения российских ученых, заложивших научные основы в ведущих отраслях производства строительных материалов, в большинстве своем получают заслуженное международное признание.

Можно предположить, что в ближайшей перспективе основными видами строительных материалов останутся бетон и железобетон, полимеры, металл, керамика, стекло, древесина, будут развиваться производство и применение композиционных материалов (армированных волокнами различных видов или приготовленных с использованием высокодисперсных компонентов), в том числе наноматериалов. Очевидно, что следует ожидать значимого повышения качества строительных материалов, их надежности и долговечности, массового применения отходов различных производств, а также бытовых отходов и золошлаковых продуктов их утилизации на мусоросжигательных заводах. К строительным материалам будут значимо повышены требования по экологической безопасности.

Кроме того, учитывая суровые климатические условия России, будут интенсивно разрабатываться, совершенствоваться и внедряться технологии производства эффективных теплоизоляционных материалов, в том числе ячеистых бетонов марок по средней плотности D100–D200.

Следует также ожидать массового внедрения высокопрочных высокотехнологичных бетонов с высокими строительными-техническими свойствами, модифицированных новыми видами суперпластификаторов на поликарбоксилатной основе с несколькими заданными эффектами действия. Бетоны этой группы будут иметь высокую прочность и долговечность, надежные защитные свойства по отношению к стальной арматуре, бактерицидность. Они уже изготавливаются из высокоподвижных или самоуплотняющихся бетонных смесей с ограниченным водосодержанием, имеют прочность на сжатие до 100–150 МПа в возрасте 28 сут., марку по морозостойкости F600 и выше, водонепроницаемость не менее W12, водопоглощение 1–2 %, истираемость не более 0,3–0,4 г/см², регулируемые показатели деформативности, в том числе с компенсацией усадки в возрасте 14–28 сут. Прогнозируемый срок службы таких бетонов — более 200 лет. При производстве изделий в заводских условиях их изготавливают без применения виброуплотнения, без тепловой обработки, с распалубкой в возрасте 10–14 ч и обеспечивают качество поверхности, не требующее отделки.

Продолжаются исследования реактивных порошковых композитов, называемых *Reactive Powder Concrete (RPC)*, — высокопрочных фибронаполненных мелкозернистых бетонов с заданным дисперсно-гранулометрическим составом минеральных компонентов, обеспечивающим минимальную межзерновую и межчастичную пустотность, содержащих микрокремнезем и суперпластификаторы третьего поколения. Прочность на сжатие таких систем может достигать 200–800 МПа, а на растяжение при изгибе — 100 МПа.

Получение фиброполненных бетонов, по сути являющихся композиционными материалами нового поколения для строительства, возможно только при опережающем развитии технологии и материаловедческой науки.

Технологии производства строительных материалов в современных условиях становятся невозможными без компьютерных информационных систем и автоматизированных систем управления. Необходимо отметить, что производство всех видов строительных материалов, в том числе означенных выше видов крупногабаритных бетонных и железобетонных изделий, уже в настоящее время на передовых предприятиях становится практически полностью автоматизированным.

Есть все основания считать, что науку о строительных материалах в XXI в. ожидают новые открытия и более совершенные технологии.

ГЛАВА 1

СТРОЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Наука о строительных материалах занимается изучением связи состава, строения и свойств материалов, а также закономерностей их изменения при механических, физических, химических, физико-химических, тепловых и других воздействиях. В изделиях и конструкциях зданий и сооружений строительные материалы подвергаются действию окружающей среды и различных видов нагрузок.

Нагрузки вызывают деформации и соответствующие внутренние напряжения, поэтому проектирование и эксплуатация зданий и сооружений требуют знания точных характеристик деформативных и прочностных свойств применяемых материалов, называемых физико-механическими свойствами.

Помимо прочности строительные материалы должны обладать стойкостью, т.е. способностью сопротивляться физическим, химическим и физико-химическим воздействиям окружающей среды: воздуха и содержащихся в нем паров и газов, воды и растворенных в ней веществ, колебаниям температуры и влажности, совместному действию воды и мороза при многократном попеременном замораживании и оттаивании, воздействию химически агрессивных веществ — кислот, щелочей и др. Кроме того, на материалы накладываются электромагнитные и гравитационные поля.

Классифицируют строительные материалы по назначению и подразделяют их на две группы.

Первая группа представлена материалами, применяемыми в несущих и ограждающих конструкциях зданий и сооружений, которые должны обеспечивать главным образом их требуемые физико-механические характеристики: прочность, жесткость, трещиностойкость и др. К этой группе относятся:

- природные каменные материалы;
- искусственные каменные материалы, получаемые на основе вяжущих веществ без обжига (бетоны тяжелые, легкие на пористых заполнителях со средней плотностью 1100–2000 кг/м³ и ячеистые — 1000–1200 кг/м³, строительные растворы) и в результате термической обработки минерального сырья (керамика, стекло, ситаллы, металлы);
- конструкционные пластмассы и композитные материалы с использованием их в качестве связующего вещества;
- лесные материалы и др.

Вторая группа включает в себя строительные материалы специального или функционального назначения, предназначенные для конструкций, эксплуатируемых в особых условиях или необходимых для защиты их от вредных воздействий среды, а также для повышения эксплуатационных характеристик зданий и создания комфортных условий. К ним относятся теплоизоляционные, жаростойкие, химически стойкие, антикоррозионные, радиационно-защитные, декоративные, акустические, гидроизоляционные, кровельные, герметизирующие, отделочные материалы и др.

Все виды строительных материалов, изделия и конструкции должны обеспечивать надежность при длительной эксплуатации.

Надежность — свойство материала, изделия, конструкции, объекта сохранять во времени в установленных пределах значения всех параметров, характеризующих способность выполнять требуемые функции при заданных режимах и условиях использования, технического обслуживания, ремонта, хранения и транспортирования. Характеризуется надежность безотказностью, долговечностью, ремонтпригодностью, сохранностью и работоспособностью (материала, изделия, конструкции, объекта).

Безотказность называют свойство материала, изделия, конструкции и объекта непрерывно сохранять работоспособность в определенных режимах и условиях эксплуатации в течение некоторого времени или некоторой наработки. Показателем безотказности является вероятность безотказной работы.

Отказом считается событие, заключающееся в нарушении работоспособности материала, системы, элемента или изделия. Потеря работоспособности вызывается такой неисправностью, при которой хотя бы один или несколько рабочих параметров выходят за допустимые пределы. Отказ является одним из основных понятий надежности.

Долговечность — свойство материала, изделия, конструкции, объекта сохранять работоспособность до предельного состояния с необходимыми перерывами на ремонт, т.е. до невозможности

выполнять требуемые функции. Предельное состояние определяется разрушением изделия, конструкции, объекта, требованиями безопасности или экономическими показателями. Долговечность строительного материала, изделия, конструкции, объекта определяют обычно сроком службы без потери эксплуатационных качеств в конкретных условиях, в том числе климатических и условиях режима эксплуатации.

Исходя из надежности и уровня ответственности строительных объектов, а также долговечности бетонных и железобетонных конструкций приняты следующие сроки службы зданий и сооружений:

1) строительные сооружения:

- железобетонные тоннели всех конструкций — 500 лет;
- мосты всех видов и конструкций — 100 лет;
- опоры и фундаменты мостов, бетонные — 120 лет;
- гидростанции мощностью 25 тыс. кВт и выше — 100 лет;
- уникальные радиотелевизионные башни высотой 100 м и выше — 140 лет;
- гидротехнические сооружения — 90 лет;
- транспортные сооружения — 80 лет;

2) здания:

- высотой более 25 этажей, повышенной прочности и надежности — 250 лет;
- общественные, капитальные высотой до 24 этажей — 200 лет;
- производственные с пролетами 100 м и более — 150 лет;
- производственные многоэтажные (более двух этажей) и одноэтажные с площадью пола более 5000 м² — 100 лет;
- то же, одно- и двухэтажные с площадью пола до 5000 м² — 80 лет;
- жилые, крупнопанельные с железобетонными каркасом и перекрытиями — 140 лет;
- жилые, со стенами крупнопанельными, из монолитного легкого бетона, с железобетонными перекрытиями — 100 лет.

Ремонтопригодность — свойство изделия, конструкции или сооружения, заключающееся в приспособленности к техническому обслуживанию, а также к предупреждению и обнаружению отказов и восстановлению работоспособности. Показателями ремонтпригодности являются средняя продолжительность ремонта на один отказ, а также трудоемкость и стоимость его устранения.

Сохраняемость — свойство материала, изделия, конструкции, объекта сохранять требуемые эксплуатационные показатели (работоспособность) в течение и после срока хранения и (или) транспортирования, установленного технической документацией. Сохраняемость оценивается продолжительностью хранения и транспортирования до потери работоспособности.

Работоспособность — состояние материала, изделия, конструкции, объекта, при котором их основные (рабочие) параметры находятся на уровне, установленном требованиями соответствующей документации. Работоспособность — характеристика состояния материала, изделия, конструкции, объекта в некоторый момент времени.

Каждая из рассмотренных более простых эксплуатационных характеристик предполагает сохранение во времени совокупности физических, механических и химических свойств, присущих данному объекту (изделию).

ГЛАВА 2 СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ, СОСТАВА И СВОЙСТВ

2.1. Строение материалов. Общие сведения

Под структурой, или внутренним строением материала, понимается пространственное расположение атомов, молекул, а также частиц и зерен различных размеров, составляющих этот материал, с устойчивыми связями между ними. Составляющими структуры являются также поры, микротрещины, границы раздела фаз, дислокации, вакансии и другие элементы, оказывающие влияние на свойства материала. Например, неавтоклавный пенобетон, приготовленный из одних и тех же материалов с различным содержанием пены одного вида, различается значением средней плотности, прочностью, теплопроводностью, морозостойкостью и другими свойствами.

Практически все строительные материалы являются гетерогенными системами, состоящими из множества твердых частиц и зерен, погруженных в жидкую или газовую среду (внутренняя среда системы), и отделенными от остального пространства (внешней среды) стенками. Через стенки в систему (материал) вводятся вещества, тепловая и механическая энергия. Кроме того, на систему налагаются электромагнитные и гравитационные поля. Под частицей вещества подразумевается совокупность достаточно большого количества атомов, связанных друг с другом столь сильно, что они могут длительно находиться, а при необходимости перемещаться в пространстве как единое целое с сохранением формы и рельефа поверхности. Полной характеристикой каждой частицы является совокупность параметров состояния всех составляющих ее атомов.

Наблюдения за поведением отдельных атомов на поверхности твердых тел *in situ* методами атомно-ионной, туннельной и атомной микроскопии показали, что состояние каждого атома следует характеризовать пространственными координатами и скоростью его движения, расстоянием до соседних атомов и параметрами распределения электронной плотности в его объеме.

Однако в этом случае описание поведения частицы как целого превращается в сложнейшую задачу. Для упрощения задачи прибегают к сокращенному описанию, допуская, что большинство параметров состояния каждой частицы, усредненных во времени, однозначно связано со средними параметрами состояния атомов частицы. Сделав такое допущение, параметры состояния $\{X_i\}$ каждой частицы разделяют на внешние $\{X_{1i}\}$ и внутренние $\{X_{2i}\}$:

$$\begin{aligned} \{X_i\} &= \{X_{1i}\} + \{X_{2i}\}, \\ \{X_{1i}\} &M, X_i, v_{s_i}, l_i, h_i, \\ \{X_{2i}\} &\sigma v_i, \sigma s_i, \eta e_i, v v_i, v t_i, \end{aligned} \quad (1)$$

где M — масса частицы; X_i — пространственные координаты ее центра массы; v_{s_i} — скорости поступательного и вращательного движения; l_i, h_i — параметры, характеризующие форму (габитус) и рельеф поверхности частицы; $\sigma v_i, \sigma s_i, \eta e_i$ — параметры структуры объема, приповерхностных участков и электронной структуры частиц; $v v_i, v t_i$ — характеристики частот колебательных и трансляционных перемещений атомов.

Внутренние и внешние параметры характеризуют состояние частицы любого размера. Однако у частиц, содержащих малое число атомов ($n < 10^3$), параметры теряют определенность, так как состояние частиц флуктуирует во времени из-за теплового движения, а при $n \ll 10^3$ флуктуации столь велики, что частицы с одинаковыми свойствами находятся в существенно различном состоянии. В строительных материалах в основном рассматриваются частицы с числом атомов $n > 10^3$, являющихся носителями стабильных свойств вещества (материала).

Внешние параметры состояния частицы характеризуют ее вещественно-энергетический обмен со средой, а внутренние параметры — перераспределение вещества и энергии внутри частицы. Изменение тех и других во времени в результате внешних воздействий на систему далее рассматривается как физико-химическая эволюция вещества (деформация, коррозия, разрушение и др.). При этом имеется в виду, что могут реализоваться два предельных эволюционных маршрута: при первом основные изменения происходят с внешними, а при втором — с внутренними параметрами состояния.

Измерения показывают, что в природе нет веществ, у которых все частицы имеют одинаковые свойства. Попытки приблизиться к такому веществу (сделать вещество монодисперсным) продемонстрировали, что для этого нужны неопределенно большие энергетические затраты. Поэтому в качестве основной характеристики вещества в любой момент эволюции выступает дифференциальная функция распределения его частиц по состояниям:

$$F(X_i, t) = \frac{\partial^p N_F}{\partial X_1 \dots \partial X_p}, \quad (2)$$

где N_F — число частиц, у которых значения параметров состояния в момент t не превышают $\{X_i\}$; p — число параметров, вовлеченных в рассмотрение.

Функция распределения удовлетворяет условию:

$$\langle X_i \rangle = \frac{1}{N_{F0}} \int_{X_{i0}}^{X_{iM}} X_i F(X_i, t) dX_1 \dots dX_p; \quad (3)$$

при

$$N_{F0} = \int_{X_{i0}}^{X_{iM}} F(X_i, t) dX_1 \dots dX_p, \quad (4)$$

где параметр $\langle X_i \rangle X_1$ усреднен по всем частицам системы, число которых равно N_{F0} ; X_{i0} и X_{Mi} — минимальное и максимальное значения X_i , разрешенные законами сохранения.

Интегрирование распределения $F(X_i, t)$ по всем параметрам состояния, кроме одного параметра X_1 , принятого за определяющий, приводит к полуинтегральной функции распределения:

$$\varphi(X_1, t) = \int_{X_{i0}}^{X_{iM}} F(X_i, t) dX_2 \dots dX_p. \quad (5)$$

Полуинтегральная функция менее информативна, чем $F(X_i, t)$, но ее значительно проще измерять и моделировать. Поэтому полуинтегральные функции при анализе эволюции и состояния материалов, в том числе строительных материалов, рассматриваются чаще остальных.

Функции $F(X_i, t)$ и $\varphi(X_1, t)$ аккумулируют информацию обо всех элементарных процессах, приводящих к эволюции вещества. Ускорение или замедление каждого элементарного процесса изменяет функции распределения, причем для каждого процесса такое изменение является характеристичным. При этом указанные изменения сохраняются достаточно долго. Они исчезают по мере деградации (например, в результате старения, коррозии и др.) вещества (материала), но если вещество устойчиво, то по деталям функций распределения в конце процесса можно составить представление о том, как процесс происходил. Закономерностям изменения этих функций в процессе образования и функционирования твердого вещества, а конкретно строительных материалов, и посвящена в основном настоящая книга.

Необходимо отметить, что при рассмотрении строительных материалов, и особенно в виде высококонцентрированных порошков (цемент, известь, гипс и др.), к дисперсным составляющим используются наименования «частицы» и «зерна». Кроме того, понятие «зерна» применяется при анализе и описании структурных составляющих металлов и сплавов и т.п.

Разделение составляющих материалов на частицы и зерна целесообразно осуществлять по их отношению к агрегируемости и образованию пространственных структур в виде микрогетерогенных и грубодисперсных систем.

Микрогетерогенные системы характеризуются силами сцепления между частицами, превышающими силы тяжести, действующими на них и обеспечивающими их фиксацию в структурной сетке, а также определенную кинетическую и седиментационную устойчивость.

Грубодисперсные системы — это системы, у которых силы тяжести превышают силы взаимодействия между зернами, и поэтому пространственные структуры не образуются. Граница перехода от грубодисперсных систем к микрогетерогенным определяется критическим размером частиц δ_c :

$$\delta_c = (F_c / \rho d)^{1/3}, \tag{6}$$

где F_c — сила сцепления в контакте между частицами; ρ — истинная плотность.

Расчет критического значения размера частиц, соответствующего границе перехода от микрогетерогенных к грубодисперсным системам, показывает, что, например, для кварца (истинная плотность 2650 кг/м^3) оно находится на уровне 10^{-4} м с фиксацией частиц в положении дальней (10^{-7} м) коагуляции. Поэтому если традиционно и/или научно обоснованно не используются понятия «частицы» или «зерна» применительно к каким-либо структурным составляющим строительных материалов, то частицы с размером, обеспечивающим их агрегацию (в большинстве случаев менее 10^{-4} м), наиболее правильно называть частицами, а более крупных размеров (более 10^{-4} м) — зернами. При этом микрогетерогенные системы характеризуются дисперсным составом частиц (цемент, известь и др.), а грубодисперсные, в том числе крупнозернистые (песок, щебень и др.), — гранулометрическим или зерновым составом.

Обычно дисперсный состав частиц характеризуют **удельной поверхностью**, т.е. суммарной поверхностью всех частиц, приходящейся на единицу массы (например, $\text{см}^2/\text{г}$) или на единицу объема [$\text{см}^2/\text{см}^3 = 1/\text{см} = \text{см}^{-1}$]. При определении дисперсного состава частиц пользуются понятием «дисперсность», или «степень измельчения вещества». Эта величина равна $1/d$ (здесь d — диаметр частицы, например, см), отсюда получаем ее размерность [$1/\text{см} = \text{см}^{-1}$]. Очевидно, что понятия «удельная поверхность» и «дисперсность» для характеристики дисперсного состава частиц могут использоваться равнозначно.

2.2. Параметры и равновесие

Любой материальный объект (тело, материал), состоящий из большого числа частиц и зерен, называется **макроскопической системой**. Размеры макроскопических систем всегда значительно больше размеров атомов и молекул. Все макроскопические признаки, характеризующие такую систему и ее отношение к окружающим телам, называются **макроскопическими параметрами**. К их числу относятся такие, например, величины, как плотность, объем, упругость, концентрация, поляризованность, намагниченность и т.д. Макроскопические параметры, как указано выше, разделяют на внешние и внутренние.

Величины, определяемые положением не входящих в рассматриваемую систему внешних тел, называются **внешними параметрами** a_i ($i = 1, 2, \dots$). К ним относятся, например, объем системы (так как определяется расположением внешних тел), напряженность силового поля (зависит от положения источников поля — зарядов и токов, не входящих в рассматриваемую систему) и т.д. Следовательно, внешние параметры являются функциями координат внешних тел.

Величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц, называются **внутренними параметрами** b_j ($j = 1, 2, \dots$), например, прочность, плотность, теплопроводность, водопоглощение, давление, энергия, поляризованность, намагниченность и др. Их значения зависят от движения и положения частиц системы и входящих в них зарядов.

Поскольку само пространственное расположение входящих в систему частиц — атомов и молекул — зависит от расположения внешних тел, следовательно, внутренние параметры определяются положением и движением этих частиц и значением внешних параметров. Причем в зависимости от условий, в которых находится система, одна и та же величина может быть как внешним, так и внутренним параметром.

Совокупность независимых микроскопических параметров определяет **состояние системы**, т.е. форму ее бытия. Величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент (т.е. совокупностью независимых параметров), называются **функциями состояния**.

Состояние называется **стационарным**, если параметры системы с течением времени не изменяются.

Если, кроме того, в системе не только все параметры постоянны во времени, но и нет никаких стационарных потоков за счет действия каких-либо внешних источников, то такое состояние системы называется *равновесным* (состояние термодинамического равновесия). Термодинамическими системами обычно называют не всякие, а только те макроскопические системы, которые находятся в термодинамическом равновесии. Аналогично термодинамическими параметрами называются те параметры, которые характеризуют систему в ее термодинамическом равновесии.

Внутренние параметры системы разделяют на интенсивные и экстенсивные. Параметры, не зависящие от массы или числа частиц в системе, называются *интенсивными* (давление, температура и др.); параметры, пропорциональные массе или числу частиц в системе, называются *аддитивными*, или экстенсивными (прочность, энергия, энтропия и др.). Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные могут принимать определенные значения в каждой точке системы. Система, энергия которой нелинейно зависит от числа частиц, не является термодинамической, и ее изучение методами существующей термодинамики является приближенным или даже совсем неправомерным.

Что представляют собой равновесные (термодинамические) внутренние параметры с молекулярной точки зрения?

Для выяснения этого рассмотрим простейший пример. Пусть в начальный момент времени, например, газ находится в неравновесном состоянии, так что его плотность в разных точках разная. С течением времени газ начинает приходить в равновесное состояние, и его плотность $\rho = m_0 n$ (где m_0 — масса молекулы; n — концентрация молекул), изменяясь, приобретает некоторое макроскопически постоянное, равновесное значение ρ_0 . Оно может быть определено как среднее значение плотности ρ за большой промежуток времени T :

$$\rho_0 = \rho = \lim \frac{1}{T} \int_0^T \rho(t) dt. \quad (7)$$

Аналогично равновесное значение и любого другого внутреннего параметра представляет собой среднее за большой промежуток времени значение соответствующей этому параметру функции координат и скоростей.

2.3. Гомогенные и гетерогенные системы

Все множество термодинамических систем разделяют на два класса: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенными называют такие системы, внутри которых свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому. Частным случаем гомогенных систем являются физически однородные системы, имеющие одинаковые физические свойства в любых, произвольно выбранных частях, равных по объему. Примерами таких систем являются смеси различных газов и растворы как жидкие, так и твердые. В этих системах могут происходить реакции между составными частями смеси: диссоциация газа или растворенного вещества, полимеризация (образование из простых молекул более сложных, например, из трех молекул C_2H_4O — одной молекулы $(C_2H_4O)_3$ или из двух молекул воды H_2O — одной более сложной молекулы воды $(H_2O)_2$ и т. д.) и сольватация (ориентация молекул растворителя вокруг иона или другой частицы растворенного вещества). При равновесии в таких системах реакции макроскопически прекращаются. Закономерности при равновесии устанавливаются с помощью законов термодинамики.

Гетерогенными являются такие системы, которые состоят из нескольких физически однородных или гомогенных тел, так что внутри систем имеются разрывы непрерывности в изменении их строения и свойств. Эти системы представляют собой или различные агрегатные состояния одного и того же вещества (лед — вода, вода — пар и т.д.), или различные кристаллические модификации (серое и белое олово и др.), или различные продукты взаимного растворения (водный раствор соли — твердая соль — пар), или продукты химического взаимодействия различных веществ (жидкий сплав и твердое химическое соединение двух металлов), или продукты гидратации портландцемента в цементном камне (например, портландит, этtringит и др.), или различные минералы (алит — C_3S , белит — C_2S , C_3A , C_4AF) в частице клинкера.

Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства (и соответствующие им параметры) и структура, называется **фазой**. Химический состав фаз является однородным.

Однородность химического состава фаз следует из того, что если вещество состоит из атомов и молекул разного сорта, то они не могут группироваться и образовывать области материала, отличающиеся по свойствам. Спонтанное формирование этих тел начинается с образования групп молекул (кластеров), которые постепенно укрупняются в результате присоединения молекул в основном одного вида и слипания кластеров друг с другом, превращаясь в нано-, микро-, а затем и макротела. Эти тела взаимодействуют друг с другом и со средой с непрерывно изменяющимися свойствами. Например, по такому маршруту происходят образование и твердение гипсового и портландцементного камня.

Предвестниками появления твердого вещества в гомогенной среде являются зародыши твердых тел. **Зародыш** — это молекулярный кластер такого размера, что вероятность его последующего распада незначима. Кластеры укрупняются (например, для твердеющих цементных систем при наличии пересыщения в среде в результате конкуренции присоединения и отрыва отдельных молекул). Поэтому если пересыщение среды создается за короткий интервал времени, то после создания пересыщения в системе наблюдается инкубационный период фазообразования, в течение которого в среде накапливается достаточное количество зародышей. Фазообразование может происходить в среде, содержащей в соизмеримых количествах десятки веществ, причем каждое из них может войти в состав зародышей. Однако при зарождении имеет место молекулярный отбор, в результате которого зародышами становятся кластеры, содержащие только молекулы, мало различающиеся по структуре, а чаще всего состоящие из молекул одного-двух видов. Аналогичный отбор реализуется в процессе укрупнения зародышей (их роста). Поэтому если среда оказывается пересыщенной по многим веществам, то в ней образуется смесь частиц этих веществ или их твердых растворов, причем чаще всего основной состав частиц образуют одно-два вещества, остальные входят в частицы в виде малых примесей. Такие области материала также называют фазой.

Означенный выше механизм фазообразования наблюдается в наполненных полимерных системах в результате химических и фазовых превращений в ходе и после завершения процессов полимеризации жидкого связующего или в результате охлаждения расплавов (металлы), спекания (керамика), пластической деформации дисперсных частиц (порошковые материалы), переплетения волокон и их склеивания (волокнистые материалы: бумага, картон, искусственная кожа).

Таким образом, фаза — это однородная часть материала (вещества), отделенная от другой части поверхностью раздела, при переходе через которую химический состав и структура изменяются скачкообразно. Поэтому для материала с разными фазами его структура и свойства определяются составом фаз, их формой, размерами, взаимным расположением и устойчивыми связями между ними. Поверхность или граница раздела фаз представляет собой переходный слой чаще всего шириной 1–5 нм. В граничном слое нарушена упорядоченность расположения атомов в узлах решетки, имеются скопления дислокаций, повышена концентрация примесей. Границы раздела фаз значительно ухудшают свойства материалов.

Каждый из этих уровней рассмотрения внутреннего строения — атомы, молекулы, структура, фазы — оказывает определенное влияние на свойства материала, т.е. изменение внутреннего строения определенным образом отражается на его свойствах. Следовательно, при желании можно получить материал с заданным набором свойств, для этого необходимо создать структуру определенного состава, обуславливающую требуемые характеристики. Например, портландцементный клинкер, образующийся из четырехкомпонентной системы оксидов $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при их определенном содержании, находится в элементарном тетраэдре фаз клинкера $3\text{CaOSiO}_2\text{-2CaOSiO}_2\text{-3CaOAl}_2\text{O}_3\text{-4CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, любой расплав означенного выше химического состава при равновесном охлаждении образует продукт, состоящий из этих четырех соединений, в виде самостоятельных фаз.

При этом все фазы клинкера представлены не чистыми химическими соединениями, а твердыми растворами, включающими в себя примесные ионы, такие как Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ti^+ и др. Таким образом, клинкер и его частицы после помола в портландцементе представляют собой гетерогенную систему, состоящую из нескольких фаз (рис. 2.1), каждая из которых является твердым раствором.

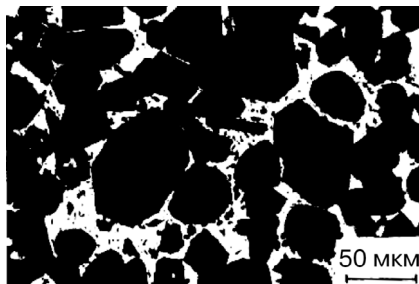


Рис. 2.1. Микроскопический снимок портландцементного клинкера

Нельзя путать и отождествлять агрегатные состояния с фазами. В то время как агрегатных состояний всего четыре — твердое, жидкое, газообразное и плазменное, фаз — неограниченное число; даже у одного и того же химически чистого вещества в твердом агрегатном состоянии может быть несколько фаз (ромбическая и моноклинная сера, серое и белое олово и др.). При небольших давлениях, когда газы мало отличаются от идеальных, в газообразном состоянии может быть только одна фаза, так как при таких условиях все газы обладают способностью смешиваться друг с другом в любых пропорциях, образуя однородную систему. В жидком состоянии в равновесии могут находиться несколько фаз, например вода и масло, керосин и вода и др.

Кроме фазы важное значение при исследованиях равновесия термодинамических систем (как гетерогенных, так и гомогенных) имеет понятие «компонент». Это такая часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. Смесь газов является однофазной, но многокомпонентной системой: компонентов в смеси химически не реагирующих газов столько, сколько в ней различных газов. Вода, лед также являются однофазными системами, но однокомпонентными, так как водород и кислород в них входят в определенном отношении: количество одного зависит от количества другого. В общем, если в фазе имеется N различных веществ (химических элементов), между которыми существует p химических реакций, то число компонентов (независимых веществ) в такой фазе равняется $N - p$. Система с двумя компонентами называется бинарной, или двойной (смесь двух газов, жидкостей или твердых тел и др.), с тремя компонентами — тернарной, или тройной и т.д.

2.4. Химический и минеральный составы

Строительные материалы характеризуется также химическим и минеральным составами, определяющими наиболее эффективные области их применения.

Химический состав строительных материалов позволяет прогнозировать свойства и возможные области их применения: огнестойкость, биостойкость, механические характеристики (прочность, жесткость, трещиностойкость) и др. Химический состав неорганических веществ (цемента, извести и др.), а также каменных и других материалов обычно выражают количеством содержащихся в них оксидов. Например, повышенное содержание в материалах Al_2O_3 и MgO позволяет прогнозировать их высокие огнеупорные свойства (соответственно глиноземистый цемент и периклаз), а Na_2O и K_2O , наоборот, снижают температуру плавления материала.

Основные и кислотные оксиды при определенных условиях в результате взаимодействия между собой могут образовывать минералы, определяющие большинство строительно-технических свойств материалов.

Минералы — продукты с индивидуализированными атомно-молекулярным строением и свойствами, образовавшиеся в результате природных, искусственных или техногенных реакций, протекающих при наличии определенных условий (температура, давление и др.).

Минеральный состав показывает, какие минералы и в каком количестве содержатся в материале (вяжущем веществе, каменном материале, керамике и др.), и позволяет прогнозировать его эффективное применение. Например, содержание трехкальциевого силиката ($3CaO \cdot SiO_2$) в портландцементе составляет 45–65 %, с его увеличением ускоряется твердение и повышается прочность цементного камня, но при этом его коррозионная стойкость может быть недостаточной.

2.5. Классификация структуры

Свойства строительного материала зависят от многих факторов, знание которых является необходимым условием для определения области применения материала с целью обеспечения наиболь-

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru