

Н.Г. СТЕНИНА¹¹Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин),
г. Новосибирск, Россия

ИННОВАЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В КОНТЕКСТЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ГИДРАТАЦИИ В СИСТЕМЕ С – S – H

Аннотация. *Инновационное развитие технологий строительных композиционных материалов непосредственно зависит от понимания механизма связывания воды в минеральной системе. Аква-комплекс $[2\text{TO}_3\text{--OH}_2\text{--M}^{n+}2\text{M}^{m+}\text{O}^{\cdot}4]$ (где T – Si и др. 4-х валентные катионы, M^n – одно- и двух-валентные катионы: Na, K, Fe^{2+} и др., M^{m+} – многовалентные катионы: Al^{3+} , Fe^{3+} и др., O^{\cdot} – летучие: O, Cl, S и др.) является решением этой проблемы. Аква-комплекс впервые был установлен в результате исследования взаимодействия воды с природным минеральным веществом. В дальнейшем, роль аква-комплекса как закона эволюции Земной материи была обоснована всем комплексом геолого-минералогических и экспериментальных данных. Верификация концепции аква-комплекса, кроме геологии, осуществлена на базе разных областей естествознания (почвоведения и др.), а также на примере прикладных наук.*

Концепция аква-комплекса раскрывает природу вяжущих свойств цемента и дает ответ на ключевую проблему строительного материаловедения: почему в процессе затворения водой системы тонкодисперсных минеральных компонентов (система С – S) происходит их консолидация с образованием монолита, искусственного аналога скальной породы. Знание природы твердения в системе С–S–H позволяет максимально оптимизировать технологии создания строительных материалов с заданными свойствами. Это показано на примере конструирования строительного композита на основе бетона.

Ключевые слова: *строительное материаловедение, инновационное развитие, аква-комплекс, композит.*

N.G. STENINA¹¹Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russia

INNOVATIVE DEVELOPMENT OF CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE IN THE CONTEXT OF SOLVING THE PROBLEM OF HYDRATION IN THE C – S – H SYSTEM

Abstract. *Innovative development of technologies of construction composite materials directly depends on understanding a mechanism of water binding in the mineral system. Aqua-complex $[2\text{TO}_3\text{--H}_2\text{O--M}^{n+}\text{M}^{m+}\text{O}^{\cdot}4]$ (where T is, mostly, Si and other four-valent cations: C, Ti, etc., M^{n+} is uni- and bivalent cations: Na, Fe^{2+} , etc., M^{m+} is multivalent cations: Al, Fe^{3+} , etc., O^{\cdot} is O and other volatile elements: Cl, S, etc.) is a solution to the problem. Aqua-complex was first found as a result of studying the problem of water–natural mineral matter binding. Further, the role of aqua-complex as a law of evolution of the terrestrial matter was justified by the complex of geological-mineralogical and experimental data. Verification of the concept of aqua-complex, besides geological sciences, was made based on various natural sciences (pedology and others), as well as practical applications.*

The concept of aqua-complex unravels the nature of cement binding properties and gives an answer to the key problem of construction material science: why as a result of water sealing of a system of fine-dispersed mineral components (C - S system) their consolidation and formation of monolith, an artificial analogue of rock matter, occurs? The knowledge of the nature of solidification in the C – S – H system allows as much as possible optimizing the technologies of production of the building materials with the specified properties. This is shown in the case of the development of construction composites based on concrete.

Keywords: *construction material science, innovative development, aqua-complex, composite.*

1 Введение

Создание композиционных материалов является самой древней отраслью строительной индустрии. По мере истощения легкодоступных ресурсов природного камня (мрамора и др.), глины, известняка, все более актуальной становилась необходимость искусственного создания монолитных материалов для строительства. Так, более 4-х тыс. лет назад, появился бетон, первый композиционный материал. В связи с этим возникла наука: строительное материаловедение. За несколько тысяч лет ее развития было разработано множество технологий, как самого бетона, так и более сложных композитов на его основе. Однако при этом сама наука не вышла за рамки эмпирического формата. Это обусловлено тем, что ключевой вопрос образования строительного монолита: почему гетерогенная смесь тонкодисперсных минеральных ингредиентов при взаимодействии с водой начинает консолидироваться, превращаясь в твердый монолит, не имела до н.в. точного ответа. Поэтому разработка технологий базируется на основе опытных данных (эмпирика), что обуславливает неоптимальный путь к получению материалов с необходимыми свойствами и, как результат, их высокую стоимость.

Такая ситуация сохраняется вплоть до наших дней, хотя современные реалии требуют разработки материалов с особыми свойствами, а техногенные вызовы необъяснимой природы делают остроактуальной проблему понимания процессов взаимодействия искусственных бетонных сооружений с природной средой.

2 Подходы к решению проблемы гидратации в системе С — S — Н

Главной методологической проблемой строительного материаловедения, как сказано, является выяснение механизма взаимодействия воды с минеральным веществом. Ведь именно в результате этого процесса начинается схватывание, твердение и упрочнение в водно-силикатной (алюмосиликатной)-известковой гетерогенной системе (С — S — Н).

В многолетнюю историю исследований процессов твердения водно-цементной системы наиболее заметный вклад внесли представления А. Ле-Шателье (теория кристаллизации) [1], В. Михаэлиса (коллоидная теория) [2] и теория твердения портландцемента А.А. Байкова [3]. В последней работе, обобщившей на новом уровне два предыдущих подхода, была впервые выдвинута идея «протонирования» - внедрение положительно заряженных ионов водорода в твердые частицы клинкерных минералов цемента и миграция в их объеме. Однако, исчерпывающей теории, способной объяснить все особенности процессов схватывания твердения и упрочнения в данной системе пока не существовало.

Природа является источником и предтечей всех известных технологий, о чем свидетельствует опыт Леонардо да Винчи и других великих ученых. В связи с этим, в последнее время делается акцент на развитие «природоподобных технологий». В случае строительного материаловедения, параллель между природными и технологическими процессами имеет прямой и конкретный смысл. Твердение в водно-минеральной системе в природе известно, как геологический процесс литификации (окаменения). При литификации рыхлые осадочные породы (глина-песок-известняк) при активном участии воды консолидируются в сланцы, затем - в граниты, монолитные скальные породы (рисунок 1 а). То же происходит в искусственной С - S - Н системе. Разница лишь в том, что природная литификация имеет геологическую длительность в миллионы лет, а в искусственных системах - часы и дни, для чего используется цемент, искусственно полученные соединения кальция с кремнием (система С - S).

Природная литификация имеет модельное значение на всех этапах строительного процесса (рисунок 1 б): от выбора площадки под застройку (тестирование грунта) (1) до мониторинга готового сооружения (3). Создание строительных материалов (2) (кирпичи, бетонные блоки, панели и др.) занимает в этом ряду главное место.

Вода, в процессе преобразования рыхлых осадочных пород в монолитные скальные - (сланцы, граниты), имеет главное значение. Однако, как и в строительном материаловедении, решения вопроса о природе взаимодействия воды с минеральным алюмосиликатным веществом до недавнего времени не существовало.

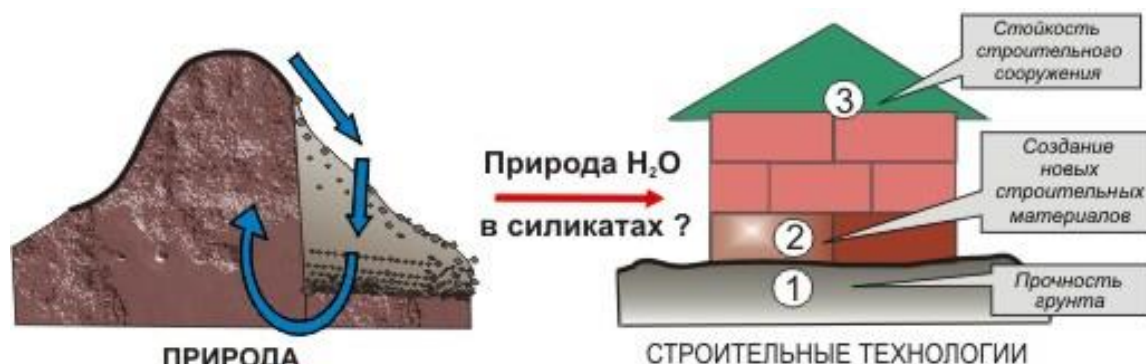


Рисунок 1 – Литификация (а) - природная модель строительных технологий (б)

Геологическое обоснование синергетической природы единой водно-минеральной системы было дано Шварцевым С.Л. [4]. Данный вывод имеет следующие кристаллохимические основания. Как вода, так и минералы породообразующих силикатов (полевые шпаты, глины, кремнезем и др.), строятся из подобных строительных единиц («кирпичиков»). Для молекулы воды это - заряженный тетраэдр $[\text{O} - 2\text{H}^+]$ [5] (рисунок 2 а(1)). Алюмосиликаты также строятся из подобных, но - $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ тетраэдров (рисунок 2 а(2)). В их центре находится кремний (Si), который может замещаться многовалентными элементами, Al - в первую очередь.

Тетраэдрически заряженные молекулы воды связываются с кремне- и алюмоокислородными тетраэдрическими радикалами в среде минералообразования. Эти водно-алюмосиликатные частицы захватываются растущими кристаллами и оказываются в их объеме в виде дефектов кристаллической решетки. Прямым методом их наблюдения (кварц для этого является наилучшим объектом) являются методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 2 б). Данные водно-примесные дефекты имели сложную, ранее неизвестную природу. Для ее расшифровки, кроме ПЭМ, были использованы другие физико-химические методы (рентгеновские, рентгеноспектральные, хим. анализ, ИКС, ЭПР), результаты специальных экспериментов, известные из литературы данные по изучению природных и синтетических разновидностей кремнезема.

3 Аква-комплекс $[2\text{SiO}_3 - \text{OH}_2 - \text{M}^{n+}2\text{M}^{m+}\text{O}^4]$ – решение проблемы связывания воды в алюмосиликатных системах

В результате этих многолетних исследований механизма связывания компонентов в природной водно-минеральной системе было дано ее решение в виде **аква-комплекса** $[2\text{SiO}_3 - \text{OH}_2 - \text{M}^{n+}2\text{M}^{m+}\text{O}^4]$ [6, 7] (рисунок 2 в). Название «аква-комплекс» обусловлено тем, что данная структура состоит из центральной молекулы воды координированной слева и справа положительно и отрицательно заряженными радикалами, что отвечает определению данной группировки атомов.

Позиции внутри кислородных тетраэдров в аква-комплексе могут быть заняты всеми химическими элементами (рисунок 1 в), кроме Ca. Из-за особенностей строения внешних (валентных) электронных оболочек Ca (также Sr, Ba, Ra) не могут войти в единую энергетическую структуру аква-комплекса.

Дальнейшие исследования механизма структурно-химического преобразования пород [8], анализ всей совокупности геологических данных позволили установить концептуальную роль аква-комплекса как **универсальной кристаллохимической ячейки**, ответственной за

эволюцию минерального вещества, неформального аналога ДНК для минеральной составляющей единой Земной материи [9].

Концепция аква-комплекса подтверждается всем геологическим материалом, в частности происхождением воды на Земле [10]. Это можно видеть на примерах кальциевых сталактитов и сталагмитов в озерах карстовых пещер (рисунок 3 а), а также Байкала в ожерелье мраморных берегов (рисунок 3 б). Другими обоснованиями теории являются ее практические приложения к строительной индустрии [11,12], почвоведению [13], объяснению аномального поведения климата [9].

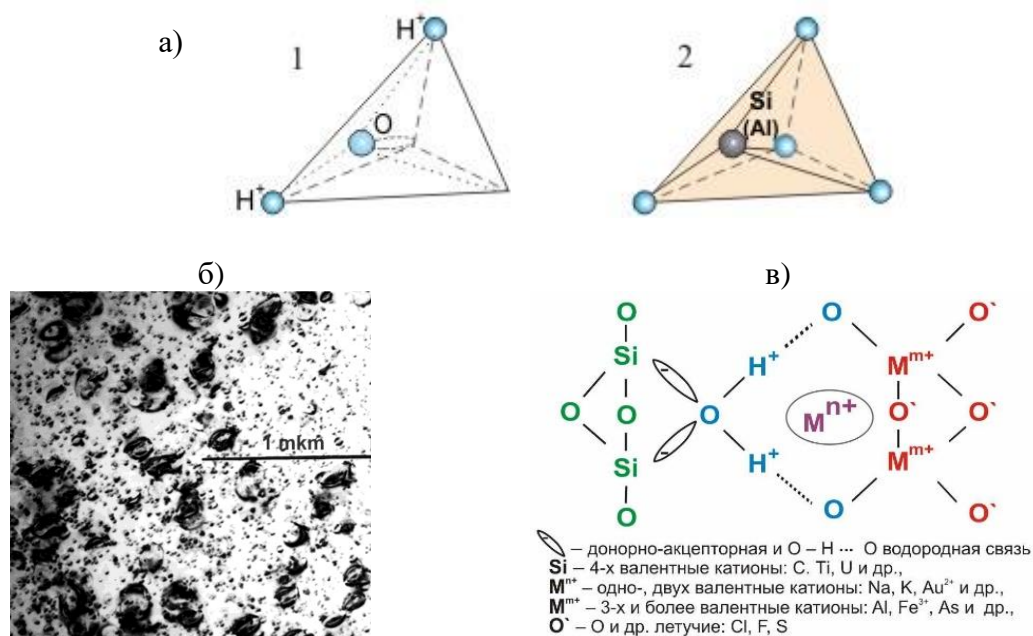


Рисунок 2 – водный тетраэдр $[O^{2-} - 2H^+]$ (1) и тетраэдры $[Si(Al)O_4]$ (2) (а) – основные строительные единицы минерального вещества; б – снимок ПЭМ водных дефектов в кварце, в – кристаллохимическая модель аква-комплекса

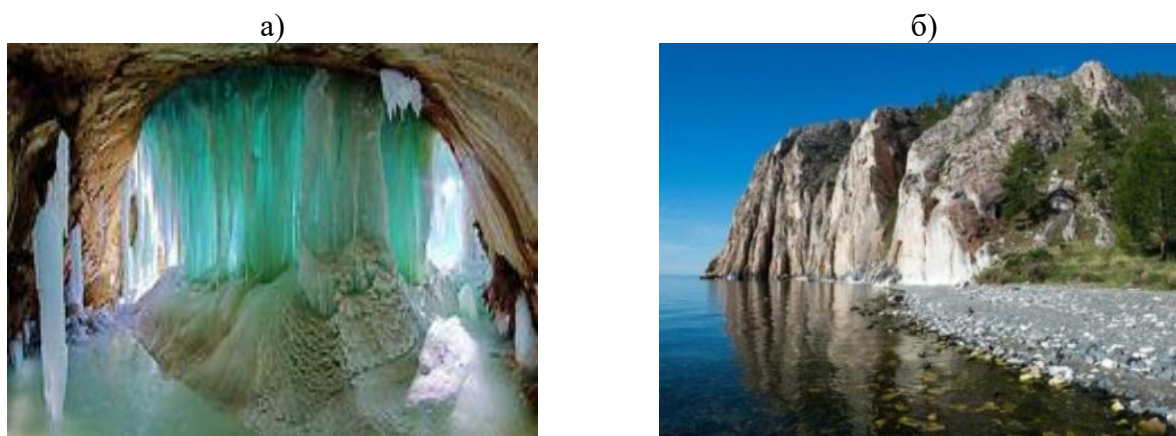


Рисунок 3 - Геологические доказательства невозможности вхождения Ca в аква-комплекс: карстовая пещера(а) и мраморные берега Байкала(б)

4 Верификация теории на примере конструирования строительного композита

Концепция аква-комплекса объясняет природу вяжущих свойств и механизма твердения (цементации) в искусственной C – S – H системе [12]. Ca и Si являются антагонистами по отношению к связыванию с молекулой воды в единой структуре аква-комплекса. Искусственное соединение этих элементов происходит при высоких температурах ($\geq 1300^\circ C$), в результате чего образуются клинкерные минералы цемента,

главного носителя вяжущих свойств при затворении гетерогенной минеральной системы водой. Происходящие при этом процессы иллюстрирует рисунок 4.

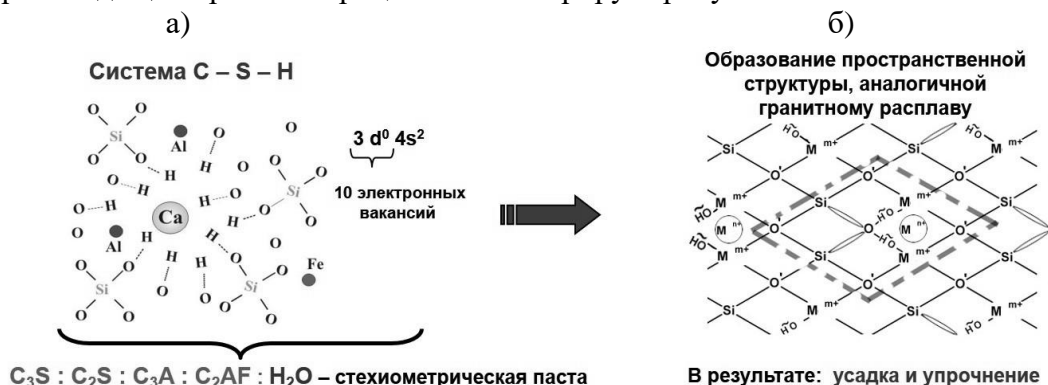


Рисунок 4 - Процессы в системе «С – S – Н» с точки зрения аква-комплекса: гидратация алита (а); упорядочение в протонированной структуре алита и образование 3D структуры, подобной граниту (б)

При гидратации клинкерных минералов, согласно А.А. Байкову [3], происходит миграция атомов водорода в объем клинкерных минералов. Центрами их сосредоточения являются статистически равномерно распределенные атомы кальция, т.к. они имеют 10 электронных вакансий на 3d⁰ оболочке, а водород является донором электронов. В результате вокруг каждого атома Са образуется атмосфера из 10 положительно заряженных ионов водорода (протонов) (рисунок 4 а). При этом вокруг атомов Са образуются водородные связи. Именно эти связи являются источником генерации энергии в С – S – Н системе. Фундаментальной основой для такого вывода является совокупность геологических [9, 14] и физико-химических (теория растворов Д.И. Менделеева [15], теория гетерогенного катализа [16]) данных. Энергия водородных связей (энергия Redox'a), из-за невозможности вхождения Са в аква-комплекс не может потратиться на структурно-химические преобразования в данной системе. Поэтому она расходуется на пространственное упорядочение и образование химических связей между ее тонкодисперсными минеральными компонентами. В результате они связываются между собой и образуют пространственный 3D-континуум (рисунок 4 б). При этом происходят усадка и упрочнение материала, в итоге чего образуется твердый монолит.

Концепция аква-комплекса, раскрывающая таким образом природу процессов в системе бетона, имеет перспективу целенаправленного управления свойствами более сложных композитов на его основе. Наглядно это может быть показано на примере бетона, армированного углеродным волокном [17].

Прочностные и эксплуатационные свойства такого композита заметно увеличиваются по сравнению с бетонной матрицей, что обусловлено процессами, происходящими в пограничной между бетоном и углеродным волокном зоне (реакционная зона) (рисунок 5 а). На это же указывает и сама форма армирующей добавки, т.к. фибра (волокно) имеет максимальную, из всей других, поверхность сцепления с матрицей.

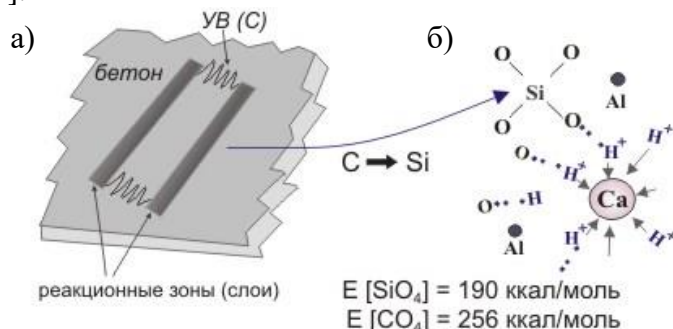


Рисунок 5 – Углерод - армированный фибробетон (а) и расшифровка процессов в пограничной УВ/бетон зоне с точки зрения концепции аква-комплекса (б)

Таким образом, на увеличение прочностных свойств композита работают процессы, происходящие в пограничных, бетон – УВ, слоях (реакционных зонах). В конкретном случае

углеродного фибробетона, в этих зонах имеет место замещение углеродом кремния в частицах портландцемента (рисунок 5 б). $C \rightarrow Si$ замещение обусловлено единой энергетической структурой аква-комплекса, т.к. оба эти элемента имеют одинаковую структуру валентных электронных оболочек ($2p^2$ и $3p^2$ соответственно). Данное замещение является причиной повышения механических свойств композита, т.к. энергия связи углерода в кислородном тетраэдре существенно выше энергии связи кремния (рисунок 5 б).

5 Вывод

Таким образом, концепция аква-комплекса, являясь решением ключевой проблемы строительного материаловедения – физико-химической природы связывания воды в кальциево-алюмосиликатной матрице, служит основой для целенаправленных и, как следствие, принципиально более простых и экономичных, технологий создания композитов с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Le Chatelier H. L. Recherches experimentales sur la Constitution des Morties hydrauliques. 2nd ed., Paris: Vve Ch. Dunod, 1904. 198 p.
2. Michaelis W. Uber Den Portland Cement // *J fur Prakt Chemie Chem Zeitung*. 1893, Vol. 17. 982.
3. Байков А.А.. Портландцемент и теория твердения гидравлических цементов // *Техн-экон. Вестник*. 1923. Т. 3. № 6-7. С. 206–215
4. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зон гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
5. Bernal J.D., Fowler R.H. A theory of water and ionic solutions with particular reference to hydrogen and hydrogen ions // *J. Chem. Phys.* 1933. №10 (8). P. 515-548
6. Stenina N.G., Bazarov L.S., Scherbakova M.Y., Mashlovtshev R.I. Structural state and diffusion of impurities in natural quartz of different genesis // *Phys. Chem. Miner.* 1984. №10. P. 180 -187.
7. Stenina N.G. Water-related defects in quartz // *Bull. of Geosciences*. 2004. V. 79. № 4. P. 251-268
8. Стенина Н.Г., Дистанова А.Н. Структурно-химические преобразования силикатных минералов как индикатор их генезиса (на примере пород Каахемского плутона, Тува). Новосибирск: Изд-во ОИГГиМ СОРАН, 1991. 75с.
9. Evolution of the Mineral Matter of the Earth: Theory and Implications. Energy paradigm of geological processes. Novosibirsk: Academic Publishing House "GEO", 2013. 414 p. <https://www.steninageo.com>
10. Стенина Н.Г. Происхождение минеральной воды. Новосибирск: Изд-во СОРАН, 2017. 129 с.
11. Стенина Н.Г. Строительная индустрия в свете решения проблемы связывания воды в силикатном веществе. Новосибирск: Изд-во НГАСУ (Сибстрин), 2014. 48 с.
12. Стенина Н.Г. Ca/Si «гид» в строительном материаловедении // Национальной научно-технической конференции с международным участием «Физико-химические процессы в строительном материаловедении»: сборник научных трудов. Новосибирск: НГАУ, 2018. С.11 – 16.
13. Стенина Н.Г. Практические следствия концепции органо-минерально-водного единства почвы // Международной научной конференции «Экологическое состояние природной среды и научно-практические аспекты современных мелиоративных технологий»: сборник научных трудов. Рязань: ФГБОУ ВПО РГТУ, 2014. С.4–8.
14. Stenina N.G. REDOX as a link between organic and inorganic matter: its role in mineralization // 7th SGA Biennial Meeting "Mineral Exploration and Sustainable Development": Proceedings. Rotterdam Netherlands: Millpress, 2003. V.2, P. 857-860.
15. Менделеев Д.И. Теория растворов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 1169 с.
16. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 30 2с.
17. Соловьев В.Г., Кухарь И.Д., Беликов С.С., Матюшин Е.В. Мелкозернистый бетон, дисперсно-армированный углеродным волокном // *Транспортное строительство*. 2018. №12. С. 3-6.

REFERENCES

1. Le Chatelier H. L. Recherches experimentales sur la Constitution des Morties hydrauliques. 2nd ed., Paris: Vve Ch. Dunod, 1904. 198 p.
2. Michaelis W. Uber Den Portland Cement. *J fur Prakt Chemie Chem Zeitung*. 1893, Vol. 17. 982.
3. Baikov A. A. Portlandsement i teoriya tverdeniya gidravlicheskich tsementov [Portland cement and the theory of hardening of hydraulic cements]. *Tech-Ekon. Vestnik*. 1923. V. 3. No 6-7. Pp. 206–215 (rus)

4. Schvartsev S.L. Gidrogeochimiya zon gipergeneza [Hydrogeochemistry of hypergenesis zones]. Moscow: Nedra, 1998. 366 p. (rus)
5. Bernal J.D., Fowler R.H. A theory of water and ionic solutions with particular reference to hydrogen and hydrogen ions. *J. Chem. Phys.* 1933. No 10(8). Pp. 515-548
6. Stenina N.G., Bazarov L.S., Scherbakova M.Y., Mashlovtshev R.I. Structural state and diffusion of impurities in natural quartz of different genesis. *Phys. Chem. Miner.* 1984. No 10. Pp. 180 -187.
7. Stenina N.G. Water-related defects in quartz. *Bull. of Geosciences.* 2004. V. 79. No 4. Pp. 251-268
8. Stenina N.G., Distanova A.N. Strukturno-ckemicheskie preobrazovaniya silikatnykh mineralov kak indikator ikh genesis (na primere porod Kaakhemskogo plutona, Tuva) [Structural and chemical transformations of silicate minerals as an indicator of their genesis (for example, rocks of the Kaahema pluton, Tuva)]. Novosibirsk: Publishing OIGGiM SORAN, 1991. 75 p. (rus)
9. Evolution of the Mineral Matter of the Earth: Theory and Implications. Energy paradigm of geological processes. Novosibirsk: Academic Publishing House "GEO", 2013. 414 p. <https://www.steninageo.com>
10. Stenina N.G. Proiskhozhdenie mineral'noi vody [The origin of mineral water]. Novosibirsk: Publishing SORAN, 2017. 129p. (rus)
11. Stenina N.G. Stroitel'naya industriya v svete resheniya problemy svyazyvaniya vody v silikatnom veschestve [The construction industry in the light of solving the problem of water binding in a silicate substance]. Novosibirsk: Publishing NGASU (Sibstrin), 2014. 48p.(rus)
12. Stenina N.G. Ca/Si «gid» v stroitel'nom materialovedenii [Ca / Si "guide" in building materials science]. Natsional'naya nauchno-technicheskaya konferenziya s mezhdunarodnym uchastiem "Fiziko-chimicheskie prozessy v stroitel'nom materialovedenii" [National Scientific and Technical Conference with international participation "Physical and chemical processes in building materials science"]. Novosibirsk: NGAU, 2018. Pp.11 – 16. (rus)
13. Stenina N. G. Prakticheskie sledstviya kontseptsii organo-mineral'no-vodnogo edinstva pochvy [Practical consequences of the concept of organic-mineral-water soil unity]. Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya "Ekologicheskoe sostoyanie prirodnoy sredy I nauchno-prakticheskie aspekty sovremennykh meliorativnykh tekhnologii" [International scientific conference "Ecological state of the environment and scientific and practical aspects of modern reclamation technologies"]. Ryazan': FGBOU VPO RGATU, 2014. С.4–8. (rus)
14. Stenina N.G. REDOX as a link between organic and inorganic matter: its role in mineralization. 7th SGA Biennial Meeting "Mineral Exploration and Sustainable Development": Proceedings. Rotterdam Netherlands: Millpress, 2003. V.2., Pp.857-860.
15. Mendeleev D. I. Teoriya rastvorov [Theory of solutions]. Moscow: Publishing AN SSSR, 1959. 1169 p. (rus)
16. Borekov G. K. Geterogennyi kataliz [Heterogeneous catalysis]. Moscow: Nauka, 1986. 302 p. (rus)
17. Solov'yev V.G., Kukhar' I.D., Belikov S.S., Matyushin Ye.V. Melkozemisty beton, dispersno-armirovannuyu uglerodnym voloknom [Fine-grained concrete dispersed reinforced with carbon fiber]. *Transportnoye stroitel'stvo.* 2018. No 12. Pp. 3-6. (rus)

Информация об авторах

Стенина Нина Георгиевна

Новосибирский Государственный Архитектурно-Строительный Университет (Сибстрин),

г. Новосибирск, Россия,

доктор геолого-минералогических наук, с.н.с., профессор кафедры строительных материалов, сертификации и стандартизации.

E-mail: stenina@yandex.ru

Information about authors

Stenina Nina G.

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russia,

doctor in geol. - min. sc., senior scientist, prof. of the dep. of construction materials, standartization and srтификаtion.

E-mail: stenina@yandex.ru