

## РАЗДЕЛ 5. МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 691:55

### ГЕОНИКА: ОТ ГЕОХИМИИ ДЕФЕРНИТА, СПУРРИТА И ИХ АНАЛОГОВ К СОЗДАНИЮ ИСКУССТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Е.Ю. Малова, В.К. Козлова, В.И. Верещагин, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко,  
А.Н.Павлова

*В работе рассмотрены возможности применения основных принципов геоники при проектировании составов композиционных материалов. Показано, что долговечность композиционных материалов различного назначения повышается, когда при формировании их минерального состава образуются фазы, являющиеся аналогами природных минералов. Так в цементном камне, при наличии в его составе карбонатных добавок, в процессе гидратации образуются минералы типа дефернита и скоутита.*

*Ключевые слова: геоника, геохимия, дефернит, скоутит, спуррит, композиционные портландцементы с карбонатными добавками, долговечность.*

Создание высокоэффективных материалов нового поколения – приоритетное направление современного материаловедения.

Зарождение новой науки – геоники [1-5] открывает принципиально иные подходы к созданию композитов различного технического назначения. В основу геоники положен принцип копирования геологических, геохимических и космохимических процессов формирования структур минералов, горных пород, планет и других объектов ближнего и дальнего космоса.

Идеи, прообразы моделей, технологические схемы и решения, заимствованные у бионики и геоники, позволяют кардинально облегчить выбор путей создания материалов с заданными свойствами. Композиционные материалы должны отвечать при этом четырем базовым критериям: технологической доступности и эффективности; энерго-, ресурсосбережению; экологической безопасности, биосовместимости и природной сбалансированности, а также экономической целесообразности их изготовления [6].

В этой связи особый интерес представляют геологические и геохимические условия генезиса и эволюции, довольно

редких карбонатсодержащих минералов типа дефернита, спуррита и их аналогов. А также их роли в формировании смешанных карбонатно-силикатных горных пород при повышенных температурах и давлениях.

Дефернит встречается в скарнах в ассоциациях со следующими сопутствующими минералами: везувианом, волластонитом, андрадитом, диопсидом, кальцитом и др. Дефернит может быть представлен формулой  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Свойства дефернита приведены в таблице 1 [7].

Спуррит встречается со следующими сопутствующими минералами: волластонитом, геленитом, гиллебрандитом, килхоанитом, ларнитом, мервинитом, ранкинитом, скоутитом, тиллеитом, фошагитом. Этот минерал является продуктом высокотемпературного термального метаморфизма по контакту между карбонатными породами и мафической магмой. Свойства спуррита приведены в таблице 2.

В цементных пастах, имеющих повышенное содержание известняка, гидроксид кальция формируется в больших объемах и образует мостики между частицами порошкообразного  $\text{CaCO}_3$ .

ГЕОНИКА: ОТ ГЕОХИМИИ ДЕФЕРНИТА, СПУРРИТА И ИХ АНАЛОГОВ К СОЗДАНИЮ ИСКУССТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Таблица 1 - Основные свойства дефернита

Наименование свойств	Показатели
Место открытия	Guneyce-Ikizdere, Rize Province, Black Sea Region, Turkey
Год открытия	1978
Типичные примеси	Fe, Mn, Mg
Молекулярный вес	521,80
Параметры ячейки	$A = 17,860 \text{ \AA}; b = 22,775 \text{ \AA}; c = 3,658 \text{ \AA}$
Отношение	$a:b:c = 0,784 : 1 : 0,16$
Объем элементарной ячейки	$V 1487.93 \text{ \AA}^3$
Плотность	$2,34 - 2,5 \text{ г/см}^3$
Показатели преломления	$n\alpha = 1,546; n\beta = 1,572; n\gamma = 1,576$
Классы по IMA	Карбонаты
Сингония	Ромбическая
Цвет	Бесцветный, темно-красный, розово-коричневый
Излом	Раковистый оскольчатый
Твердость	3

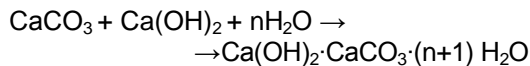
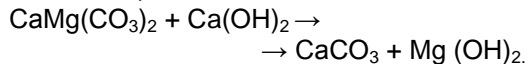
Таблица 2 - Основные свойства спуррита

Наименование свойств	Показатели
Удельный вес	3,01
Форма выделения	короткостолбчатые
Химическая формула	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$
Цвет	Бесцветный, белый, серый, голубоватый, желтый
Цвет черты	белая
Блеск	стеклянный
Сингония	моноклинная
Параметры ячейки	$A = 10,49 \text{ \AA}, b = 6,7 \text{ \AA}, c = 14,15 \text{ \AA}$
Отношение	$a:b:c = 1,566 : 1 : 2,112$
Объем элементарной ячейки	$V 975.16 \text{ \AA}^3$
Прозрачность	просвечивает
Излом	неровный занозистый
Твердость	5

В отсутствие известняка, из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образуются мелкие, равномерно распределенные кристаллы.

В работах [9, 10] доказано, что гидроксид кальция из цементного теста и кальцитовый наполнитель участвуют в поверхностных реакциях, приводящих к упрочнению связей между составляющими бетона. Мета и Монтейро [11] установили, что при взаимодействии известняка и с алитом, и с цементом в присутствии воды образуется основной карбонат кальция, являющийся аналогом природного минерала деферрита. Японские ученые [12] пришли к выводу, что известняк может способствовать замедлению процессов схватывания цементного теста за счет участия  $\text{CaCO}_3$  в реакциях гидратации цементных фаз.

Тейлором [13] показано, что  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из цементного теста может также реагировать с доломитовым наполнителем (или порошком молотого доломита) по реакции дедоломитизации:



Процессы гидратации цементной суспензии в присутствии тонкоизмельченного доломитового порошка ( $S=6500\text{см}^2/\text{г}$ ) подробно рассмотрены Кудяковым А.И. [14]. Показано, что в суспензии в присутствии доломита формируется значительно большее количество новообразований, имеющих как пластинчатую, так и иглообразную форму. Суспензия с добавкой доломитового порошка имеет более высокую степень гидратации цемента, чем без добавки. На рентгенограммах твердой фазы после гидратации интенсивность основного дифракционного максимума доломита ( $d = 2,88 \cdot 10^{-10}\text{м}$ ) уменьшается. Это указывает на то, что количество доломита в твердой фазе снижается. Уменьшение количества доломита может являться следствием возникающей реакции дедоломитизации. Данная реакция начинается после образования в суспензии достаточного количества гидроксида кальция.

В процессе гидратации цементной суспензии с добавкой доломита дополнительно образуются новые гидратные фазы, такие как брусит и гидрокарбоалюминат:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $d=7,55 \cdot 10^{-10}\text{м}$ ). Возникновение гидрокарбоалюмината в продуктах гидратации цементов с карбо-

натными добавками ранее было отмечено авторами [15-17].

Было установлено [18], что при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$  во влажных условиях карбонаты вступают в реакцию с водой с образованием гидрокарбонатных ионов. П.И. Боженов и В.И. Кавалерова показали [19], что при твердении в нормальных условиях растворы и бетоны на основе известняка повышают свою прочность по сравнению с растворами на кварцевом песке. Как отмечает Э.Р. Пинус [20], возникает десятикратное увеличение прочности сцепления известняка с цементным камнем по сравнению с прочностью сцепления последнего с гранитом и кварцем.

А.С. Пантелеев считает [21], что мельчайшие частицы карбоната кальция способствуют уплотнению гелеобразной массы, так как становятся центрами агрегации цементной системы. Развивая теорию В.Н. Юнга о микробетоне [22], можно предположить, что непрочные сами по себе, отдельно взятые продукты гидратации портландцемента, становятся прочными на поверхности негидратированных цементных частиц и на поверхности частиц карбонатов.

В качестве продуктов гидратации портландцементов, содержащих добавку известняка в работе [23] авторами, были обнаружены новообразования с мелкокристаллической структурой ( $r \leq 0,1\text{ мкм}$ ), предположительно гидрокарбоалюминаты и гидрокарбосиликаты кальция.

Л.Г. Шпыновой, М.А. Саницким и др. [24] предложено получать безгипсовые портландцементы, в которых от 10 до 60% клинкера заменяется тонкодисперсными карбонатными добавкам. Учитывая важную роль  $\text{CaCO}_3$  в структурообразовании цементного камня, а также повышение активности карбонатного аниона при понижении температуры, многие авторы считают возможным взаимодействие карбоната кальция с продуктами гидратации трехкальциевого алюмината в составе портландцемента с образованием гидрокарбоалюмината кальция состава  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , либо дополнительно его твердых растворов с гидроксоалюминатом кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [25-27]. Однако, то фактическое количество трехкальциевого алюмината, содержащегося в большинстве портландцементных клинкеров, приводит к минимальному эффекту при таком взаимодействии. Расчеты показывают, что при полной гидратации имеющегося в цементе трехкальциевого алюмината с его

продуктами гидратации способны прореагировать только 2-3%  $\text{CaCO}_3$ . Вероятно, что оставшаяся часть карбоната кальция может взаимодействовать с продуктами гидратации минералов-силикатов. По мнению авторов, [28] в трехкомпонентной системе  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-CaCO}_3$  фазообразование осложняется конкурентными реакциями и возможно образование непрерывного ряда твердых растворов между изоструктурными  $\text{AF}_m$  или  $\text{AF}_1$  фазами.

Цементы, содержащие от 10% до 40% известняка, принято считать карбонатными, однако, в портландцементе, содержащем до 35% известняка, в условиях повышенных концентраций ионов хлора могут протекать деструктивные процессы.

Большое количество таких цементов получено с использованием в качестве основных составляющих комбинаций известняка и доменного гранулированного шлака или известняка и золы-уноса [29]. Интенсивное использование в последнее время карбоната кальция в качестве компонента бетонной смеси связано с ростом объемов производства легкоуплотняющихся и самоуплотняющихся бетонных смесей для изготовления сборных изделий, а также для применения в транспортном строительстве. Такие смеси способны транспортироваться насосом без вибрации, а изготовленные из них изделия, быстрее набирают распалубочную прочность. Измельченный карбонат кальция, содержащий частицы различной величины, улучшает микрокомпоновку бетонной смеси, что приводит к повышению прочности бетона.

Заметное понижение прочности цементного камня из композиционных цементов, содержащих добавку карбонатов и твердевших в условиях пропаривания, можно объяснить тем, что при повышении температуры резко уменьшается растворимость  $\text{CO}_2$  в воде, следовательно, в жидкой фазе цементного теста уменьшается концентрация ионов  $\text{HCO}_3^-$ , участвующих в образовании гидратных фаз. Значительная часть образовавшегося бикарбоната кальция при температурах, соответствующих режиму пропаривания, разлагается с выделением воды и углекислого газа, который прорываясь из тела бетона в окружающую среду, может способствовать увеличению пористости бетона и, как следствие, к снижению его прочности. При повышенных температурах может происходить разложение не только гидрокарбоната кальция, но и гидрокарбонатных групп в составе образовавшихся сложных гидратов типа гидрокарбоалюминатов и гидрокарбосиликатов кальция. При использовании композиционных портландце-

ментов с карбонатными добавками для производства пропариваемых бетонов, необходимо снижать температуру технологического пара [28].

Особый интерес представляет установленный факт получения цементного камня высокой прочности при гидратации композиционных портландцементов с карбонатными добавками в условиях тепловлажностной обработки при повышенных давлениях и температурах. Вероятно, в этих условиях скорость разложения гидрокарбонатов кальция и магния, а также гидрокарбонатных групп в составе гидратных фаз при высоком давлении минимальна, а возможные продукты разложения не могут покинуть цементный камень и участвуют в дальнейшем процессе формирования состава гидратных фаз. Известно, что в этих условиях активно образуется минерал дефернит -  $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{CaCO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Значительное количество карбонатных анионов может внедряться в структуру тоберморита. В этом случае возможно образование минерала скоутита [30]. Высокая прочность достигается при твердении таких цементов в автоклавных условиях.

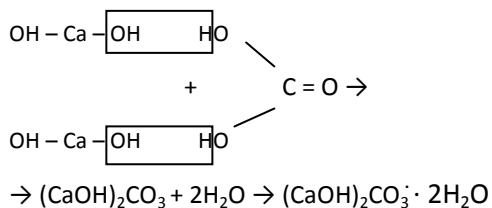
Отрицательное влияние тепловлажностной обработки при нормальном давлении на прочность композиционных цементов с карбонатными добавками может быть объяснено следующими причинами. С одной стороны, снижением концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$  в жидкой фазе цементного теста при повышении температуры и, соответственно, менее активным их участием в формировании гидратных фаз. С другой стороны, особенностью состава образующихся соединений, способностью содержащихся в них гидрокарбонатных фрагментов при повышении температуры превращаться в карбонатные с выделением воды и углекислого газа.

Эксперименты полностью подтвердили формирование структур твердения композиционных цементов высокой прочности в условиях автоклавной обработки (табл. 3), когда концентрация  $\text{CO}_2$  достигает существенных значений, растворимость резко уменьшается, а электролитическая диссоциация  $\text{H}_2\text{CO}_3$  становится практически невозможной [28].

Таблица 3 - Прочностные свойства цементного камня из композиционных портландцементов

Состав экспериментальных портландцементов	Предел прочности при сжатии, МПа						
	Нормальные условия, сут.				Про паривание	Про паривание +27сут	За паривание
	3	7	14	28			
<u>Клинкер ОАО «Искитимцемент»:</u>							
Клинкер + 20% ДГШ + 5% гипс	42,1		-	80,6	61,4	77,0	83,1
Клинкер + 15% ДГШ + 5% доломит + 5% гипс	43,7		-	81,4	57,5	79,6	90,0
Клинкер + 10% ДГШ + 10% доломит + 5% гипс	32,7		-	78,4	54,3	77,3	81,2
Клинкер + 20% доломит + 5% гипс	31,7		-	73,3	45,1	75,4	80,7
<u>Клинкер ОАО «Топкинский цемент»:</u>							
Клинкер + 20% ДГШ + 5% гипс	40,9	66,6	-	79,4	57,3	69,8	77,2
Клинкер + 15% ДГШ + 5% доломит + 5% гипс	46,4	72,9	-	85,1	51,8	76,1	84,2
Клинкер + 10% ДГШ + 10% доломит + 5% гипс	42,3	71,0	78,6	78,5	53,3	72,8	83,2
Клинкер + 20% доломит + 5% гипс	34,5	60,8	67,6	72,4	48,8	65,4	74,2
<u>Клинкер ОАО «Алтайцемент»:</u>							
Клинкер + 20% ДГШ + 5% гипс	39,2	66,5	-	83,2	58,2	73,4	91,0
Клинкер + 10% ДГШ + 10% доломит + 5% гипс	37,8	64,8	79,5	81,0	56,1	73,0	87,1
Клинкер + 20% доломит + 5% гипс	33,4	61,3	68,4	80,1	52,4	69,4	79,5

По этой причине образование гидрокарбонатов становится менее предпочтительным, а гидроксокарбонатов, наоборот, наиболее вероятным. Пересыщение по аниону, на наш взгляд, способствует прямому присоединению OH-групп угольной кислоты к портландиту по поликонденсационному механизму:



Таким образом, проведенный в настоящей работе теоретический и экспериментальный анализ проявления вяжущих свойств в цементных системах, позволяет утверждать, что при синтезе структур твердения необходимо стремиться к формированию в цементной матрице природноподобных минералов типа деферрита, спуррита и их аналогов, так, как только в этом случае формируются природнобалансированные, биосовместимые строительные материалы различного технического назначения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франтов Г.С. Геология и живая природа (Уровни организации вещества, бионика и геоника, клетки и газовой-жидкие включения). – Л.: Недра. – 1982. – 144 с.
2. Верещагин В.И., Рихванов Л.П., Саркисов Ю.С., Асосков Ю.Ф., Смирнов А.П. Синергетические принципы создания строительных и композиционных материалов полифункционального назначения // Изв. ТПУ. – 2009. – Т. 315. №3. – С. 12-15.
3. Верещагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И., Погребенков В.М., Борило Л.П. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. – Томск.: Изд-во. ТПУ. - 2002. – 359 с.
4. Лесовик В.С. Геоника (геометрика). Примеры реализации в строительном материаловедении: монография / В.С. Лесовик. – Белгород: Изд-во БГТУ. – 2014. – 206 с.
5. Лесовик В.С. Геоника. Предмет и задачи: монография / В.С. Лесовик. – Белгород: Изд-во БГТУ. - 2012. – 213 с.
6. Горленко Н.П. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем: монография / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов. – Томск: Изд-во том. гос. архит.-строит. ун-та. - 2011. – 264 с.
7. <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/deferrite.html>.
8. <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/spurrite.html>.
9. Regourd M. Chem. Scripta – 1985. – 26A. – P.37.

## ГЕОНИКА: ОТ ГЕОХИМИИ ДЕФЕРНИТА, СПУРРИТА И ИХ АНАЛОГОВ К СОЗДАНИЮ ИСКУССТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

10. Regourd M. in 8<sup>th</sup> JCCC – 1986. – Vol. 1. – P. 199.
11. Ciogout P., Hornain H, Thuret B., Mor-tureux B., Volant I and Regourd M. in 8<sup>th</sup> JCCC – 1986. – Vol. 4. – P. 197.
12. Hoshino S. XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone / Seiichi Hoshino, Kazuo Yamada, Hiroshi Hirao // Blended Cement Journal of Advanced Concrete Technology Vol. 4 – 2006. - № 3. – P. 357-367.
13. Тейлор Х. Химия цемента / Х. Тейлор – М.: Мир, 1996. – С. 481.
14. Кудряков А.И. К вопросу о влиянии доломитового заполнителя на гидратацию цемента. Сб. трудов. / А.И. Кудряков // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности. – Л., 1981. – С. 72-83.
15. Buck A.D. and Dolch W.L. I. Am. Concr. Inst. Proc. – 1966. – 63 – P. 755.
16. Cussino L. Studio chimico-fisico dell'aderenza tra il cemento ed aggregate calcarei e silicici nelle malte / L. Cussino, L. Murat, A. Negra // Cemento. – 1976. - №2. – P. 73.
17. Поваренных А.С. К вопросу о природе растворимости минералов / А.С. Поваренных // Записки всесоюзного минералогического общества. – 1958. – Т. 87. - №2 – С. 215-222.
18. Будников П.П. О взаимодействии  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  с карбонатами кальция и магния / П.П. Будников, В.М. Колбасов, А.С. Пантелеев // ДАН СССР. – 1959. - № 5. – С. 1104-1106.
19. Боженов П.И. Влияние природы заполнителей на прочность растворов / П.И. Боженов, В.И. Кавалерова // Бетон и железобетон. – 1961. - №3. – С. 120-121.
20. Пинус Э.Р. Контактные слои цементного камня в бетоне и их значение / Э.Р. Пинус // Структура, прочность и деформация бетонов. – М.: Стройиздат. – 1966. – С. 240-293.
21. Пантелеев А.С. Цементы с минеральными добавками – микрозаполнителями / В кн.: Новое в химии и технологии цемента // А.С. Пантелеев, В.М. Колбасов – М., Стройиздат. 1962. – С. 155-164.
22. Юнг В.Н. Химия портландцемента / В.Н. Юнг. – М.: Промстройиздат. – 1951. – С. 547.
23. Чистов Ю.Д. Вторичное использование отходов, образующихся после дробления железобетонных конструкций сносимых зданий / Проблемы и пути создания композиционных материалов // Ю.Д. Чистов, М.В. Краснов. – Сб. трудов семинаров Новокузнецк. – 2002. – С. 110.
24. Шпынова Л.Г. Эффективность применения рядового и безгипсового портландцементов при зимнем бетонировании / Л.Г. Шпынова, М.А. Саницкий и др. // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1985. - №10. – С. 65-69.
25. Сивков С.П. Термодинамический анализ причин коррозии цемента, сопровождающейся образованием вторичного эттрингита / С.П. Сивков, Н.Н. Корж // Техника и технология силикатов. – 2000. - №1-2. – С. 22-24.
26. Kuzel H.J. Hydration of  $\text{C}_3\text{A}$  in the presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$  / H.J. Kuzel, H. Poellman // Cement and Concrete Research. – 1991. – Vol. 21. P. 885-895.
27. Козлова В.К. Анализ состава и свойств клинкеров различных производителей / В.К. Козлова, А.М. Маноха, А.В. Вольф, Е.Ю. Малова, Е. В. Мануйлов // Ползуновский вестник алтайского гос. тех. Университета им. И.И. Ползунова. – 2011. - №1. – С. 83-86.
28. Козлова В.К. Влияние количества гипса и условий твердения на прочность композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками / В.К. Козлова, д.т.н., проф., А.М. Соколов, д.т.н., проф., А.М. Маноха, к.т.н., доц., Е.Ю. Малова, Е.В. Божок // Цемент и его применение. – 2014. - №2. – С. 104-107.
29. Мюллер К. Свойства цементов с добавками шлака, известняка, золы-уноса / К. Мюллер // Цемент и его применение. – 2008. - №1. – С. 40-43.
30. Сивков С.П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов / С.П. Сивков // Цемент и его применение. – 2009. - №4. – С. 112-115
- Малова Елена Юрьевна**, к.т.н., инженер по качеству I категории Лаборатории, АО «Искитимцемент», e-mail: [9137484981\\_a@mail.ru](mailto:9137484981_a@mail.ru), тел.: 8-913-748-4981.
- Козлова Валентина Кузьминична**, д.т.н., профессор кафедры «Строительные материалы» Алтайского государственного технологического университета им. И.В. Ползунова, e-mail: [kozlova36@mail.ru](mailto:kozlova36@mail.ru), тел.: 8 (3852) 29-09-82.
- Верещагин Владимир Иванович**, д.т.н., профессор кафедры «Технология силикатов и наноматериалов» Национального исследовательского томского политехнического университета. e-mail: [vver@tpu.ru](mailto:vver@tpu.ru), тел.: 8 (3822) 56-31-69.
- Саркисов Юрий Сергеевич**, д.т.н. профессор кафедры «Химия» Томского государственного архитектурно-строительного университета, e-mail: [sarkisov@tsuab.ru](mailto:sarkisov@tsuab.ru), тел.: 8-(3822) 65-09-07.
- Горленко Николай Петрович**, д.т.н., профессор кафедры «Химия» Томского государственного архитектурно-строительного университета, e-mail: [gorlen52@mail.ru](mailto:gorlen52@mail.ru), тел.: 8-(3822) 65-09-07.
- Павлова Алла Николаевна**, к.т.н., доцент кафедры «Химия» Томского государственного архитектурно-строительного университета, e-mail: [ean73@rambler.ru](mailto:ean73@rambler.ru), тел.: 8-923-403-24-30