

УДК 691

НАНОЦЕМЕНТЫ – БУДУЩЕЕ МИРОВОЙ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНОВ

Часть 3

М.Я. БИКБАУ, доктор хим. наук, академик Российской академии естественных наук, генеральный директор ОАО «Московский ИМЭТ»

Ключевые слова: бетон, наноцемент, вяжущее, клинкер, портландцемент, дисперсия, твердение, прочность

Keywords: concrete, nanocement, binder, clinker, Portland cement, dispersion, hardening, strength

Разработанная ОАО «Московский ИМЭТ» технология наноцементов позволяет комплексно решить как вопросы энергосбережения в столь энергоемкой отрасли, как цементное производство, так и проблемы повышения качества и объемов выпуска цемента, добиться повышения долговечности бетонов.



Бикбау Марсель Янович, академик РАН, автор более 300 научных работ и патентов

Долговечность бетонов на основе наноцементов

При постоянном расходе вяжущего 300 кг/м³ и подвижности бетонных смесей 1-4 см прочность бетона на основе чистоклинкерного наноцемента (ВНВ-100) – наноцемента без минеральной добавки – в возрасте 28 сут. составляла 70 МПа, наноцемента 50 – 60 МПа, наноцемента 30 – 38 МПа. В раннем возрасте (3-7 сут.) темпы твердения бетонов на основе наноцементов 50 и до чистоклинкерного (ВНВ-100) значительно выше, чем бетона на основе наноцемента 30. Так, в возрасте 3 сут. относительные значения прочности бетонов на основе наноцемента 50 и чистоклинкерного ВНВ-100 составляют 60 и 73%, соответственно, а на основе наноцемента 30 – только 42% (рис. 1).

При последующем твердении темпы роста прочности бетонов на основе наноцемента 50 и чистоклинкерного наноцемента ВНВ-100 прак-

тически выравниваются, и прирост прочности в возрасте одного года и 4-х лет составляет 15-17 и 25-27%, соответственно (рис. 1). В противоположность этому бетон на основе наноцемента 30 отличается более значительным приростом прочности, составляющим в те же сроки 26 и 42%, что обусловлено продолжающейся пуццолановой реакцией, вклад которой в формирование прочности при длительном твердении возрастает.

Темпы роста прочности бетонов на основе наноцементов с содержанием клинкерной составляющей 50% и более при длительном твердении соответствуют темпам роста прочности высокомарочных портландцементных бетонов, а при использовании наноцемента 30 – темпам роста прочности бетонов низких и средних марок на основе пуццолановых цемента и портландцементов с минеральными добавками. Во всех случаях в течение 4-х лет (!) отмечается устойчивый прирост длительной прочности бетонов на основе наноцементов.

Экономика производства и применения наноцементов

Малоклинкерные наноцементы 30, 35, 45, 55 при обеспечении высоких строительно-технических свойств цемента позволяют не только снизить до 3 раз удельные затраты топлива на тонну цемента, но и значительно снизить их себестоимость (табл. 1).

В бетонах на малоклинкерных наноцементах формирование прочного, водонепроницаемого и долговечного цементного камня происходит на собственной матрице, состоящей из оводненных высокоосновных силикатов кальция и высокодисперсных кремнеземистых фаз с развитой поверхностью химического взаимодействия, соответствующей поверхности дисперсии наноцемента. Только этим механизмом можно объяснить установленное малое влияние природы мелких и крупных заполнителей на характеристики бетонов на малоклинкерных

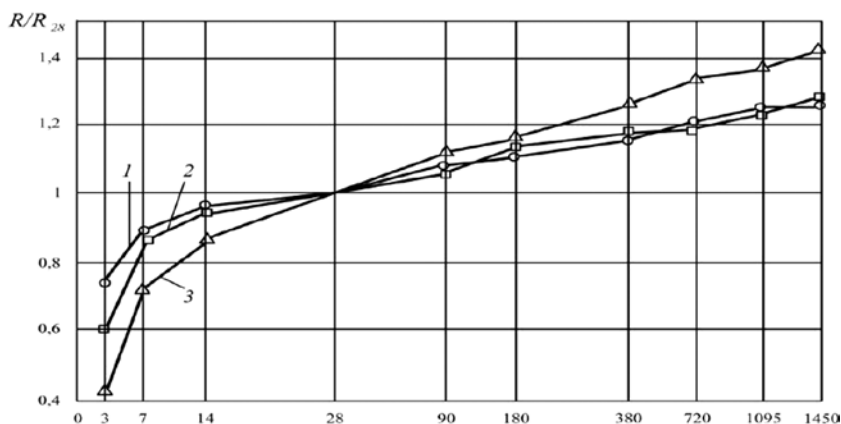


Рис. 1. Темпы роста прочности бетонов для различных классов наноцементов при твердении в нормальных условиях до 1450 суток: 1 – чистоклинкерный наноцемент (ВНВ-100); 2 – наноцемент 50; 3 – наноцемент 30. Классы наноцементов, соответственно, 82,5; 62,5 и 32,5

Таблица 1. Оценка экономичности производства одной тонны наноцементов различных классов исходя из стоимости портландцемента, песка пустыни и основных затрат в условиях Саудовской Аравии

Сырье и материалы	Стоимость ед. затрат, с транспортом, \$/т	Наноцемент 35 (класс 42,5)		Высокопрочный наноцемент 55 (класс 62,5)		Высокопрочный наноцемент 75 (класс 72,5)	
		Доля	\$	Доля	\$	Доля	\$
Портландцемент	70	0,35	24,5	0,45	31,5	0,75	52,5
Песок пустыни с транспортом	6 (30 кВт/ч)	0,65	3,9	0,55	3,3	0,25	1,5
Затраты электроэнергии	1,7	1	1,7	1	1,7	1	1,7
Затраты труда	0,3	1	0,3	1	0,3	1	0,3
Модификатор	1000	0,06	6,0	0,08	8,0	0,01	10,0
ИТОГО себестоимость, \$	-	-	36,4	-	44,8	-	66,0

Примечание: Расчеты себестоимости приведены для класса цемента 42,5 – наиболее широко применяемого в строительстве и перспективных – быстротвердеющих, высокопрочных: классов 62,5 и 72,5

наноцементов, что экспериментально подтверждено на нерудных материалах из различных регионов.

Как было показано выше, наноцементы позволяют на некондиционных нерудных заполнителях (слабых щебнях и мелких песках) получать бетоны с высокой прочностью, водонепроницаемостью и долговечностью.

Важной для улучшения экологической обстановки во многих странах является возможность эффективного применения в производстве малоклинкерных наноцементов промышленных отходов в виде шлаков, зол различных предприятий энергетики, металлургии и других отраслей промышленности, терриконы из которых занимают большие земельные участки вокруг крупных городов.

Цементный клинкер заменяется в цементе на значительные объемы таких отходов и песков пустынь и карьеров, некондиционных для строительства, решая одновременно экологическую проблему переработки промышленных отходов в виде шлаков, зол и некондиционного природного мелкого и крупного заполнителей в бетонах.

Достаточно указать на то, что только в России объемы шлаков и зол в терриконах достигли 80 млрд тонн и продолжают возрастать.

Новый подход значительно меняет представления о потенциале цементов как вяжущих веществ, повышает эффективность их применения при реализации явления нанокапсуляции в 2-3 раза, позволяет использовать тонкодисперсные минеральные добавки как активный реагент формирования цементного камня.

Получение наноцементов и бетонов на их основе позволяет радикально продвинуть возможности совершенствования и производства более качественных цементов и бетонов, энергосбережения и утилизации различных промышленных отходов, использования некондиционных нерудных материалов, существенного снижения выбросов CO₂ с одновременным увеличением объемов производства цементов и бетонов.

Прочность и остальные свойства для бетонов на малоклинкерных наноцементов определяются не столько свойствами зерен заполнителей, сколько цементным камнем. В бетонах на наноцементов при их механическом разрушении характерным является разлом по зернам крупного заполнителя – щебня, что свидетельствует о большей, чем даже

у гранитов, прочности камня на наноцементов.

К теории гидратации цементов и механизма формирования цементного камня

В работах [1, 2, 3] с помощью рентгеноструктурного анализа было показано, что алит (C₃S) и белит (-C₂S) содержат в кристаллических решетках кластеры из триад тетраэдров кремнезема [SiO₄]⁴⁻ в кальциево-кислородном окружении в виде повторяющихся в пространстве лент –Ca–O–Si–O–Si–O–Si–O–Ca– с присутствием части атомов кальция в более высокой (выше обычной шестерной) координации по кислороду.

Более высокая координация атомов кальция в цементных высокоосновных силикатах обеспечивает повышение степени ионности их связей с кислородными атомами, определяя способность минералов к взаимодействию с водой при их гидратации [4].

Развитие данных представлений позволяет автору предположить, что указанные кластеры могут с минимальными изменениями переходить из безводных фаз в гидросиликатные новообразования, которые структурируются активными молекулами воды, адсорбирующимися внутрь цементных зерен, и образуют близкие по строению кластеры гидросиликатов кальция.

С этим предположением согласуется последнее достижение группы физиков (США, Франция и др.) [5], которые впервые в мире разработали так называемую *реалистическую молекулярную модель* цементного камня – новой модели нанокластера гидросиликатов кальция CSH.

Основа описанного кластера – кремнекислородный неполносвязный каркас. Слои атомов кальция привязаны к нему через кислородные мостики с более редкими межслоевыми катионами кальция. Вода представлена в гидросиликатах кальция в молекулярной форме – в виде слоев вдоль кальциевых полиэдров описанных кластеров и в пустотах (рис. 2).

В двухмерном пространстве один базовый элемент гидратированного цемента содержит некоторые отклонения, характерные для природного гидросиликата кальция – тоберморита.

В новой структуре CSH в слоях треугольников (кремниевых тетраэдров) каждый третий, шестой и девятый из них отклонены от горизонтальной оси вверх или вниз (в сторону

соседних слоев оксида кальция). В образовавшихся «полостях» (в слоях, сформированных лентами оксида кальция) располагаются молекулы воды, координирующие активные центры на поверхности лент, формирующих из безводных кластеров высокоосновных силикатов оводненные кластеры гидросиликатов кальция, придающие твердеющему цементному камню его прочность и остальные свойства.

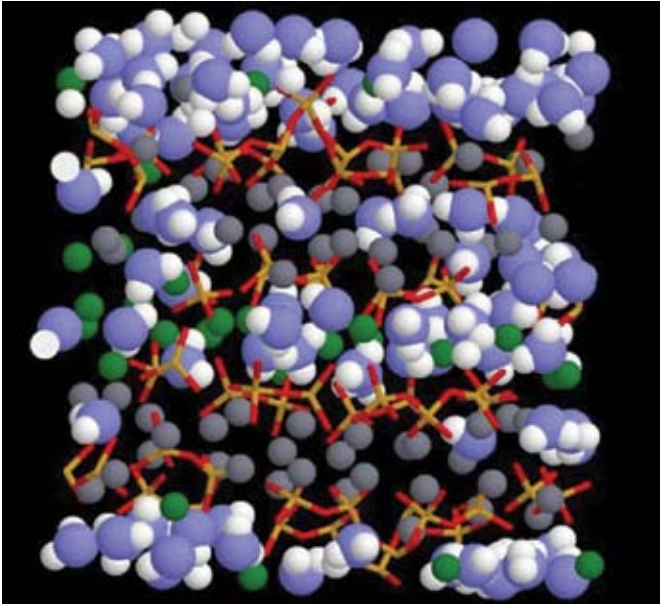


Рис. 2. Молекулярная модель CSH [5]. Голубым и белым цветом показаны атомы кислорода и водорода в молекуле воды, серым и зеленым — ионы кальция (внутрислоевые и межслоевые), желтыми и красными палочками — атомы кремния и кислорода в тетраэдрах

Таким образом, гидросиликаты кальция не являются кристаллами в чистом виде, а представляют собой некий гибрид кристаллической и аморфной составляющих. Они соответствуют всем признакам метамиктных структур согласно [6].

Описанная выше модель получена компьютерной стереоподгонкой расположения молекулярных групп — $[\text{SiO}_4]^{4-}$, CaO , H_2O , OH^- — к показателям CSH-фазы: C/S 1,6; плотность (γ) $2,6 \text{ г/см}^3$ — весьма близкая к реальным значениям. При создании модели структуры авторы не ориентировались на известные гидросиликатные минералы.

Несмотря на то что расчетные спектрограммы получились сходными с данными по слоистым тобермориту и дженниту, атомная структура модели принципиально иная, чем у упомянутых природных минералов.

Близостью структурных мотивов — описанных выше кластеров в безводных высокоосновных силикатах кальция и гидросиликатах кальция в бетоне — можно объяснить весьма интенсивное и быстрое по времени схватывание цементно-песчаных растворов и твердение цементного камня, особенно ускоренного при затворении водой малоклинкерных нанощементов с тонкоизмельченными минеральными кремнеземистыми добавками, активно участвующими в реакциях формирования гидросиликатов кальция.

Выполненные нами исследования показали весьма отличную от всех описанных для портландцементного камня структуру и морфологию цементного камня на основе нанощементов. С помощью сканирующей зонной электронной микроскопии (СЗМ Ntegra Prima) были зафиксированы в трехмерном изображении участки сколов с поверхности бетонов на нанощементах после года твердения в нормальных условиях (рис. 3).

На полученных изображениях исследованных образцов бетонов на нанощементах наблюдается рельеф сколов цементного камня в виде аморфизированной «слоистой-бугорчатой» структуры практически без признаков кристаллических образований, в том числе характерных и для гидроксида кальция, всегда наблюдающегося при твердении бетонов на традиционном портландцементе.

Высота рельефа достигает 120 нм, на полученных снимках достаточно отчетливо наблюдается слоистость цементного камня вдоль одной пространственной оси. Толщина слоев в цементном камне на нанощементах, по нашей оценке, — около 10 нм.

Такое радикальное отличие морфологии цементного камня в бетонах на нанощементах с тонкоизмельченным кремнеземом и, соответственно, все выдающиеся показатели строительно-технических свойств таких бетонов можно связывать с топомеханическим механизмом гидратации высокоосновных силикатов кальция, характеризующихся

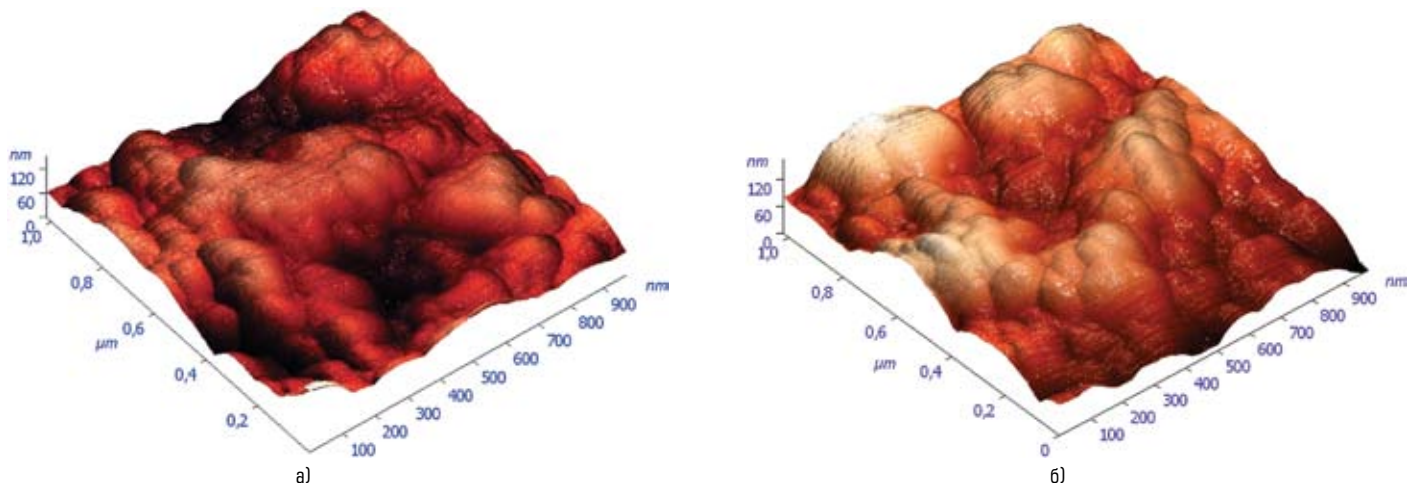


Рис. 3. СЗМ — трехмерные изображения поверхности скола цементного камня в бетоне одного года твердения на основе нанощемента. Размерности на осях

наличием части атомов кальция с большей степенью ионности с кислородными атомами и координацией по кислородным атомам, превышающей шестерную, что вызывает наличие в кристаллических решетках минералов, полостей, доступных для диффузии водородных ионов воды и их захвата на нескомпенсированных связях кислородных атомов активной поверхности клинкерных частиц [1, 4].

Все это позволяет предположить, что вышеописанные кластеры из триад кремнезема, координированных кальций-кислородными комплексами, с минимальными изменениями переходят из безводных фаз в гидросиликатные новообразования, которые структурируются активными молекулами воды, адсорбирующимися внутрь цементных зерен, и образуют близкие по строению кластеры гидросиликатов кальция согласно механизму молекулярного наслаивания по Алесковскому В.Б. [7].

Особенно интенсивно такой процесс проходит в присутствии дисперсных частиц кремнеземистых заполнителей и родственных минералов, поставляющих уже в начальные сроки дополнительный кремнезем для структурной перестройки безводных высокоосновных силикатов в гидросиликаты кальция.

Такой подход объясняет описанную выше слоевую морфологию новообразований цементного камня (характерную для низкоосновных гидросиликатов кальция) в бетонах на основе малоклинкерных наноцементов.

Механохимическая активация цемента в сочетании с нанокапсуляцией – новое направление регулирования строительно-технических свойств цементов и получения высококачественных бетонов типа УНРС, что делает ее наиболее конкурентоспособной с обычным модифицированием бетонных смесей. Механохимическая активация упрощает требования к крупному и мелкому заполнителям, исключает применение микрокремнезема и дорогих химических добавок, позволяет существенно снизить стоимость цемента, его расход в бетоне и отказаться от тепловой обработки бетона.

Высокопрочные и сверхпрочные бетоны

На основе наноцементов целесообразно производить:

Высокопрочные и сверхпрочные бетоны, которые выгодно отличаются по свойствам от обычных бетонов и обладают (табл. 2):

- высокой ранней прочностью (от 40 до 70 МПа) и

безусадочностью;

- сверхнепроницаемостью;
- повышенной износостойкостью;
- высокой ранней прочностью;
- высокой подвижностью при вибрационных воздействиях;
- регулируемыми сроками твердения;
- высокой долговечностью;
- способностью к полировке, как природный камень.

Высокопрочный и сверхпрочный бетоны на основе наноцемента – превосходные строительные материалы и изделия с высокими надежностью и долговечностью.

Выдающиеся свойства бетонов на основе наноцементов позволяют:

- получать бетоны высокой и сверхвысокой прочности (выше класса В60) с высокой водонепроницаемостью (W16-W20), повышенной стойкостью к воздействию сульфатов, хлоридов и слабых кислот) и неограниченной долговечностью;

- обеспечить экономию 30-50% металла (арматуры) в высокопрочных бетонах;

- ускорить твердение изделий, которые в течение суток достигают прочности 60-70 МПа, а в возрасте 3-х суток приобретают прочность не ниже 70% марочной прочности бетона в возрасте 28 суток нормального твердения;

- сократить в 1,5-3 раза расходы цемента при производстве бетонов за счет совместной с наноцементными механоактивации кремнеземистых заполнителей (мелкозернистые пески, каменные породы, золы, шлаки);

- сделать возможной переработку как поргланцемента, так и клинкера, автономной или путем встраивания в существующий технологический процесс производства цемента или бетона;

- снизить энергозатраты на производство бетона за счет исключения пропарки при твердении изделия;

- получать изделия из архитектурного бетона по показателям, близким к природному граниту, но в 3-5 раз дешевле, с возможностью их дальнейшей шлифовки и полировки, как природного камня;

Выводы:

Освоение технологии наноцементов позволит изменить всю стратегию развития мировой цементной промышленности, увеличить объемы мирового производства цемента в 1,5-2,0 раза без строительства новых цементных заводов и

Таблица 2. Характеристики сверхпрочных бетонов на наноцементных

Механические характеристики		Физические свойства		
Прочность при сжатии	100-150 МПа	Объемная масса	2600-2700 кг/м ³	
Предел прочности при изгибе	10-15 МПа	Долговечность	не ограничена	
Прочность при растрескивании	8-12 МПа	Водонепроницаемость	до W20	
Модуль эластичности E*10 ³	45-60 МПа	Морозостойкость	800 F	
Предел деформируемости* 10 ⁻³	2,6-3,0	Усадочные растрескивания	отсутствуют	
Коэффициент динамического упрочнения	1,4-1,6	Наращивание прочности со временем:	1 год	15-20%
			5 лет	20-25%
Коэффициент Пуассона	0,20 -0,22		10 лет и далее	до 30%

сырьевых карьеров — только за счет расширения мощности помольных отделений.

Перспективность реализации технологии наноцементов в широком объеме диктуется ключевыми проблемами цементной промышленности России, ОАЭ, КНР, Индии, Бразилии и других стран. Речь идет о необходимости значительного увеличения объемов производства цемента, снижения в 2-3 раза удельных затрат топлива, выбросов CO_2 , NO_2 и SO_2 , повышения качества и уменьшения себестоимости цемента и бетонов на 20-25%, использования скопившихся объемов промышленных отходов, применения некондиционного нерудного сырья и улучшением экологии планеты.

Наноцементы позволят пересмотреть и усовершенствовать существующие стандарты во всем мире в области производства цемента и бетонов.

Библиографический список

1. Бикбау М.Я. *Нанотехнологии в производстве цемента*. – М.: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий», 2008, – 768 с.
2. Бикбау М.Я. *Атомная структура и механизм полиморфных превращений трехкальцевого силиката // Цемент и его применение, июль-август, № 4, 200, с. 71-76.*
3. Бикбау М.Я. *Кристаллическая структура и полиморфизм двухкальцевого силиката // Цемент и его применение, № 5, 2006, с. 66-67.*
4. Бикбау М.Я. *О кристаллохимических критериях управления гидратационной активностью цементов // Изв. АН СССР. Серия «Неорганические материалы». – М., т. 16, № 27, 1980, с. 1281-1285.*
5. Pellenq R.J.-M., Kushima A., Shahsavari R., van Vliet K.L., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.-J. *A realistic molecular model of cement hydrates // National Academy of Science. Proceedings, Wash., 2009, т. 106, 38, pp. 16102-16107.*
6. Шпынова Л.Г., Белов Н.В., Чих В.И. *О метамиктности гидросиликатов кальция камня в- C_2S // ДАН СССР, т. 244, № 6, 1979, с. 1115-1117.*
7. Алесковский В.Б. *Химия надмолекулярных соединений*. – С-Петербург., изд. СПбГУ, 1996, – 256 с.