

УДК 691.31

ИСПЫТАНИЯ НАНОЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ В США И КНР

М.Я. БИКБАУ, доктор хим. наук, академик РАЕН, генеральный директор ОАО «Московский ИМЭТ», В.Н. МОЧАЛОВ, заместитель генерального директора ОАО «Московский ИМЭТ»

Ключевые слова: наноцемент, портландцемент, минеральные добавки, эффективность, стандарт, помол, мельница, зерна, клинкер, водопотребность

Keywords: nanocement, Portland cement, mineral additives, efficiency, standard, grind, mill, grain, clinker, water requirement

В настоящей статье приводятся результаты испытания различных наноцементов, растворов и бетонов на их основе за последние годы, проведенных в США и Китае. Отмечается, что целью испытаний было определение эффективности наноцементов, их соответствия требованиям стандартов американского общества испытаний и материалов (ASTM). В статье также дается описание технологий получения наноцементов в Китае.

Испытания наноцементов в США

Первые испытания наноцемента за рубежом были проведены в США в 1989 г. в Лаборатории технологии строительства (ЛТС) в городе Скоки (Skokie) в штате Иллинойс. Подробному исследованию и испытанию были подвергнуты две партии наноцементов под названием ВНВ-100 (100% – наноцемент без минеральных добавок) и ВНВ-50 (50% портландцемента и 50% кварцевого песка и гранулированного доменного шлака в равных долях, измельченных совместно с наноцементом).

Цель испытаний состояла в оценке эффективности наноцементов, соответствия их требованиям стандартов Американского общества испытаний и материалов (ASTM) и в определении некоторых характеристик бетонов на их основе.

Выбор Лаборатории технологии строительства для аттестации наноцементов (ВНВ) основывался на признании ее международного авторитета в цементной и бетонной промышленности, высоком профессиональном уровне специалистов и оснащении самыми современными приборами и оборудованием. ЛТС является дочерним хозяйственным предприятием Портландцементной ассоциации США и Канады и предлагает широкий перечень услуг различным организациям в области исследований материалов и конструкций, при проведении экспертиз, оказывает консультативную помощь, участвует в обследовании зданий и сооружений и т.п.

Для проведения испытаний в США тогда еще советской стороной было поставлено необходимое количество вяжущего двух видов, изготовленного на основе портландцементного клинкера Здолбуновского цементного завода.

Результаты химического анализа образцов представлены в табл. 1. Определение оксидных групп производили

сплавлением с Li, В, О при 1000°C. Определение оксидов с помощью рентгено-флуоресцентного анализа отвечало требованиям стандарта ASTM C 114-85 к ускоренным методам испытаний. Минералогический состав клинкера рассчитан в соответствии с требованиями стандарта ASTM C 150-85a: C₃S – 46%; C₂S – 28%; C₃A – 6%; C₄AF – 11%. Содержание TiO₂ и P₂O₅ при расчете суммировали с Al₂O₃.

Таблица 1. Химический состав исследованных цементов

Составляющие оксиды	Содержание, % масс.	
	Наноцемент (ВНВ-100)	Наноцемент 50 (ВНВ-50)
SiO ₂	21,93	40,08
Al ₂ O ₃	4,50	5,16
Fe ₂ O ₃	3,66	3,21
CaO	61,65	44,29
MgO	0,87	2,44
SO ₃	0,45	0,26
Na ₂ O ₃	0,56	0,58
K ₂ O	0,52	0,59
TiO ₂	0,23	0,28
P ₂ O ₅	0,10	0,09
Mn ₂ O ₃	0,07	0,12
SrO	0,11	0,09
п.п.п.	3,78	3,35
Суммарно щелочей в расчете на Na ₂ O*	0,91	0,97

* Содержание щелочей определено по формуле $\sum_{щ} = Na_2O + 0,658 K_2O$ по ASTM C 150-8

На рис. 1 показано распределение частиц по размерам американского портландцемента типа I/II и наноцементов в диапазоне 0,1...100 мкм. Сравнение результатов распределения масс частиц вяжущих по их диаметрам для эталонного американского портландцемента типа I/II и наноцементов выявило при их общем характере некоторое отличие, заключающееся в более высоком содержании тонкодисперсных частиц в опытных образцах наноцементов. Так, в образцах наноцемента чисто клинкерного и наноцемента 50 – 50% частиц имеет размеры менее 9,5 и 6,4 мкм, соответственно, а 95% – менее 48 и 34 мкм. Для американского эталонного образца цемента соответствующие величины составляют 15,7 и 55 мкм.

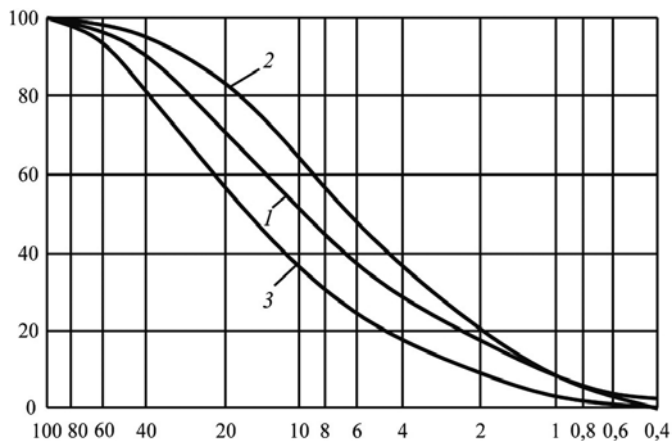


Рис. 1. Гранулометрический состав нанощебенцов и портландцемента
 Эквивалентный диаметр частиц, мкм
 Распределение частиц по диаметрам: 1 – нанощебень (ВНВ-100 без минеральных добавок ($S=4900 \text{ см}^2/\text{г}$); 2 – портландцемент без минеральной добавки типа I/II, $S=4200 \text{ см}^2/\text{г}$); 3 – нанощебень 50 (ВНВ-50 с 50% минеральной добавки, состоящей из 25% строительного песка и 25% доменного шлака ($S = 5000 \text{ см}^2/\text{г}$))

В табл. 2 представлены результаты определения основных физико-механических характеристик опытных образцов ВНВ по сравнению с требованиями стандарта ASTM к портландцементам. По большинству параметров опытные образцы ВНВ удовлетворяют или значительно превосходят требования стандарта.

Отличительной особенностью представленных к испытанию образцов нанощебенцов является их низкая водопотребность для получения цементного теста нормальной консистенции: в среднем 16,5% для каждого из представленных образцов. Контрольный образец американского портландцемента имел нормальную густоту 26%.

На имеющихся в ЛТС заполнителях были приготовлены два состава бетона с применением бездобавочного чисто клинкерного нанощебенца (ВНВ-100) и нанощебенца 50 (ВНВ-50).

В качестве заполнителей использованы обычный строительный песок месторождения «Элджин» плотностью $2,67 \text{ г}/\text{см}^3$ и крупный заполнитель из карбонатных пород месторождения «Торнтон» максимальной крупностью 10 мм и плотностью $2,71 \text{ г}/\text{см}^3$ невысокого качества, пред-

ставляющий собой непромытый известковый щебень пористой структуры.

Состав назначен американскими специалистами из расчета получения средне- и высокопрочного бетона. Для высокопрочного бетона принят расход вяжущего $445 \text{ кг}/\text{м}^3$ (образец бездобавочного нанощебенца), для бетона средней прочности 30–40 МПа применен нанощебень 50 (образец ВНВ-50), расход вяжущего – $335 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Бетонную смесь приготавливали в лабораторном бетоно-смесителе принудительного действия вместимостью 60 л по принятой ЛТС схеме: вначале перемешивали заполнители с последующим введением около 15% воды затворения для смачивания поверхности заполнителей, а затем добавляли вяжущее и оставшуюся воду – при перемешивании в течение 2 мин.

После выдержки в течение 2 мин. смесь дополнительно перемешивали еще 3 мин. и затем выгружали.

При испытании бетонной смеси определяли подвижность по осадке конуса, содержание воздуха в уплотненной смеси и объемную массу. Было изготовлено по 18 цилиндрических образцов диаметром 10 и высотой 20 см в пластмассовых формах одноразового использования. Образцы уплотняли на виброплощадке. До испытаний их хранили в нормальных условиях. В табл. 2 представлены составы бетонных смесей.

Результаты испытания образцов в возрасте 1, 3, 7 и 28 сут. дают наглядную картину кинетики набора прочности бетонов на основе нанощебенцов различных марок. Внимание специалистов США привлек интенсивный рост прочности в ранние сроки твердения, что, по их мнению, намного ускоряет темпы бетонирования при возведении монолитных конструкций и сооружений различного назначения.

В образцах, приготовленных на основе бездобавочного нанощебенца (ВНВ-100) в ЛТС, намечалась тенденция некоторого замедления темпа набора прочности после 3 сут. по сравнению с образцами других составов. Это вызвано недостаточно высокой прочностью использованного крупного заполнителя. При учете этого фактора получить бетон прочностью 100 МПа достаточно легко как в лабораторных, так и в производственных условиях.

Таблица 2. Результаты сравнительных испытаний нанощебенцов и обычных портландцементов в лаборатории Портландцементной ассоциации США и Канады, г. Скоки (США, апрель 1989 г.)

№ состава	Вид вяжущего	Расход материалов на 1 м ³ бетонной смеси, кг				Содержание добавки, % масс.	О.К., см	Предел прочности бетона нормального твердения при сжатии, МПа, через					
		цемента	песка	щебня	воды			16 ч.	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	90 сут.
1	ПЦМ-400	404	642	1155	189	—	4,0	—	8,9	13,6	22,3	32,6	34,8
2	То же	412	676	1216	150	С-3; 0,7	4,3	—	18,2	34,8	43,9	48,6	51,4
3	Нанощебень (ВНВ-100)	352	757	1250	126	—	4,8	41,3	52,5	67,7	75,3	88,1	114,3
4	Нанощебень (ВНВ-50)	356	754	1244	128	—	17,0	18,0	23,1	42,6	57,8	64,4	68,9
5	Нанощебень (ВНВ-100)	408	714	1284	112	—	5,4	44,4	54,5	76,7	82,6	92,4	108,4
6	Нанощебень (ВНВ-50)	402	711	1279	112	—	4,5	16,8	30,4	48,7	61,3	72,3	77,8

Примечание: Образцы нанощебенцов изготовлены на основе портландцемента по п. 1

Таким образом, проведенные в США испытания новых типов вяжущих и бетонов на их основе подтвердили в целом соответствие, а по некоторым показателям и значительное превышение требований стандартов США, предъявляемых к высокомарочным и быстротвердеющим цементам. Это свидетельствует о потенциальной конкурентоспособности ВНВ и наноцементов.

Опытно-промышленное получение наноцементов в КНР

Оптимальная схема получения наноцементов с сохранением производительности шаровых трубных мельниц и, соответственно, приемлемых удельных энергозатрат на тонну готового продукта реализована на цементном заводе Шинхуа в г. Цзинхуа провинции Чжэцзян, КНР.

Технологическая линия предприятия включает в качестве вспомогательного дробильно-помольного оборудования мощную пресс-валковую дробилку-измельчитель типа VSTM-2003 производительностью до 150 т/ч, мощность привода 400 кВт. Основной помольный агрегат – трубная трехкамерная шаровая мельница 2,9x11 м производительностью 50 т/ч по выпускаемому цементу с минеральными добавками марки 32,5 по стандарту КНР ASTM-2003.

В предизмельчитель – пресс-валцы – подаются все компоненты смеси, включая портландцементный клинкер

Таблица 3. Химический состав* компонентов исходных смесей для производства наноцементов в г. Цзинхуа, КНР

№ п/п	Оксид	Содержание, % масс.					
		Клинкер	Извест- няк	Угольный шлак	Сланец	Гипс	Вулканический камень
1	п.п.п.	0,65	42,44	6,63	8,3	14,18	6,58
2	SiO ₂	21,77	2,01	55,1	55,35	10,67	70,42
3	Al ₂ O ₃	5,04	0,55	9,35	9,8	0,48	13,98
4	Fe ₂ O ₃	3,46	0,24	16,45	15,7	1,1	1,05
5	CaO	65,15	53,86	6,2	7,8	31,45	3,35
6	MgO	1,56	0,3	1,81	1,78	0,42	0,72
7	SO ₃	0,96	—	1,02	0,56	41,29	0,44
8	W (влажность)	0,10	0,60	3,44	0,71	0,41	3,46

* Определения сделаны после сушки материалов при 105°С

Таблица 4. Концентрации компонентов в исходных смесях для помола цементов

№ п/п	Компонент	Содержание в смеси, % масс.		
		Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3
1	Клинкер	63,0	40,0	33,0
2	Вулканический камень	6,0	18,0	28,0
3	Смесь угольного шлака и известняка	10,0*	15,2*	21,4**
4	Сланец	15,0	21,0	12,0
5	Гипс	5,0	5,0	5,0
6	Добавка-модификатор	1,0	0,8	0,6

*Соотношение шлак/известняк – 3:2; ** соотношение шлак/известняк – 5:2

и минеральные добавки в кусковом виде (не более 300 мм в поперечнике) без сушки. Зазор между валками составляет около 40 мм.

Добавку китайского производства серии FDN в сухом виде вводили в исходную смесь после предварительного измельчения компонентов в пресс-валцах до размера 0÷25 мм и гомогенизации смеси в смесителе с принудительным перемешиванием. Заводской обычный состав смеси: клинкер – 63%; вулканический камень – 6%; сланец – 16%; угольный шлак – 6%; известняк – 7%; гипс – 5%. Смесь угольного шлака и известняка вводилась в весовом соотношении 3:2, химический состав смесей представлен в табл. 3.

Перед началом каждого испытания трубную мельницу разгружали за счет ее работы на холостом ходу до момента прекращения выхода из нее продукта.

В первом эксперименте вводили при помолу цемента 1% масс. модификатора, во втором 0,8% масс., в третьем 0,6% масс. от количества смеси (табл. 4). Добавку в каждом случае вводили равномерно в течение 1 ч 40 мин. В каждой серии отобрано 11 проб. Первая проба – через 20 мин. после начала подачи материала, последующие – через 15 мин.

Как показали результаты фракционирования отдельных проб полученных цементов при проведении первой серии испытаний с 1% масс. добавки, появление модификатора в мельнице приводит к смещению гранулометрического диапазона частиц цемента в область более дисперсных значений, т.е. наблюдается увеличение мелющей способности мельницы (табл. 3).

Производительность мельницы задавалась подачей компонентов цемента и составила обычную регламентную заводскую норму – 50 т/час. Аналогичные по габаритам мельницы в России имеют существенно отличную шаровую загрузку ввиду отсутствия предизмельчения материалов перед подачей в мельницу. В ходе испытаний обнаружено значительное влияние модификатора FDN на интенсивность помола цемента с минеральными добавками. Так, при фиксированной производительности помольной линии 50 т/час тонина цементов значительно возросла с вводом модификатора в количестве 0,6-1% масс. цемента и увеличением количества подаваемого вулканического камня (табл. 4, 5).

Таблица 5. Удельная поверхность и средний размер частиц образцов наноцементов с минеральными добавками

Образцы*	S, м ² /кг	d, мкм
1-3	548	4,1
1-6	556	4,0
1-9	518	4,3
2-3	730	3,1
2-6	783	2,8
2-9	691	3,2
3-3	792	2,8
3-6	936	2,4
3-9	771	2,9
Заводской	462	6,6

* Здесь и далее обозначения образцов: первая цифра – № эксперимента, вторая цифра – № пробы отбора

Как видно по результатам эксперимента в присутствии модификатора, более тонкое измельчение цемента с минеральными добавками происходит в основном за счет измельчения частиц диапазона 30-80 мкм (рис. 2). Введение модификаторов интенсифицирует помол и радикально повышает тонины цементов за счет микрокапсуляции высокодисперсных зерен цемента и предотвращения их агрегации. Анализ полученных данных по гранулометрии цементов и, в частности, кривых на рис. 2 показывает, что особенно интенсивно возрастает тонина цементов с повышением содержания вулканической породы.

Увеличение насыпного веса наблюдается при возрастании концентрации добавки-модификатора в мельнице и с увеличением периода ее подачи, за счет снижения показателя порозности и повышения дисперсности частиц в цементе.

Водопотребность и сроки схватывания цементного теста отдельных проб полученных цементов зависят как от содержания клинкера, так и от концентрации добавки-модификатора (табл. 4).

Интересные данные были получены при механических испытаниях полученных нанощементов с минеральными добавками. Прочностные характеристики стандартных балочек, изготовленных из цементно-песчаных смесей, зависят от содержания клинкера и концентрации полимерной добавки в цементе и от показателя водоцементного отношения (табл. 4). Сроки схватывания цементов марки 32,5 по китайскому стандарту: начало $\geq 0:45$ мин.; конец $\leq 10:00$.

Полученные результаты демонстрируют значительную эффективность технологии механохимической обработки для производства малоклинкерных нанощементов с минеральными добавками, позволяя снизить содержание клинкера до 30-40% масс. при обеспечении высокой гидравлической активности цемента, невзирая на избыточную влажность вулканического камня и угольного шлака.

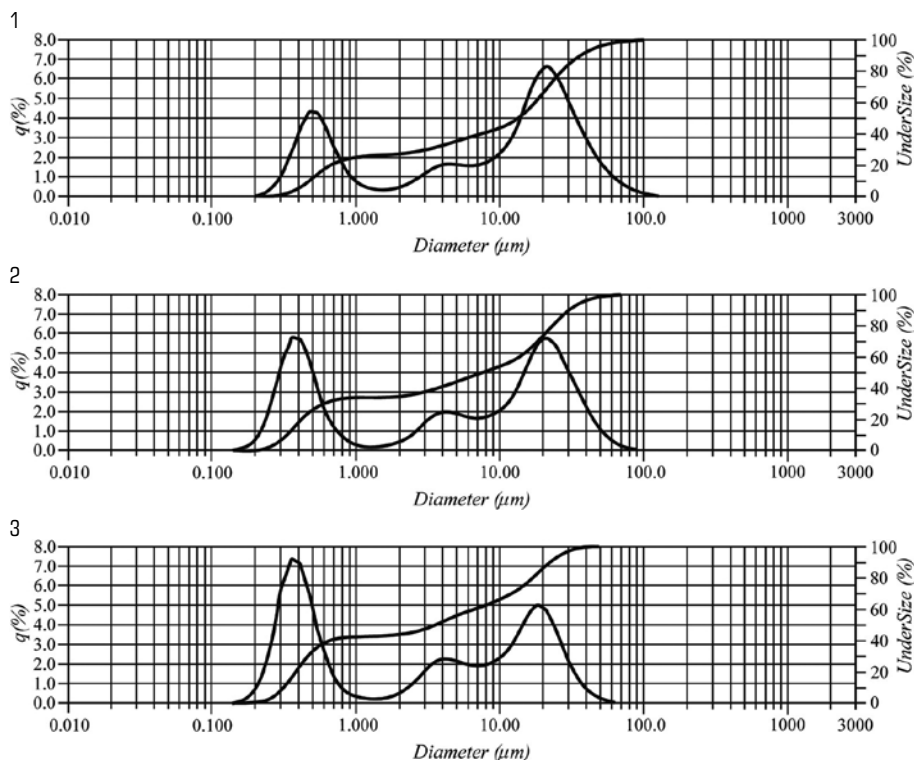


Рис. 1. Кривые гранулометрии промышленных партий нанощементов с минеральными добавками, цементный завод Шинхуа, КНР: 1 – эксперимент 1 – с 63% клинкера и 1,0% масс. модификатора; 2 – эксперимент 2 – с 40% клинкера и 0,8% масс. модификатора; 3 – эксперимент 3 – с 33% клинкера и 0,6% масс. модификатора

Таблица 6. Результаты испытаний стандартных образцов нормального твердения партий нанощементов на заводе Шинхуа, КНР, апрель-май 2008 г.

№ партий	Прочность в различные сроки нормального твердения, МПа					
	на сжатие			на изгиб		
	1 сут.	3 сут.	28 сут.	1 сут.	3 сут.	28 сут.
Эксперимент № 1: содержание клинкера – 63%, модификатора – 1,0% масс.						
1	25,5	33,8	54,9	4,9	6,5	8,8
2	24,6	34,1	55,2	3,9	6,7	9,2
3	21,3	37,2	59,0	3,2	6,3	9,1
4	33,1	49,4	66,7	7,1	8,4	10
5	32,6	47,0	64,6	6,6	7,4	10
6	26,8	43,6	58,6	7,4	7,5	9,8
7	24,9	40,9	57,4	6,4	6,8	9,2
8	23,7	5,0	54,0	6,0	6,6	9,2
9	20,5	35,9	52,7	5,1	6,6	8,8
Эксперимент № 2: содержание клинкера – 40%, модификатора – 0,8% масс.						
10	18,7	26,8	41,7	3,4	5,1	7,1
11	17,6	24,5	40,2	3,2	4,7	7,0
12	15,2	25,2	40,2	3,2	4,6	7,0
Эксперимент № 3: содержание клинкера – 33%, модификатора – 0,6% масс.						
13	8,7	4,2	35,3	2,1	2,7	13
14	5,9	7,0	32,3	1,8	2,8	12
15	7,2	5,1	30,6	1,8	3,3	12
16	7,8	6,1	30,2	2,0	2,7	13
17	7,0	5,5	29,3	1,6	2,3	12
18	6,9	5,8	28,1	2,0	2,9	12

Особенно впечатляют высокие значения прочности на изгиб камня на основе цемента с 33% клинкера, достигающие 12-13 МПа и связанные с увеличением содержания в нанощементе высокодисперсного вулканического камня.

Особенно впечатляют высокие значения прочности на изгиб камня на основе цемента с 33% клинкера, достигающие 12-13 МПа и связанные с увеличением содержания в нанощементе высокодисперсного вулканического камня.

Библиографический список

1. Бабаев Ш.Т., Башлыков Н.Ф., Бикбау М.Я., Трамбовецкий В.П. Аттестация вяжущих низкой водопотребности в США // Бетон и железобетон, № 6, 1990, с. 29-31.
2. Бикбау М.Я. Нанотехнологии в производстве цемента. - М.: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий», 2008, - 768 с.
3. Бикбау М.Я., Мочалов В.Н., Лун Чень. Производство механохимически активированных цементов (вяжущих) низкой водопотребности // Цемент, № 3, 2008, с. 80-87.