

Бетоны на наноцементях: свойства и перспективы

М.Я. БИКБАУ, академик РАЕН, доктор хим. наук, Д.В. ВЫСОЦКИЙ, инженер, ОАО «Московский ИМЭТ»;
И.С. ТИХОМИРОВ, инженер, ООО «ТрансИСПроект»

В статье утверждается, что создание в России наноцементов (раннее название – цементы низкой водопотребности) позволило достичь высоких строительно-технических свойств бетонов без традиционного подхода к ужесточению требований к нерудным составляющим бетонных смесей и практически без необходимости применения дорогостоящих и зачастую вредных химических добавок в бетонные смеси. Приводятся результаты многолетних испытаний строительно-технических свойств таких бетонов на наноцементях.

Современное состояние строительства в развитых странах отличает стремление к производству высококачественных, высокотехнологичных бетонов (High Performance Concrete) с высокими строительно-техническими и эксплуатационными свойствами: прочностью, водонепроницаемостью, морозостойкостью, надежными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре и долговечностью. Такие бетоны, изготавливаемые из высокоподвижных и литых бетонных смесей с ограниченным водосодержанием, имеют прочность на сжатие в первые несколько суток 30-50 МПа, в возрасте 28 суток 60-150 МПа, водонепроницаемость W12 и выше, водопоглощение менее 1-2% по массе, морозостойкость F600 и выше, прогнозируемый срок службы таких бетонов превышает 200 лет.

В настоящее время цементные заводы по всему миру производят практически одинаковый продукт, качество которого определяется марочностью, включающей комплекс требований к строительно-техническим свойствам. При этом ключевыми характеристиками являются прочность тестируемых образцов бетона на сжатие и изгиб в 28 суток твердения с различными вариациями по темпу набора прочности до этого периода. Во всем мире качество портландцемента определяется маркой – прочностью на сжатие и растяжение при изгибе стандартных образцов.

Основные марки, выпускаемые цементными заводами во всем мире в последние десятилетия, колеблются в пределах от 22,5 МПа до 62,5 МПа с радикальным преобладанием марок 42,5 и 52,5 и общим недостатком – сроком гарантии качества цемента не более 2 месяцев. Цементники исчерпали свои возможности по повышению марочности основного материала строительства и уступили перспективы совершенствования бетонов предприятиям по производству бетонов.

Технология обеспечения качества требуемых бетонов в настоящее время предусматривает вариации составов бетонных смесей с широким применением значительного числа различных минеральных и химических добавок, позволяющих модифицировать бетоны и достигать необходимых показателей. Такой подход значительно ужесточает требования к применяемым цементам (тонина помола, оптимальная минералогия, отсутствие

вредных примесей, соблюдение небольших – не более двух месяцев – сроков хранения), к крупным заполнителям – высокая прочность, низкая истираемость, морозостойкость, кубовидная форма с минимальным количеством лещадных частиц, к мелким заполнителям – строительным пескам – требования определенной granulometрии, минимального содержания глинистых примесей. Применение химических добавок значительно удорожает стоимость бетона и часто сопровождается нежелательными последствиями при эксплуатации построенного жилья, как это подтверждается, например, последними событиями в Санкт-Петербурге, жители десятков новых домов в котором задыхаются от запаха аммиака.

Создание в России наноцементов* позволило достичь высоких строительно-технических свойств бетонов без традиционного подхода к ужесточению требований к нерудным составляющим бетонных смесей и практически без необходимости применения дорогостоящих и зачастую вредных химических добавок в бетонные смеси. Результаты многолетних испытаний строительно-технических свойств таких бетонов на наноцементях приведены в табл. 1. Доказанное повышение базовых вяжущих характеристик наноцементов является новой перспективой применения портландцементов для производства современных высокопрочных бетонов, а при получении ординарных бетонов дает радикальную экономию расхода цемента и снижение себестоимости изделий. В процессе работ с наноцементами открываются новые возможности уникального материала.

Так, соблюдение сегодняшних требований ГОСТ 8267-93 для щебня и ГОСТ 8736-93 для песка при производстве бетонов вызывает необходимость значительных затрат на перевозку крупных и мелких заполнителей, соответствующих требованиям ГОСТ.

Применение наноцементов позволяет не только экономить значительное количество цемента при производстве бетонов, но и, как показали исследования последних лет, проведенные в ОАО «Московский ИМЭТ», дают возможность применять для получения качественных бетонов (вместо дорогого привозного) местное сырье:

Таблица 1. Характеристики высокопрочных бетонов на наноцементях со стандартными нерудными заполнителями (1, 2)

Механические характеристики		Физические свойства		
Прочность при сжатии	100-150 МПа	Масса	2400-2700 кг/м ³	
Предел прочности при изгибе	6-12 МПа	Долговечность	В 1,5-2 раза выше, чем у обычных бетонов	
Прочность при растрескивании	8-10 МПа	Водонепроницаемость	До 20 W	
Модуль эластичности E*10 ³	45-60 МПа	Морозостойкость	До 800 F	
Предел деформируемости*, 10 ⁻³	2,6-3,0	Усадочные растрескивания	Отсутствуют	
Коэффициент динамического упрочнения	1,4-1,6	Наращивание прочности со временем твердения, через:		
Коэффициент Пуассона	0,20-0,22		1 год	15-20%
			5 лет	20-25%
		15 лет	до 30%	

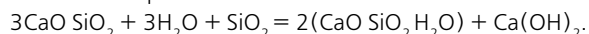
* Наноцементами целесообразно называть цементы (1), зерна которых в процессе механохимической активации покрываются сплошной оболочкой – капсулой толщиной в несколько десятков нм модифицированного полимерного соединения, придающей радикально новые качества дисперсного композита портландцементу

нерудные материалы, не соответствующие даже принятым ГОСТам, в т.ч. продукты горных выработок и мелкозернистые пески.

Стоимость гранитных щебней, доставляемых в район г. Сочи из разных регионов, составляет в настоящее время около 1500 руб., строительного песка – около 1300 руб. за тонну. Трудно оценить транспортные издержки на перевозку стандартных нерудных материалов в масштабах России. Для производства более чем десятка миллионов кубометров бетона в Москве и Московской области из далеких регионов (Кольский полуостров, Урал и т.п.) ввозятся многие миллионы тонн щебня, в то время как в Московской области и недалеко от нее существуют десятки карьеров с известняковым щебнем, вполне пригодным для получения не только ординарных, но и высокопрочных долговечных бетонов стоимостью не более 500 руб. за тонну, не говоря уже о песках стоимостью 200-300 руб. за тонну.

Традиционные бетоны, так же как и все остальные продукты на основе связующего – портландцемента, включают обязательным компонентом кварцевый песок. Его частички играют роль не только «мелкого заполнителя», но и реагента, вступающего в химическую реакцию с продуктами гидратации портландцемента с образованием на конечной стадии основных минералов, обеспечивающих прочность и долговечность бетонам – гидросиликатов кальция. Строительный песок характеризуется наличием весьма крупных частиц кремнезема и кремнеземистых минералов – размер подавляющего объема частиц составляет от сотен до нескольких тысяч микрон, что делает поверхность реакции частичек песка и значительно более мелких частиц цемента весьма небольшой, не превышающей 50-70 кв.м/кг цементно-песчаной смеси, при средней удельной поверхности портландцемента в России 300 кв.м/кг, а за рубежом – 400 кв.м/кг.

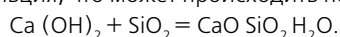
Упрощенный вариант химической реакции, необходимой для формирования цементного камня, с указанием начального и конечного состава реагентов:



В современных бетонах взаимодействие составляющих в системе «цемент – вода – песок» идет весьма длительно, несмотря на соотношение песка и цемента, обычно 2:1, прежде всего из-за малой реакционной поверхности инертных частиц песка. Это объясняет, почему во многих странах ученые приходят к целесообразности ввода молотого кремнезема (а также зол, шлаков, пуццолановых пород) для повышения активности формирования цементного камня при снижении клинкерной составляющей (3). Малоклинкерные цементы позволяют не только экономить 30-50% топлива при производстве цемента (4), но и ускорить твердение цементного камня, образование гидросиликатов в цементном камне (1, 5). В сформировавшемся цементном камне присутствует два вида гидратных минералов – гидросиликаты кальция и гидроксид кальция. Соотношение масс указанных фаз цементного камня, масс. %: гидросиликаты кальция – 85; гидроксид кальция – 15.

Казалось бы, содержание гидроксида кальция невелико, но именно его присутствие значительно ослабляет строительно-технические свойства цементного камня и прежде всего прочность в связи с пластинчатой, слоевой морфологией кристаллов гидроксида кальция, по которым обычно проходит разлом материалов и их склонностью к перекристаллизации при изменении влажности окружающей среды.

В этой связи для повышения прочностных свойств цементного камня было бы желательно отсутствие в нем гидроксида кальция, но еще более эффективный вариант – связывание гидроксида кальция в более прочный и долговечный гидросиликат кальция, что может происходить по реакции:



Такая реакция происходит в разработанных нами малоклинкерных наноцементных, где она обеспечивается уровнем дисперсий кремнезема (от нескольких до десятков микрон), сопоставимым с размерами частиц цемента. В этом случае наблюдается интенсивный рост прочности цементного камня в бетонах даже при рекордно низком количестве цемента в бетонной смеси с радикальным повышением основных показателей цементного камня и бетонов (высокой прочностью, водонепроницаемостью, морозостойкостью), отвечающих качествам, соответствующим High Performance Concrete, но со значительно более низким расходом портландцемента, возможностью применения некондиционного сырья (табл. 2, 3). Результаты, полученные нами при испытаниях в ГУП «НИИМосстрой» малоклинкерных цементов ОАО «Московский ИМЭТ», производимых как сухие механоактивированные смеси (СМС по ТУ-5745-067-05442286-99), значительно превышают высшие мировые достижения.

В табл. 2 приводятся составы бетонных смесей без применения каких-либо химических добавок. Полученные основные характеристики бетонов достаточно красноречивы. По желанию заказчика работ в ГУП «НИИМосстрой» были проведены также и испытания наноцементов в бетонах после года хранения испытанной партии в бумажной таре на складе заказчика, результаты испытаний также приведены в табл. 2. Обычно попытки получения качественных бетонов на местном сырье помимо необходимости перерасхода портландцемента, даже при применении дорогостоящих химических добавок, зачастую не обеспечивают требуемых качеств бетонов при строительстве в том же регионе различных сооружений, а также дорог, мостов, тоннелей и эстакад. В испытательной лаборатории ГУП «НИИМосстрой» были проведены работы по определению строительно-технических свойств бетонов на наноцементных из механоактивированных портландцементов различных заводов и некондиционных нерудных материалах в виде щебней горных выработок и местных строительных песков.

В табл. 3 приводятся результаты подбора составов тяжелых бетонов на малоклинкерных наноцементных, включающих по (1): зерна портландцемента, капсулированные сплошной оболочкой толщиной в несколько десятков нм из нафталинсульфоната, насыщенного атомами кальция в процессе механохимической обработки, и соизмеримые зерна кварца или кремнийсодержащих минералов, со снижением клинкерной части до 40% масс.

В качестве исходного портландцемента для производства наноцементов (СМС) использовали портландцемент М500-Д0Н, ОАО «Новоросцемент» и кварцевый песок Раменского карьера Московской области. Портландцемент Новороссийского цементного завода, по данным выполненного рентгеновского количественного анализа фазового состава (РКА), относится к высокоалитовым с минералогическим составом, масс. %: алита – 60; белита – 20; алюминатов кальция – около 5 и алюмоферритов кальция – около 13. Обнаружены следы шпинели и периклаза, присутствие небольшого количества гипса. Для приготовления бетонных смесей на малоклинкерных наноцементных в качестве крупного заполнителя применяли фракции 5-20 щебней и грунтов горной выработки различных регионов с местными строительными песками.

Как показали результаты исследований и испытаний, применение малоклинкерных наноцементов позволяет получать высокопрочные быстротвердеющие бетоны с пониженным расходом портландцемента даже на некондиционных крупных и мелких заполнителях. В настоящее время значительные запасы местных сырьевых материалов (щебни и гравии, пески и отходы камнеобработки, материалы горных выработок и вскрыши, а также шлаки, золы и различные техногенные отходы) имеют ограниченное применение в силу недостаточного соответствия действу-

ующим ГОСТам и нормативным документам на производство широкой номенклатуры бетонов.

Так, состав бетонной смеси № 1 (табл. 3) включает в виде крупного заполнителя грунт Южного портала ж/д тоннеля № 3 совмещенной автомобильной дороги и железнодорожной дороги Адлер – ст. «Альпика Сервис» – фракции 5-20 мм с маркой по дробимости 300, морозостойкостью F25, содержанием зерен пластинчатой и игловатой формы 17% масс., остатку на сите 5 – 83,2%, содержанию пылевидных и глинистых частиц 3,5% масс., что делает его не соответствующим требованиям ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 26633-91. Исследование минералогии грунта методом рентгеноструктурного фазового количественного анализа показало, что в качестве основной минеральной фазы (около 80% масс.) он содержит анальцит – $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, а также до 10% масс. кальцита, до 5% масс. полевого шпата и до 5% масс каолинита. Всего 335 кг портландцемента, превращенного в наноцемент, даже с таким некачественным крупным заполнителем, оказалось достаточно, чтобы произвести быстротвердеющий (80% прочности в первые трое суток твердения) бетон класса В55, с водонепроницаемостью W16 и морозостойкостью более 300 циклов (состав 1, табл. 3).

Применение более прочного крупного заполнителя – в виде щебня горной выработки ТО № 12 «Бамтоннельстрой» Хабаровского края – маркой по дробимости М1400, морозостойкостью F300, соответствующей требованию ГОСТ 8267-93, позволяет с 307 кг наноцемента получить бетон также с высокими показателями (состав 2, табл. 3): марка более 700, прочность на изгиб 7,5 МПа, водонепроницаемость W20 и морозостойкость более 300 циклов. Известняковый щебень (по данным РКА, содержащий 96% масс. кальцита), маркой по дробимости 600 и морозостойкостью F25 с содержанием пылевидных и глинистых частиц 5,1% (вместо не более 2% по ГОСТу) фракции 5-20 мм из щебня грунта ЗАО «Сочинеруд» карьера «Каменский» при снижении расхода портландцемента до 190 кг на куб. м бетонной смеси и применении его в виде наноцемента позволил получить высокую прочность в начальные сроки твердения при классе бетона В35, водонепроницаемости W20 и высокой морозостойкости (состав 3).

Если первые 3 состава бетонных смесей (табл. 3) были уложены с подвижностью П-1 и П-2, то остальные 3 состава уложены

с подвижностью П-3 и П-4. В составах 4-6 (табл. 3) бетонные смеси готовили с крупным заполнителем фракции 5-20 мм в виде щебней карьеров ООО «Стройсервис» и ООО «Стройтехмонтаж». Указанные щебни Республики Северная Осетия-Алания относятся к гранитно-диабазовым породам и имеют хорошие показатели. Исследованные щебни обоих карьеров, по данным рентгеновского количественного анализа, характеризуются следующими минералогическими составами, масс. %:

	ООО «Стройсервис»	ООО «Стройтехмонтаж»
β-кварц	35	30
амфиболы	18	19
плагиоклазы	12	10
хлориты	12	10
доломит	10	–
кальцит	6	18
слюды	6	9
стекловидная (аморфная) фаза	остальное	остальное

Минералогический состав песков, по данным РКА, масс. %:

	Раменский	Майский	Садонский
β-кварц	73	5	51
амфиболы	7	11	–
плагиоклазы	9	54	16
хлориты	6	3	13
доломит	–	3	–
кальцит	–	4	6
слюды	3	2	11
стекловидная (аморфная) фаза	–	16	3

Исследованные пески в виде кремнеземистой составляющей содержат β-форму SiO_2 , содержание которой максимально в мелких фракциях Раменского и Садонского песков. В более крупных фракциях этих песков (более 1,25 мм) увеличивается количество сопутствующих минералов – плагиоклазов, хлоритов с небольшим количеством кальцита и слюдистых. В Майском песке с $M_{кр} = 2,52$

Таблица 2. Результаты испытаний бетонов на основе наноцементов составов СМС-40 и СМС-90 Московского ИМЭТ в ГУП «НИИМосстрой» по заказу ФГУП «АГАА»

№ п/п	Расход материалов на 1 м³ бетонной смеси (В/Ц=0,375 ОК=3)	Прочность бетона нормального твердения, МПа:								Характеристики бетонов		
		в числителе – через 2 мес. после изготовления наноцементов /				в знаменателе – через 1 год хранения цемента в мешках				плотность, кг/м³	морозостойкость, циклы	водонепроницаемость
		1 сут.		3 сут.		7 сут.		28 сут.				
при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии			
1	малоклинкерный СМС-40 – 370 кг, в т.ч.: портландцемент* – 148 кг кремнеземистые добавки (песок, шлак, зола) – 222 кг + песок – 725 кг щебень – 1225 кг вода – 139 л	2,7	19,7	4,2	40,2	5,1	47,3	5,4	66,2	2455	>300	W20
			13,9		40,9		50,6		59,6	2465		
2	СМС-90 – 353 кг, в т.ч.: портландцемент – 301,5 кг кремнеземистые добавки (песок, шлак, зола) – 34,5 кг + песок – 735 кг щебень – 1240 кг вода – 126 л	4,2	36,6	4,5	49,9	5,9	63,4	7,3	80,0	2475	>300	W20
			23,0		45,5		58,8		67,9	2400		

* В качестве исходного портландцемента для получения СМС-40 (40% масс. цемента) и СМС-90 (90% масс. цемента) применялся цемент Мордовского завода: М500 – ДОН, щебень Павловского карьера, М1200 и строительный песок Раменского карьера, $M_{кр} 2,5$, соответствующие требованиям ГОСТ на нерудное сырье для бетонов

преобладают полевые шпаты и амфиболы. Садонский песок относится к отсевам дробления гранитных пород с модулем крупности 3,17. Малоклинкерные наноцементы позволяют получать хорошо укладываемые и транспортируемые бетонные смеси с подвижностью П-3 и П-4, включая и литые смеси, с высокими конструктивно-техническими свойствами при существенно более низком содержании портландцемента (составы 3-6 по табл. 3).

Полученные удельные расходы портландцемента на 1 куб. м бетона можно отнести к мировым рекордным показателям. Новые экспериментальные данные доказывают весьма высокий темп твердения бетонов даже с небольшими расходами цемента при достижении хорошей прочности, высокими водонепроницаемостью и морозостойкостью цементного камня в бетонах на наноцементных. Нет сомнений и в хорошей защите арматуры новых бето-

Таблица 3. Результаты стандартных испытаний бетонов на основе малоклинкерных наноцементов в ГУП «НИИМосстрой» на основе некондиционных заполнителей

№ п/п	Расход материалов на 1 м ³ бетонной смеси, кг	ОК	Прочность бетона нормального твердения, в различные сроки, МПа: в числителе – при сжатии, в знаменателе – при изгибе			Характеристики бетонов		
			3 сут.	7 сут.	28 сут.	D, кг/м ³	W	F
1	Малоклинкерный СМС-90 – 395, в т.ч.: портландцемент – 355 молотый песок – 40 + в бетонной смеси: песок Раменский (Московская обл.), М _{кр} -2,63 – 920 грунт Южного портала ж/д тоннеля № 3, М300, F25 – 921 вода – 145 (вход. № лаб. 97-1)*	3	57,6 4,3	64,2 4,6	72,4 7,0	2415	16	300
2	Малоклинкерный СМС-75 – 410, в т.ч.: портландцемент – 307 молотый песок – 103 + в бетонной смеси: песок Раменский – 956 щебень из горной выработки «ТО №12 Бамтоннельстрой», М1400, F-300 – 956 вода – 123 (вход. № лаб. 101-9)	8	67,1 5,0	67,1 7,2	73,4 7,5	2480	20	300
3	Малоклинкерный СМС-50 – 380, в т.ч.: портландцемент – 190 молотый песок – 190 + в бетонной смеси: песок Раменский – 887 щебень карьера Каменский, М600, F-25 – 887 вода – 165 (вход. № лаб. 99-7)	7	35,6 3,7	43,0 4,1	43,5 4,6	2350	20	300
4	Малоклинкерный СМС-40 – 401, в т.ч.: портландцемент – 160 молотый песок – 241 + в бетонной смеси: песок Майский – 802 щебень «Стройсервис» М1200 – 1042 вода – 176 (вход. № лаб. 126-28)	18	31,8 4,7	44,4 5,0	53,3 6,0	2515	14	200
5	Малоклинкерный СМС-40 – 297, в т.ч.: портландцемент – 119 молотый песок – 178 + в бетонной смеси: песок Садонский – 976 щебень «Стройтехмонтаж» М1000 – 976 вода – 229 (вход. № лаб. 113-19)	16	12,9 5,0	17,0 7,2	22,1 7,5	2405	8	200
6	Малоклинкерный СМС-40 – 211, в т.ч.: портландцемент – 84 молотый песок – 308 + в бетонной смеси: песок Садонский – 898 щебень «Стройтехмонтаж» М1000 – 898 вода – 171 (вход. № лаб. 117-21)	14	Не испыт.	8,0 1,8	11,1 2,0	2410	6	100

* Здесь и далее – обозначение партии в испытательной лаборатории ГУП «НИИМосстрой»