



М. Я. БИНБАУ
Д. х. н., академик РАЕН,
генеральный директор
ОАО «Московский ИМЭТ»

В. П. БЛИНОВ
Зам. председателя
Межотраслевого Совета
РСПП по техническому
регулированию
в строительстве

Б. Э. ЮДОВИЧ
к.т.н.

И. А. ИЛЯСОВА
к.т.н.

ПРЕДСТАНДАРТ «ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ»

Для ускорения широкомасштабного промышленного освоения инноваций, являющихся достижениями научно-технического прогресса, в мае 2007 г. законом «О техническом регулировании» (ФЗ № 65 от 01.05.2007) введена новая категория документа по стандартизации — «национальные предстандарты» (ПНСТ). Росстандартом был принят национальный стандарт ГОСТ Р 1.16-2011, устанавливающий порядок планирования, разработки, согласования и принятия ПНСТ, основными положениями которого являются критерии инновационности и их подтверждение, ускоренный порядок разработки и принятия ПНСТ ограниченным консенсусом и на ограниченный срок — три года с последующей разработкой на его базе национального или межгосударственного стандарта, или отмены ПНСТ, в случае отсутствия перспективы широкого применения.

Такой подход к внедрению прогрессивных строительных материалов, конструкций и технологий несомненно найдет перспективу широкого применения в строительной индустрии и строительстве, т.к. такой подход носит межотраслевой характер, прозрачен и лишен коррупционной составляющей в отличие от узковедомственной системы выдачи свидетельств о технической пригодности, в том числе повторных, подготовленных ФАУ ФЦС без широкого гласного обсуждения заинтересованными организациями и потребителями.

В отличие от упомянутых свидетельств информация по принятию и введению в действие ПНСТ сразу же попадает в ежемесячные, ежеквартальные и ежегодно обновляемые информационные справочники нормативно-технических

национальных документов по стандартизации и становится доступной для инвесторов строительства и проектных институтов, технологических организаций и заводов — изготовителей различной продукции не только России, но и стран СНГ и Евразийского экономического союза. ПНСТ является основанием для проектировщика и технолога с целью включения его норм в проектную и технологическую документацию, обеспечивая практическое применение требований ПНСТ.

Одним из первых национальных предстандартов на инновационные строительные материалы стал утвержденный в декабре 2014 г. Росстандартом национальный предварительный стандарт ПНСТ 19-2014 «Портландцемент наномодифицированный. Технические условия», позволяющий предприятиям Российской Федерации применять основной материал строительства со значительно более высокими строительно-техническими свойствами, чем традиционный портландцемент. Новый материал успешно прошел все стадии испытаний и получил впервые в мире сертификацию как нанопродукт в результате комплексных испытаний ООО «НАНОСЕРТИФИКА» при Корпорации РОСНАНО совместно с ГУП «НИИМОССтрой», НЦ «РОСНАНО» и другими организациями.

Предварительный национальный стандарт разработан в связи с необходимостью широкого промышленного внедрения нового вида портландцементов — наноцемента общестроительного, изготовленного на основе модифицированного портландцемента и прошедшего успешные промышленные испытания.

В предстандарте использовано научно-техническое решение, позволяющее радикально улучшить

строительно-технические свойства общестроительного цемента, в том числе:

- повысить прочность цементов до классов 72,5–82,5;
- снизить в составе малоклинкерных наноцементов содержание дорогой клинкерной части до 30% масс. за счет замещения ее клинкерной части значительно более дешевыми минеральными добавками до 70% масс. (шлаками, золами-уносами, мелкозернистыми песками, каменными породами) с сохранением высоких строительно-технических свойств цементов;
- снизить удельные затраты топлива и выбросы CO₂, NO_x и SO₂ на каждую тонну цемента в 2–3 раза;
- повысить качество и долговечность бетонов на основе наноцементов.

Разработанная технология модификации портландцемента может быть реализована на любом цементном заводе или на предприятиях по производству бетона, бетонных и железобетонных изделий и конструкций, а также на крупных стройках.

Наноцемент — цемент, изготовленный совместным измельчением в шаровых мельницах портландцементного клинкера или портландцемента и органических модификаторов, при котором клинкерные частички заключаются в оболочки (капсулы) структурированного модификатора толщиной в несколько десятков нанометров, с добавлением силикатных минеральных добавок, приближенных по granulометрии к зернам цемента, а также регуляторов схватывания в виде измельченного совместно с цементом камня гипсового или гипсоангидритового по ГОСТ 4013.

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Портландцементный клинкер — сложная полиминеральная, частично остеклованная система, каждая частичка которого имеет размеры от долей микрон до нескольких десятков микрон. Такие частички являются конгломератом еще более мелких поликристаллов трех основных клинкерных минералов: трехкальциевого силиката (алита), двухкальциевого силиката (белита) и трехкальциевого алюмината — омоноличенных тонкими прослойками стеклофазы состава от $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ до $6\text{CaO} \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$, частично кристаллизующейся в зависимости от скорости принудительного охлаждения клинкера.

Формирование в портландцементном клинкере поликристаллов клинкерных минералов весьма небольших размеров связано с крайне неравновесными условиями обжига клинкера и необходимостью высокой теплонпряженности для кристаллизации тугоплавких (температура плавления алита и белита более 2000°C) минералов даже в присутствии плавней, происходящей при температуре в зоне спекания $1450\text{--}1500^\circ\text{C}$, при интенсивном перемещении слоя неоднородного материала в процессе обжига во вращающихся печах.

Определение морфологии и идентификации состава клинкерных минералов усложняется полиморфизмом основных цементных фаз — алита и белита, суммарное количество которых в клинкере составляет от 65 до 85 % масс. Алиты и белиты кристаллизуются в 9 (трехкальциевые силикаты) и 7 (двухкальциевые силикаты) известных кристаллографических модификациях атомных структур, превращения и сохранение которых при нормальных условиях, зависят от состава цементных сырьевых смесей, наличия примесных элементов, скорости спекания и охлаждения клинкера (М. Я. Бикбау Нанотехнологии в производстве цемента. — М.: ОАО «Московский ИМЭТ», 2007).

Исследование образцов портландцемента и наноцемента было осуществлено с помощью современной просвечивающей электронной микроскопии (JEOL, JEM — 2100). С этой целью из проб цемента

приготавливали суспензии, которые наносили на медную сетку с аморфной углеродной пленкой. В поле микроскопа исследовали сухой остаток суспензии. В процессе исследования определяли морфологию и структуру частиц цемента.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что зерна портландцементного клинкера имеют размеры от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров, во всех случаях представляющие конгломераты, сформированные из более мелких, окатанных — размером от нескольких десятков до 100 нм — частиц поликристаллов клинкерных минералов, наблюдаемых при просвечивании под микроскопом в виде гетерогенных, более темных образований, что связано с высокой плотностью зерен клинкерных минералов, составляющей около 3 г/см^3 (фото 1, слева) и более крупных, с угловатой поверхностью (фото 1, справа).

Как установлено исследованиями морфологии цементных минералов в клинкере, его зернам характерна мозаичная структура — с ярко выраженными двойникованием, срастанием, дефектной поверхностью и включениями других фаз. Пористость клинкерных частиц колеблется в пределах 7–10 % масс., ее наличие фиксируется в виде более светлых участков в дисперсных клинкерных зернах (фото 1, слева).

При измельчении, совмещенном с механохимической активацией портландцемента в присутствии полимерного модификатора, до оптимального уровня дисперсий $400\text{--}600\text{ м}^2/\text{кг}$ портландцемент превращается в качественно новый продукт с выдающимися строительно-техническими свойствами.

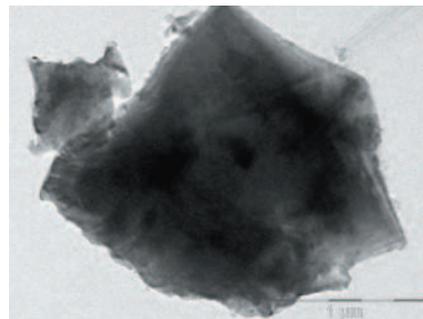
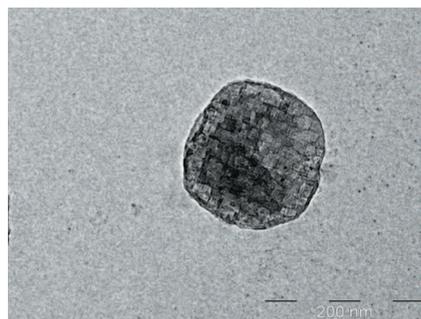
Значительное время этот феномен не мог быть осмыслен и объяснен

в свете накопленных знаний физико-химии цементов, пока не было экспериментально доказано превращение ординарного портландцемента в процессе механохимической активации в присутствии модификатора в дисперсный композит в виде зерен портландцемента, покрывающихся оболочкой структурированного модификатора. Такой дисперсный композит был назван нами наноцементом, ввиду наноразмерности таких оболочек на цементных зернах. Таким образом, наноцементы — цементы, характеризующиеся наличием сплошной нанокапсулы (оболочки) на зернах цемента толщиной в несколько десятков нанометров из модифицированного полимерного вещества.

Большой экспериментальный материал исследований и испытаний, освещенный в различных трудах, позволил доказать формирование в процессе механохимической активации портландцемента, сопровождающей его измельчение, нанооболочки на поверхности его частиц за счет прививки и изменения состава, структуры частиц модификатора, при которой функциональные группы полимерного вещества взаимодействуют с кальциевыми и кислородными активными центрами на поверхности клинкерных частиц, насыщаясь катионами кальция и формируя структурированную ими сплошную нанооболочку, предположительно состава $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{CaNa}$.

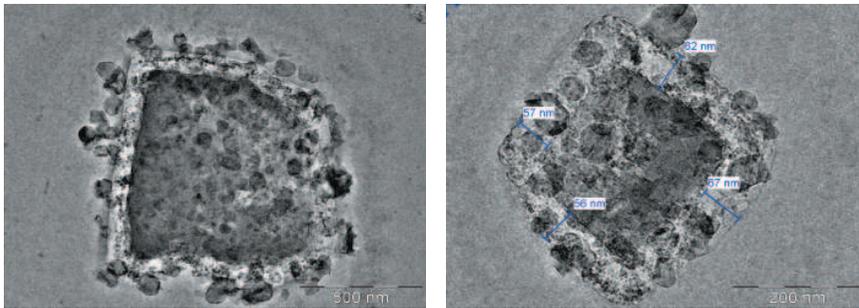
Современные методы исследования позволили экспериментально идентифицировать оболочку в наноцементе. Оптимальные свойства наноцементов достигаются при формировании нанокапсулы толщиной 30–60 нм равномерно на всех клинкерных зернах. Определенная экспериментально толщина нанооболочки хорошо совпадает

ФОТО 1



ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СНИМКИ ТИПИЧНЫХ ЗЕРЕН ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА: СЛЕВА — ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ; СПРАВА — КРУПНЫЕ. Масштаб указан на фото

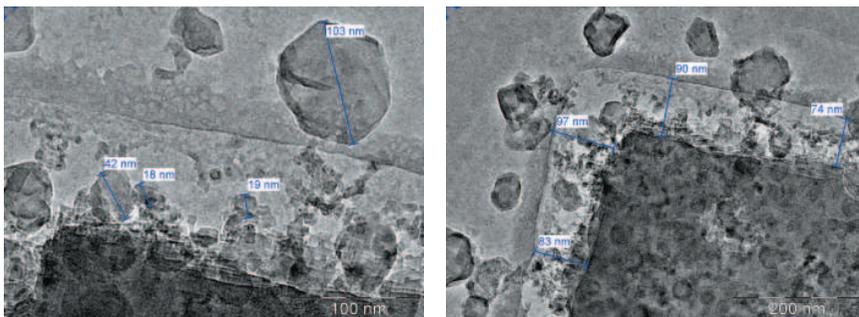
ФОТО 2



ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СНИМКИ ЗЕРЕН КАПСУЛИРОВАННОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С НАНООБОЛОЧКАМИ.

Масштаб указан на фото. На фото справа приведены толщины оболочек. Образец наночемента 75

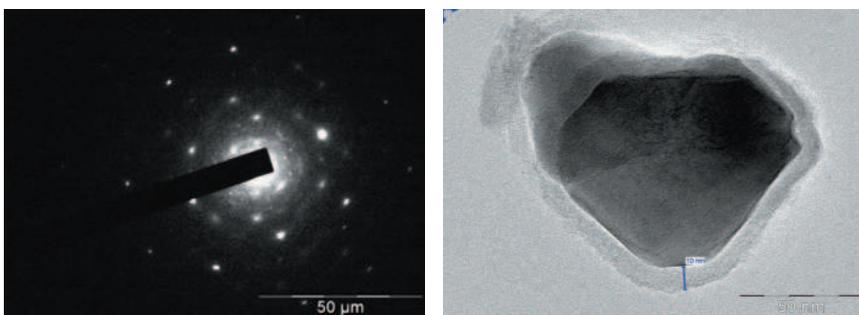
ФОТО 3



ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СНИМКИ НАНООБОЛОЧЕК НА ЗЕРНАХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ИЗ СТРУКТУРИРОВАННОГО МОДИФИКАТОРА.

Показаны толщины оболочек в нанометрах. Масштаб указан на фото. Частицы без оболочек — зерна кварцевого песка, расположенные вне зерен наночемента. Образец наночемента 90

ФОТО 4



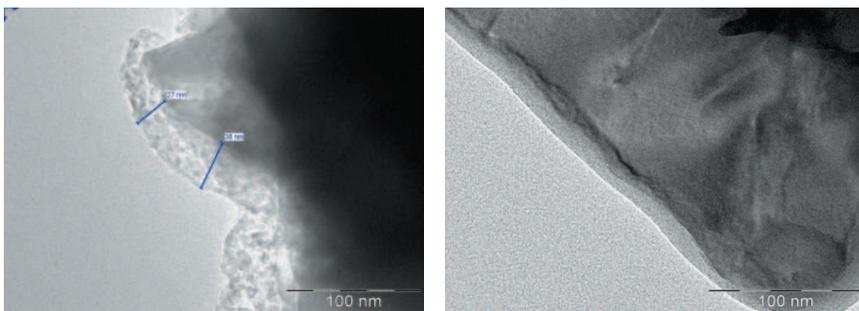
СЛЕВА — ДИФРАКТОГРАММА ЗЕРНА КВАРЦА ДИАМЕТРОМ 103 НМ, ПРЕДСТАВЛЕННОГО НА ФОТО 2.

Образец наночемента 75.

СПРАВА — МЕЛКАЯ ЧАСТИЧКА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА (80 НМ), КАПСУЛИРОВАННАЯ СПЛОШНОЙ НАНООБОЛОЧКОЙ ТОЛЩИНОЙ 10 НМ.

Образец наночемента 90

ФОТО 5



КРУПНЫЕ ЧАСТИЧКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, КАПСУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРИРОВАННОЙ НАНООБОЛОЧКОЙ МОДИФИКАТОРА.

Показаны границы зерен. Масштаб указан на фото. Образец наночемента 90

с величиной, рассчитанной по соотношению между толщиной оболочки (d), долей полимерной добавки в массе всей системы (α) и удельной поверхностью дисперсной системы ($S_{уд}$):

$$d = \frac{\alpha}{D \cdot S_{уд}}$$

где D — плотность полимерной добавки

На полученных электронно-микроскопических снимках наночемента (*фото 2–5*) более прозрачная кайма-оболочка толщиной в пределах от 30 до 100 нм на зернах наночемента относится к веществу существенно меньшему по плотности, чем клинкерные минералы и стеклофаза, плотность которых составляет около 3 г/см³. Таким веществом является структурированный полимерный модификатор, плотность которого составляет около 1 г/см³.

Отдельные микрочастицы, наблюдаемые в поле зрения электронного микроскопа, размером около 100 нм (*фото 3*) относятся к частичкам кварцевого песка (введен в исследованный наночемента в объеме 10% масс.), на которых — в силу отсутствия на поверхности зерен кварца областей с положительным зарядом — не закрепляется оболочка из модифицированного полимера.

Формированием оболочек на зернах цемента в процессе его модификации механохимической обработкой в присутствии нафталинсульфонатов натрия объясняются радикально более высокие строительно-технические свойства наночемента по сравнению с известными и широко применяемыми портландцементами.

Типы и основные параметры наночемента. Класс прочности наночемента на сжатие в возрасте 28 суток должен соответствовать К32,5; К42,5; К52,5; К62,5; К72,5 и К82,5. Буква К означает «капсулированный портландцемент». Типы и состав наночемента в зависимости от содержания портландцементного клинкера или портландцемента в таблице 1.

Тонкость помола наночемента по удельной поверхности, определяемой по методу воздухопроницаемости на приборе ПСХ, должна быть не менее 400 м²/кг. Толщина оболочек на зернах портландцемента должна быть в пределах 10–100 нм.

Класс прочности	Сокращенное наименование (тип наноцемента)	Основные компоненты ² , % масс.	
		Портландцементный клинкер	Минеральные силикатные добавки: шлаки (Ш), золы-уносы (З), пески кварцевые (П), отходы камнеобработки (ОК)
K82,5	Наноцемент 90	90–98	2–0
K72,5	Наноцемент 75	75–88	12–25
K62,5	Наноцемент 55	55–74	26–45
K52,5	Наноцемент 45	45–4	46–55
K42,5	Наноцемент 35	35–44	56–65
K32,5	Наноцемент 30	30–34	66–70

Примечание
* При необходимости замедления сроков схватывания цементного теста гипсовый камень или его аналоги вводятся сверх 100%

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЦЕМЕНТА

Таблица 2

Класс прочности наноцемента	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте				Начало схватывания, мин, не ранее	Равномерность изменения объема (расширение), мм, не более
	2 сут. не менее	7 сут. не менее	28 сут.			
			не менее	не более		
K32,5	10	20	32,5	52,5	≥75	≤10
K42,5	25	40	42,5	62,5	≥60	
K52,5	30	50	52,5	72,5	≥45	
K62,5	35	55	62,5	82,5		
K72,5	40	60	72,5	92,5		
K82,5	45	65	82,5	102,5		

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ РЕАЛИЗАЦИИ НАЦИОНАЛЬНОГО ПРЕДСТАНДАРТА ПО НАНОЦЕМЕНТУ

В 1986–1991 гг. в России были разработаны вяжущие низкой водопотребности — ВНВ (предшественники наноцементов) — на основе модифицирования портландцемента, радикально повышающего технические характеристики традиционных портландцементов. Новые цементы выпускались в рамках государственного заказа на Белгородском цементном заводе и Здолбуновском цементно-шиферном комбинате, а также десятке небольших технологических линий. После распада СССР сохранилось производство ВНВ на 81-м комбинате ЖБИ в г. Самаре, Московском комбинате строительных материалов и изделий, на Опытном заводе НИИЦемент в г. Подольске и Спецпредприятии № 2 Экотехпрома в г. Москве, а в последние годы линия мощностью 100 тыс. т наноцемента в год освоена на Сергиево-Посадском ЖБК.

ПОДВИЖНОСТЬ ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНЫХ РАСТВОРОВ

Таблица 3

Типы наноцементов	Фиксированная подвижность цементно-песчаного раствора по распылу конуса, мм
Наноцемент 90	155–160
Наноцемент 75	145–150
Наноцемент 55	130–140
Наноцемент 45	125–130
Наноцемент 35	120–125
Наноцемент 30	115–120

На базе ВНВ и его разновидностей произведены миллионы кубических метров различных бетонов, в последние почти 30 лет эффективно применяемых в общегражданском и специальном строительстве. Достаточно указать на изготовление из наноцементов пусковых шахт для межконтинентальных баллистических ракет, тоннелей метрополитена, шпал, аэродромных и дорожных плит, молотов и причалов, оригинальных сооружений и конструкций (фото 6 и 7).

Широкому освоению этих цементов в промышленности препятствовала недостаточная стабильность строительно-технических свойств у отдельных производителей и отсутствие единой национальной нормативной базы.

Многолетние исследования и испытания ОАО «Московского ИМЭТ» позволили открыть обязательность направленного формирования нанооболочек модификатора на зернах портландцемента при его механохимической активации

ФОТО 6



ЦЕРКОВЬ ВСЕХ СВЯТЫХ, ПОСТРОЕННАЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЦЕМЕНТА 90 В ТОНКОСТЕННЫХ (40 ММ) КУПОЛАХ СООРУЖЕНИЯ В Г. ДУБНА, 2005 Г.

ФОТО 7



ЯХТА С КОРПУСОМ ИЗ МАЛОКЛИНКЕРНОГО НАНОЦЕМЕНТА 66 (ТОЛЩИНА СТЕНКИ БОРТОВ 12 ММ) НА КЛЯЗЬМИНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ, 2009 Г.

как ключевого условия стабильного получения высококачественных цементов нового поколения, обеспечивающих высокие строительно-технические свойства наномодифицированных портландцементов, названных нами наноцементами.

Положительные результаты по технологии производства и испытаниям наноцементов в России, КНР, Саудовской Аравии, ОАЭ и Бразилии, возможности энергосбережения, сокращения в 2–3 раза удельных расходов топлива, выбросов CO_2 , NO_x и SO_2 , возможности впервые в мире производить цементы классов 72,5–82,5, подтвержденные в течение длительного времени высокое качество наноцементов и бетонов на их основе, доказанная применимость до 70% минеральных добавок в виде кремнеземистых пород, зол и шлаков, эффективность использования некондиционного нерудного сырья для производства высококачественных цементов и бетонов обуславливают перспективность масштабного промышленного внедрения новой технологии в строительной индустрии России и других стран с помощью настоящего ПНСТ.

Необходимость реализации технологии наноцементов в широком объеме диктуется ключевой проблемой цементной промышленности России — необходимостью значительного увеличения объемов производства цемента, снижением в разы удельных затрат топлива, выбросов CO_2 , NO_x и SO_2 , уменьшением себестоимости цемента для повышения конкурентоспособности отечественных производителей в связи с вступлением России в ВТО и будет способствовать реализации Стратегии 2020, предполагающей увеличение объемов ежегодного производства цемента до 97 млн т уже к 2020 г. с сегодняшних 65 млн т.

Коллектив разработчиков ПНСТ выражает особую благодарность экспертам и специалистам Росстандарта, ВНИИНМАШа и корпорации «РОСНАНО» за понимание важности разработанного ПНСТ и помощь в его составлении и принятии. ●

*Авторы приносят большую благодарность сотрудникам
НЦ «РОСНАНО»*

*А. А. Лисуновой и С. И. Юрьеву,
выполнившим электронные
микроскопические
исследования цементов*