

КРУГЛЫЙ СТОЛ: «НАНОМОДИФИКАЦИЯ БЕТОНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МНОГОУРОВНЕВОЙ СТРУКТУРЫ. НАНОДОБАВКИ. СПОСОБЫ ВВЕДЕНИЯ. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕТОНОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

Одной из задач этого круглого стола, кроме тех, что определены в его названии, для начала – исключить неточности в толковании терминов и определений процессов наномодификации бетонов, поскольку ошибки в этой части знаний или намеренные искажения приводят к непониманию сути проблемы и глубоким заблуждениям.

Соответственно, в дальнейшем это приводит к печальным результатам. Сегодня в обсуждении тематики круглого стола принимают участие Сергей Павлович Сивков, канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой ХТКиВМ Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Юрий Владимирович Пухarenко, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой строительных материалов и технологий СПбГАСУ, Ирина Утарбаевна Аубакирова, канд. тех. наук, доцент кафедры строительных материалов и технологий СПбГАСУ, Владимир Иванович Калашников, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой технологии бетонов, керамики и вяжущих Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. Модератор круглого стола – Вера Павловна Кузьмина, канд. техн. наук, технический эксперт.

Кузьмина: Основная цель круглого стола «Наномодификация бетонов для создания многоуровневой структуры. Нанодобавки. Способы введения. Структура, свойства и стро-

ительно-технические характеристики бетонов различного назначения» – устроить мозговой штурм как для производителей бетона, так и для потребителей в части применения нового класса наноразмерных функциональных добавок, чтобы исключить неточности в толковании терминов и определений процессов наномодификации бетонов. Ошибки в этой части знаний или намеренные искажения в целях рекламы или отмывания бюджетных денег, выделенных на инновационные технологии, затягивают нас в болото непонимания и глубокого заблуждения. Чтобы избавиться от искажений истинного знания, понадобится много времени и средств, потому что первичные искажения вызывают последующие искажения, и проблема нарастает как снежный ком.

В текстах на английском языке обозначение приставки «нано» пишется всегда как «Nan» и отдельно от смыслового слова. В нашей практике перевода или словообразования частицу «Nan» – «нано», обозначающую присутствие наноразмерного вещества, стали добавлять слитно, приставляя к смысловому слову. Та-

Таблица 1

Вх № лаб	Наименование пробы согласно сопроводи- тельному письму	Равномерность изменения объема, мм	Нормальная густота цементного теста, %	Сроки схватыва- ния, ч-мин		Расплыв конуса, мм	Предел прочности в МПа						Потеря массы при прокаливании, %	SO ₃ %	Удельная поверхность, м ² /кг
				начало	конец		в возрасте 2 сут.		в возрас- те 7 сут.		в возрасте 28 сут.				
							при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии			
126	НАНОЦЕМЕНТ 30 К 32,5	0	19,0	2-15	5-40	153	3,6	20,4	5,6	48,4	7,6	52,1	2,77	1,50	530
	ТУ 573320-067-66331738- 2012 «Наномоцемент общестроительный. Технические условия»	не бо- лее 10	не норми- руется	не менее 0-40 не более 2-30	не менее 2-30 не более 8-00	не менее 105 не более 160		не ме- нее 10				не менее 32,5 не более 52,5	не более 5,0	не ме- нее 1,5 не бо- лее 3,5	не менее 400 не более 700
	Результаты испытаний портландцемента исходного ПЦ 500Д0-Н ЗАО «Оскол- цемент» партии № 654	0	26,7	2-15	3-50	115	3,5	32,3**			6,4	54,4		2,48	282



Сергей Павлович Сивков



Юрий Владимирович Пухаренко



Ирина Утарбаевна Аубакирова



Владимир Иванович Калашников



Вера Павловна Кузьмина

ким образом, изменился сам смысл технологии. Уже не «Nan concrete», а «nanopconcrete», или не «нан бетон», а «нанобетон». Что такое «нанобетон»? Это наноразмерный строительный конгломерат, который можно увидеть под большим увеличением в микроскопе. Такие технологии в нашей реальности пока не осуществляются. Не сразу стала очевидна подмена понятий и смысла происходящих процессов в материаловедении.

В моей ранней работе термин «нанобетоны» также несет искажение. Правильно сказать «наномодифицированные бетоны».

В «Московском ИМЭТ» разработаны ТУ 573320-067-66331738-2012 «Наноцемент общестроительный. Технические условия».

Согласно требованиям ГОСТ 30515-97 цементы подразделяют на типы по вещественному составу, характеризующиеся различным видом и содержанием минеральных добавок, но не функциональных, таких как нанодобавки в мизерных процентах. Применение термина «наноцемент» в названии ТУ 573320-067-66331738-2012 является искажением утвержденных между странами стандартных требований. Код ОКП 573320 имеет шлакопортландцемент быстротвердеющий, а не наноцемент.

Способ получения пластифицированных портландцементов включает совместный помол исходного цемента с суперпластификатором С-3 — натриевой солью продукта конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом. Способ отличается тем, что суперпластификатор С-3 берут в количестве 2,5% от массы цемента, а помол осуществляют в виброцентробежной мельнице при ускорении 10-20 g до остатка на сите № 008 не более 0,5%, причем суперпластификатор предварительно подвергают активации путем помола в виброцентробежной мельнице при ускорении 10-20 g.

Таблица 2

Марка цемента	Предел прочности, кгс/см ² (МПа), испытание по ГОСТ 310.4				Подвижность цементно-песчаного раствора 1:3 при В/Ц=0,4
	При изгибе в возрасте		При сжатии в возрасте		
	3 сут.	28 сут.	3 сут.	28 сут.	
500Д40	40/3,9	65/6,4	280/27,5	500/49	240
550Д20	45/4,4	70/6,9	310/30,4	550/53,9	230
600Д5	50/4,9	75/7,4	340/33,3	600/58,8	210
700Д0	70/6,9	90/8,8	500/49	700/68,6	200

Сравнительный анализ характеристик портландцемента производства ОАО «Щуровский цемент», пластифицированного в процессе выполнения совместной механоактивации портландцемента М400 с суперпластификатором С-3 (табл. 2), с результатами представленного эксперимента по наномодификации ПЦ500Д0-Н производства «Осколцемент» показывает значительное преимущественное воздействие механоактивации на строительные-технические свойства цемента.

В патенте РФ № 2460710 «Штукатурная сухая строительная смесь для отделки фасадов зданий» появился термин «наноотходы»! Что может являться наноотходом? Побочный продукт технологии получения наноразмерных частиц. Здесь же под наноотходами классифицируются отходы асфальтобетонного производства.

Штукатурная сухая строительная смесь для отделки фасадов зданий содержит в вещественном составе портландцемент серый М400 и кварцевый песок, дополнительно содержит портландцемент белый М400 и отход асфальтобетонного завода — карбонатно-кремнеземистую пыль, включающую соединения, возможные колебания которых находятся в пределах, масс. %: CaCO₃ — 55-60, MgCO₃ — 22-25, SiO₂ — 10-13.

Содержание компонентов вещественного состава смеси в масс. % следующее: портландцемент белый М400 — 12-18, портландцемент серый М400 — 12-19, карбонатно-кремнеземистая пыль — 10-15, кварцевый песок — 48-62.

По утверждению авторов, физико-химические процессы при твердении серого и белого портландцемента М400 и карбонатно-кремнеземистой пыли позволяют синергетически усилить полезные свойства компонентов (адгезионная прочность возрастает в 1,7 раза, морозостойкость повышается в 2,4 раза, водостойкость увеличивается на 33%). Результатом химического взаимодействия карбонатно-кремнеземистой пыли с алуминами цементного клинкера является образование нового кристаллического соединения волокнистой структуры — гидрокарбоалюмината кальция (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O), что создает дополнительное увеличение морозостойкости, водостойкости и адгезионной способности фасадной штукатурки.

Дисперсность карбонатно-кремнеземистой пыли была исследована с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) в Петербургском институте ядерной физики имени Б.П. Константинова.

Пропорции штукатурной сухой строительной смеси для отделки фасадов зданий следующие: карбонатно-кремне-

мистую пыль в количестве от 10 до 15% вводили в цементную суспензию, затем добавляли кварцевый песок и изготавливали контрольные образцы для определения морозостойкости и водостойкости покрытия по стандартным методикам ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний».

В соответствии с принципами полиструктурной теории строительных композитов карбонатно-кремнеземистую пыль можно рассматривать как нанонаполнитель.

Такая пыль обладает физическими и химическими свойствами, которые в составе многоуровневых композиционных материалов будут активно проявляться в процессах, происходящих на границе раздела отдельных фаз и компонентов. Образующиеся фазы, различные по химическому составу, типу связи и строению, влияют на структуру и свойства формируемых фасадных строительных материалов, тем самым повышая долговечность (адгезию, водо- и морозостойкость) покрытия. Светлый окрас карбонатно-кремнеземистой пыли позволяет заменять известные наполнители, сохраняя возможность цветового тонирования штукатурной смеси.

Использование заявленного изобретения при производстве штукатурной сухой строительной смеси для отделки фасадов зданий позволяет утилизировать распространенный промышленный nanoотход — карбонатно-кремнеземистую пыль асфальтобетонного завода, что способствует охране окружающей среды!

Для справки: пылевые отходы асфальтобетонного завода выносят с собой и другие вещества, о которых мы можем судить по нормам ПДК веществ в воздухе рабочей зоны. В частности, они содержат сажу.

В данном случае патентный поверенный соблюдал процедуру защиты новизны изобретения, не его дело разбираться с терминами и определениями, которые мы используем. Ответственность перед мирозданием в данном случае ложится на самого изобретателя.

Мотивация создания такого патента неизвестна, аргументация не соответствует действительному процессу. В таких отходах бывает наличие нежелательных оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также других опасных примесей. Как можно назвать такой материал «nanoотходом»?!

Пухаренко и Аубакирова: Существует общепринятое определение, согласно которому нанотехнология (от греческого *nanos* — карлик) связана с характеристикой размера объектов, измеряемых нанометрами хотя бы вдоль одной координаты. Реально диапазон рассматриваемых объектов и явлений гораздо шире: от отдельных атомов ($R < 0,1$ нм) до их конгломератов и органических молекул, содержащих более 10^9 атомов и имеющих размеры гораздо более 1 мкм в одном или двух измерениях. Таким образом, и в этом ряду находится место строительным структурам или их составляющим.

Принципиально важным считаем то, что применение наносистем — это новая стратегия в технологии материалов: вместо обработки «сверху вниз» (т.е. получения деталей или готовых изделий из заготовки путем отделения ненужных частей) сборка или самосборка «снизу вверх» (т.е. безот-

ходный дизайн изделия из элементарных «кирпичиков» природы: атомов и молекул). В области строительных технологий эта новая стратегия выражается в первую очередь в контролируемом и управляемом воздействии на процесс формирования структуры материала начиная с наноразмерного уровня.

В любом случае общим признаком нанотехнологий является использование физических и химических особенностей наноразмерного состояния вещества, структуры и свойств наночастиц, являющихся основой для дальнейшего создания строительных композитов нового поколения, способных существенно изменить качество жизни человека.

Следует отметить, что и до этого значительное внимание уделялось возможности улучшения функциональных и технологических свойств строительных композитов различного рода добавками, в т.ч. ультра- и нанодисперсными, которые чаще всего получают обычным продолжительным механическим измельчением исходного сырья. Однако электронно-микроскопическое исследование продуктов помола показывает, что механическое измельчение имеет границы, при переходе которых частицы измельчаемого вещества слипаются, сталкиваясь друг с другом, что приводит к динамическому равновесию «размол — агрегация» с характерным микронным (субмикронным) размером частиц. Кроме того, сколько-нибудь значимый эффект в этом случае достигается лишь при существенном (в разном случае нескольких процентов) содержании таких добавок в составе основного вещества. Особое значение в ряду модификаторов приобретают материалы фуллероидной структуры с максимальными размерами частиц от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров, получаемые путем плазменно-дугового синтеза с последующей физико-химической обработкой и представляющие собой особую форму углерода. Учитывая многозвенность химико-технологических переходов и высокую стоимость исходного сырья, сложно рассчитывать на масштабное промышленное внедрение каких-либо материалов, построенных на объемном использовании нанодисперсных фуллероидных компонентов. В связи с этим представляют исключительный интерес те направления строительного материаловедения и технологий, в которых для достижения промышленно значимых макроэффектов достаточно использования наноматериалов в микродозах.

На кафедре СМиТ СПбГАСУ разработаны и внедрены в производство бетонных смесей системы наномодификаторов, представляющие собой водные суспензии нанодисперсных форм неорганических и органических соединений, содержащих высокоупорядоченные кластеры углерода фуллероидного типа.

При этом хочу пояснить, что мы не занимаемся модифицированием добавок. Мы модифицируем структуру бетонной смеси, изменяем характер и степень взаимодействия компонентов внутри этой системы, в результате чего обычные бетоны приобретают более высокие физико-механические свойства. У готового бетона повышаются не только прочность, но и (что очень важно!) показатели

долговечности, такие как морозостойкость и водонепроницаемость.

Что касается добавок (главным образом это суперпластификаторы), то они служат средством доставки наночастиц в то место структуры бетонной смеси, которое мы укажем. Следует отметить, что одновременная работа наночастиц и добавок в составе бетонной смеси приводит к некоторому повышению их функциональных свойств и, соответственно, к сокращению расхода. Таким образом, разработанные нашей кафедрой системы наномодификаторов способствуют повышению качества бетонных смесей и бетонов, которых в Петербурге производится ежегодно более 2 млн м³. При этом важным фактором является возможность сокращения расхода цемента в бетонных смесях на 50...60, а в ряде случаев до 90 кг на 1 м³, что приводит к снижению себестоимости при производстве товарных бетонных смесей. Получается экономический эффект, выгодный предприятиям, особенно во время сезонного дефицита и резкого роста цен на цемент. Сейчас к нам поступает достаточно много обращений по поводу использования нашей разработки, поэтому специалисты кафедры активно работают совместно с заводскими технологами на предприятиях Санкт-Петербурга, Ленобласти и регионов. Промышленные испытания мы начинали с ООО «Бетон», т.к. практически все инженерно-технические работники этого предприятия — наши выпускники. Они быстро откликаются на все инициативы кафедры, поэтому мы плотно и активно сотрудничаем. Другие компании, наблюдая положительный результат у коллег, тоже подключились к отработке моментов, связанных с применением наших наномодификаторов: «Ленстройдеталь», «Электронстрой», «Объединение 45», «ДорАРСенал», «Стройкомплект» — многие предприятия участвуют в промышленном освоении нашего продукта. Кроме того, информация распространяется после опубликованных статей и выступлений на семинарах и конференциях, поэтому на кафедру часто поступают запросы из других городов с предложениями о сотрудничестве. Таким образом, география расширяется, нарабатываются связи с регионами: с Москвой и Подмосковьем, Владимирской, Рязанской, Вологодской, Калужской областями, Ханты-Мансийском и Тюменью.

Если говорить о промышленно значимом продукте, то он называется — концентрат модификатора для бетонных смесей. Сам продукт постоянного состава, который запатентован.

На предприятиях в зависимости от требуемых класса бетона, марки бетонной смеси его используют в разных пропорциях. Следовательно, концентрация его в различных смесях разная. Один из важных моментов, который мы учитывали, занимаясь разработкой, заключается в том, чтобы внедрение нового продукта не вызвало у предприятий особых затруднений, связанных с переналадкой или переоснащением технологических линий, установкой нового оборудования. Ничего этого при использовании концентрата модификатора не требуется, что всем очень нравится. Существуют лишь технологические рекомен-

дации по приготовлению бетонной смеси, разработанные нами в связи с введением в состав наносистем. Как правило, нашим специалистам, выезжающим на предприятия, достаточно одного дня, чтобы все показать и объяснить.

Основой концентрата модификатора является стандартная добавка (например, один из суперпластификаторов, используемых сегодня для бетонных смесей), в небольшое количество которой по специальной технологии и при помощи специального оборудования внедряется нанодисперсный композит. Эта многокомпонентная смесь содержит в том числе углеродные наночастицы фуллероидного типа, которые могут быть получены из углеродного депозита различными способами. Эти вопросы подробно освещены в специальной литературе и представляют практический интерес скорее у физиков и химиков, чем у строителей. Для нас же важным является то обстоятельство, что мы можем использовать для регулирования характеристик бетонных смесей и бетонов такие уникальные свойства указанных наноструктур, как **высокую сорбционную способность, огромную некомпенсированную поверхностную энергию и способность к образованию объемных сеток в воде затворения**. Эти особенности наночастиц способны существенно изменять течение физико-химических взаимодействий в бетоне, где они могут проявлять себя в роли катализаторов или центров кристаллизации в зависимости от химического состава их поверхности и концентрации.

Таким образом, рассматривая бетоны в качестве композита, сформированного из крупного и мелкого заполнителя, вяжущего, воды и воздушных пор, можно сформулировать **основную задачу наномодифицирования, как управление процессом формирования структуры материала «снизу вверх»** (от наноуровня к макроструктуре бетонной смеси) и кинетикой всего спектра химических реакций, сопровождающих процесс твердения. Так, используя нанодисперсный модификатор, можно управлять кинетикой взаимодействия между цементом и водой затворения и добиваться максимальных положительных эффектов на стадиях:

- растворения цементных зерен, получая заданную реологию;
- коллоидации, обеспечивая требуемую сохраняемость подвижности во времени;
- кристаллизации, усиливая гетерофазные границы контактных зон и, таким образом, повышая прочность, водо- и морозостойкость бетона.

Наномодифицированные бетонные смеси были использованы при строительстве завода «Тойота» турецкой компанией «Энка». Положительную оценку заслужили наномодифицированные смеси при возведении таких сооружений, как Пулковская развязка, при строительстве железнодорожного путепровода на станции Мга и при возведении 70-метровых пилонов путепровода на проспекте Александровские фермы в районе станции Обухово («Мостоотряд-19», «Мостоотряд-90»).

Кстати, лаборатории «МО-19» и «МО-90» проводили испытания наномодифицированных бетонов параллельно с нашей кафедрой. Смеси используются при строительстве

мостов, путепроводов Западного скоростного диаметра, 2-й очереди КАД, на объектах Пулков-3 и др. При реконструкции Лиговского проспекта под трамвайные рельсы были изготовлены железобетонные плиты, в т.ч. с использованием наномодифицированной бетонной смеси. Опробован такой бетон и в жилищном строительстве УПТК «ЛенСпецСМУ». Привлекательным в данном случае является то, что бетонная смесь дольше обычного не теряет подвижности, а потом быстро твердеет. Сокращаются сроки строительства.

В заключение хочется сказать, что применение нанотехнологий в строительном материаловедении — это новая стратегия, новый подход к процессу формирования структуры композитов, предусматривающий ее сборку «снизу вверх», контроль и управление воздействиями на процесс структурообразования, начиная с наноразмерного уровня. Уже сегодня в результате лабораторных экспериментов и производственных проверок установлено, что модифицирование бетонных смесей фуллероидными наночастицами в составе порошковых добавок наноразмерного уровня приводит к существенному **улучшению их реологических характеристик**, следовательно, к **снижению трудоемкости и энергоемкости бетонных работ**. Кроме того, **улучшается сохраняемость свойств бетонной смеси во времени**, что также является весьма важным параметром эффективности действия наносистем. В результате наномодифицирования **повышается прочность бетона** или при сохранении заданной прочности существенно **сокращается расход** дорогостоящего цемента.

Аубакирова: В последние годы в мире сформировалось новое научно-технологическое направление, связанное с получением и применением углеродных наноструктур, обладающих аномально высокой поверхностной энергией и мощным дисперсионным взаимодействием. Это открывает новые возможности для создания широкого спектра наномодифицированных строительных композитов, в т.ч. бетонов с улучшенными функциональными характеристиками. В процессе формирования структуры наномодифицированных строительных композитов заметное влияние оказывают особенности собственной структуры воды. Показано, что молекулы воды соединены водородными связями, образующими непрерывную трехмерную сетку. Коллективное движение молекул в пространственной сетке стремится сохранить их тетраэдрическую координацию, что характеризует способность молекул воды образовывать бесконечный ветвящийся кластер. При этом сохраняется структурная неоднородность сетки водородных связей, проявляющаяся в неравномерном распределении в пространстве молекул, наличием «пустот», которые по размеру соответствуют молекуле воды.

Нами были выполнены исследования влияния наномодификации на физико-химические свойства воды затворения, на физико-химические свойства растворов ПАВ, на характер кристаллизации продуктов гидратации цемента, на механические свойства цементных композитов, включая их реологические особенности, водо- и морозостойкость.

Это позволило сформулировать модельные представления о влиянии наномодификации на кинетику реакции гидратации и формирование структуры цементного камня.

В качестве углеродных наномодификаторов нами использовались фуллероидные материалы с размером частиц от 20 до 100 нм (рис. 1).

Суспензии готовились на основе дистиллированной воды с использованием ультразвукового диспергатора. Приготовление исследуемых суспензий производилось путем разбавления наиболее концентрированной суспензии.

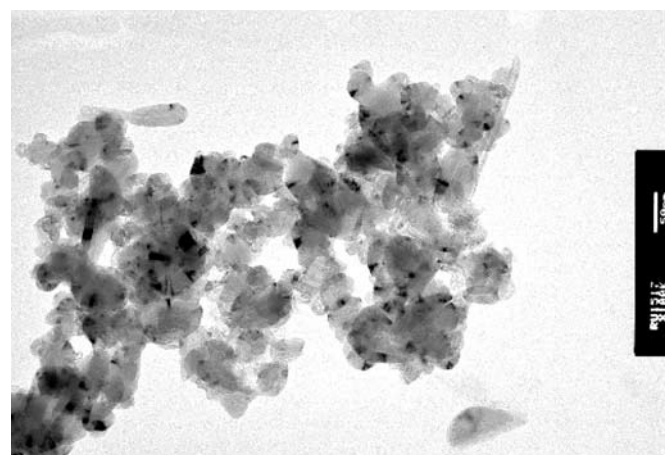


Рис. 1. Фуллероидный наномодификатор с размером частиц от 20 до 100 нм

С целью исследования изменения свойств полученных водных суспензий наномодификатора были выполнены измерения водородного показателя pH и электропроводности. Анализ полученных результатов свидетельствует о довольно узком интервале концентрации наномодификатора (10-5 масс. %), в котором проявляется снижение pH суспензии (рис. 2). Объяснить выявленный эффект можно только рассматривая изменение ионного произведения воды, вызванное сорбцией на поверхность наночастиц гидроксильных групп.

При этом в оптимальном интервале концентрации (в нашем случае 10-5 масс. %) образуется фрактальная

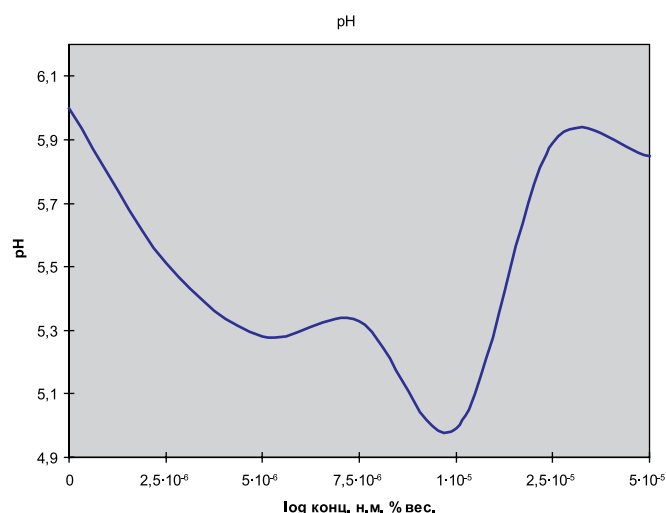


Рис. 2. График зависимости pH водной суспензии от концентрации наномодификатора

объемная сетка (рис. 3), занимающая максимальный объем в водной системе, а локальное изменение концентрации гидроксильных групп вблизи наночастиц приводит к объемному эффекту изменения pH.

Таким образом, отмеченное подкисление суспензии благоприятно для создания условий формирования структуры цементного камня, т.к. в этом случае возможна реакция нейтрализации между наиболее растворимой формой гидроксида кальция и образование дополнительных молекул воды, которая в дальнейшем связывается с менее растворимыми продуктами гидратации портландцемента. Также вновь образующаяся в результате химической реакции внутри системы вода будет способствовать увеличению пластификации цементной системы в целом.

Необходимо особо подчеркнуть, что увеличение концентрации наномодификатора сверх порогового значения приводит к снижению его сорбционной способности, что вызвано собственной агрегацией активных частиц.

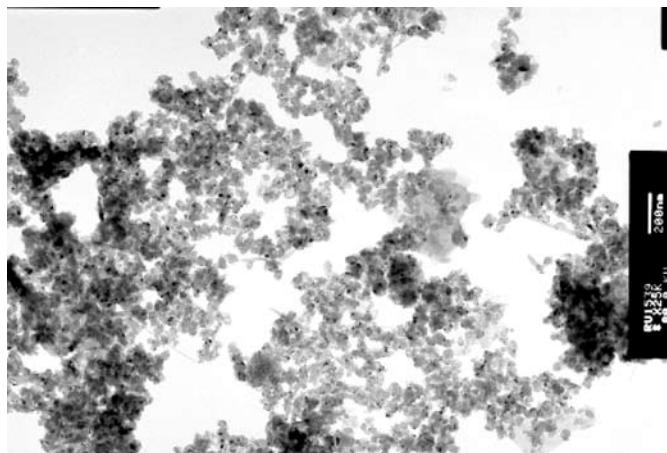


Рис. 3. Фрактальная объемная сетка наномодификатора

Особый интерес представляет исследование влияния наномодификатора на физико-химические свойства различных ПАВ, выполняющих роль пластификаторов. Так, в табл. 1 приведены экспериментальные данные изменения pH и электропроводности 0,5% водного раствора пластификатора Muroplast FK-63 в зависимости от концентрации наномодификатора.

Пластификатор Muroplast FK-63 является катионо-активным ПАВ, поэтому при измерении pH раствора изменения практически не регистрируются. На практике это связано в первую очередь с блокировкой носителями поверхностной активности (катионами) стеклянного электрода pH-метра, который является сенсором, способным регистрировать изменения водородного показателя. В этом случае целесообразнее выполнять измерение электропроводности, изменение величины которой дает довольно четкое представление перестройки системы, вызванной действием наномодификатора.

Как уже было сказано выше, с достижением концентрации наномодификатора выше пороговой величины происходит агломерация частиц, доказательством чего является рост электропроводности, наблюдаемый при достижении в нашем случае величины $5 \cdot 10^{-2}$ (рис. 4). Это может быть

объяснено вкладом электропроводности самого наномодификатора. При снижении концентрации наномодификатора до 0,01 уменьшается и электропроводность раствора в сравнении с раствором пластификатора Muroplast FK-63 без наномодификатора (табл. 3).

Таблица 3

Показатель	H ₂ O дист.	5% водный раствор FK-63	Концентрация н.м. в суспензии, масс. %			
			$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
pH	5,71	4,95	4,87	4,80	4,85	4,90
σ , мкСм·см ⁻¹	3,58	57,0	59,0	55,4	56,5	57,0

Что также находит свое объяснение с позиции снижения общей его концентрации в результате сорбции ионов ПАВ. Дальнейшее снижение концентрации наномодификатора приводит к невозможности формировать объемную сетку, таким образом, очевидно, что влияние наномодификатора на свойства системы возможно в узком диапазоне его концентрации.

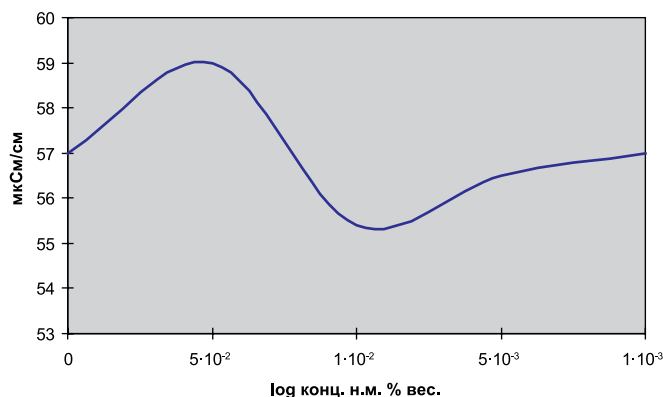


Рис. 4. Зависимость электропроводности от концентрации наномодификатора

В ходе проведенных исследований было выявлено значительное влияние размера молекулы ПАВ на эффекты работы концентрации наномодификатора. Если сопоставить эффективную концентрацию наномодификатора в дистиллированной воде, при которой формируется объемная сетка без агрегации частиц наномодификатора (концентрация 10^{-5}), с эффективной концентрацией в растворе с ПАВ (в этом случае концентрация наномодификатора по отношению к воде уже составляет 10^{-6}), то можно сделать вывод, что в условиях чистой воды сольватная оболочка имеет меньшие размеры, в то время как в водном растворе ПАВ вокруг наномодификатора формируется сольватная оболочка больших размеров. Очевидно, что в последнем случае для создания объемной структуры требуется меньше частиц наномодификатора.

Таким образом, косвенными характеристиками размеров сольватной оболочки могут выступать электропроводность и pH, по измеренным пикам которых можно судить о сравнительных размерах сольватной оболочки и, соответственно, о размерах тех молекул, которые на нем сорбируются.

Приведенные данные позволяют констатировать, что введение в воду углеродного наноматериала приводит к

образованию объемной фрактальной сетки в силу изменений собственной структуры воды, проявляющихся в изменениях ее физико-химических свойств. В частности, введение наномодификатора способствует снижению pH и повышению удельной электропроводности суспензии. При этом выявлена полиэкстремальная зависимость между концентрацией углеродного наномодификатора и свойствами суспензии. По результатам проведения комплексных исследований выявлено, что оптимальная концентрация углеродных наночастиц в воде затворения находится в интервале 10^{-6} ... $10^{-4}\%$, при которой возникает объемная фрактальная сетка.

Из результатов испытаний очевидно, что существует оптимальная концентрация углеродных наночастиц, при которой проявляются положительные стороны наномодификации не только в водной среде, но и в цементных системах.

Так, на рис. 5 приведены фотографии цементного камня, полученного при использовании воды затворения с различной концентрацией углеродных наночастиц.

Исследования структуры цементного камня, полученного при затворении цемента наномодифицированной водой, позволили установить, что модифицирование благоприятным образом влияет на образование системы кристаллов, армирующих цементный камень.

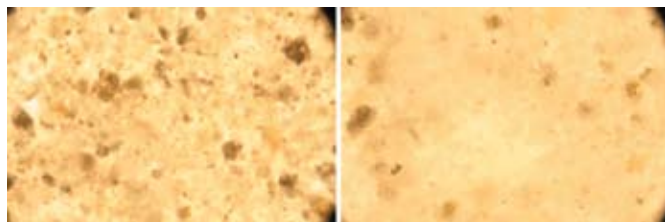


Рис. 5. а – немодифицированный цементный камень, б – цементный камень, модифицированный углеродными наночастицами

При совместном действии углеродного наномодификатора и пластифицирующей добавки без сокращения расхода исходных компонентов удобоукладываемость (подвижность) бетонных смесей значительно возрастает. При этом в некоторых случаях спустя 30-60 мин. после изготовления бетонной смеси выявлено повышение подвижности до 1,5 раза.

Выше было сказано, что эффекты наномодификации усиливаются совместной работой с ПАВ, что дало возможность сократить концентрацию как самого наномодификатора, так и ПАВ. А в дальнейшем данный эффект позволил одновременно сократить расход пластифицирующей добавки и цемента, в результате чего наномодифицированные бетонные смеси достигают равной подвижности по сравнению с контрольными составами, что характеризует исследуемый фуллероидный материал как усилитель действия пластифицирующих добавок. При этом установлено существенное (до 1,5 раза) повышение сохраняемости первоначальных свойств наномодифицированных бетонных смесей во времени.

На основании проведенных исследований разработаны составы наномодифицированных бетонных смесей

и бетонов, обеспечивающие увеличение подвижности и сохраняемости бетонной смеси, повышение прочности (до 30% без сокращения цемента и до 10% с сокращенным расходом активной составляющей композита), водонепроницаемости (на 2-3 марки) и морозостойкости (на 1-3 марки) бетонов (рис. 6, 7).

По результатам опытно-промышленной проверки полученных составов наномодифицированных бетонов разработан технологический регламент их изготовления.

На основе диссертационного исследования аспиранта В.Д. Старовойтова физико-механических характеристик наномодифицированных цементного теста и камня были разработаны составы наномодифицированных бетонных смесей и бетонов, обеспечивающие повышение: подвижности бетонных смесей до 1,5 раза; сохраняемости бетонных смесей во времени до 2,5 раза; прочности бетонов до 20-30% или при регламентируемой прочности сокращение расхода цемента на 10-15%; морозостойкости на 1-3 марки и водонепроницаемости на 2-3 ступени при сокращенном расходе цемента.

По результатам опытно-промышленной проверки полученных экспериментальных данных на предприятиях ООО «Бетон», ОАО «Ленстройдеталь» и ЗАО «ДорАРСенал» разработан технологический регламент изготовления наномодифицированных бетонных смесей. Установлено, что

**Группа компаний
«Биотех»**
8 (499) 245-3980
8 (499) 766-4258
8 (985) 338-2198
www.biotech.ru
E-mail: for@biotech.ru



ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОНОВ И РАСТВОРОВ

«БИОПАН® Б-1»
пластифицирующая добавка для бетонов

«БИОПАН® Б-2»
ускоритель-пластификатор твердения

«БИОПАН® Б-3»
ускоритель твердения с эффектом замедления схватывания

«БИОПАН® Б-4»
противоморозно-пластифицирующая добавка (до -20°C)

«Био-НМ»
комплексная минерально-химическая добавка

«АЙСБЕРГ»
разделительные средства (эмульсии) для опалубки и форм

ОТ ПРОИЗВОДИТЕЛЯ

**Услуги сертифицированной лаборатории
по контролю качества строительства**

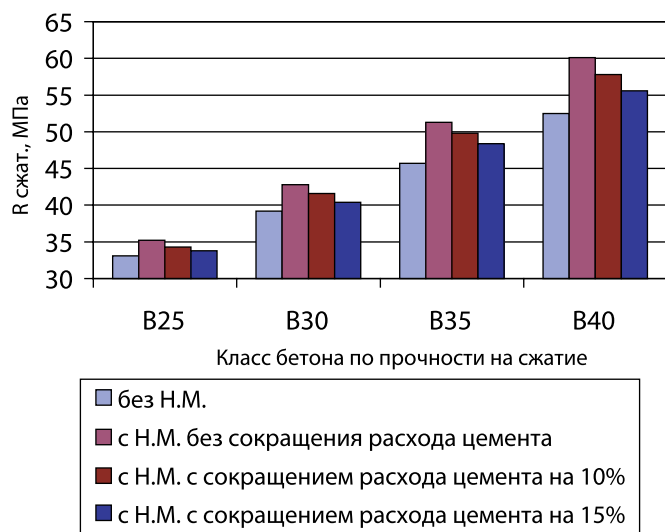


Рис. 6. Зависимость прочности при сжатии наномодифицированного бетона по классам

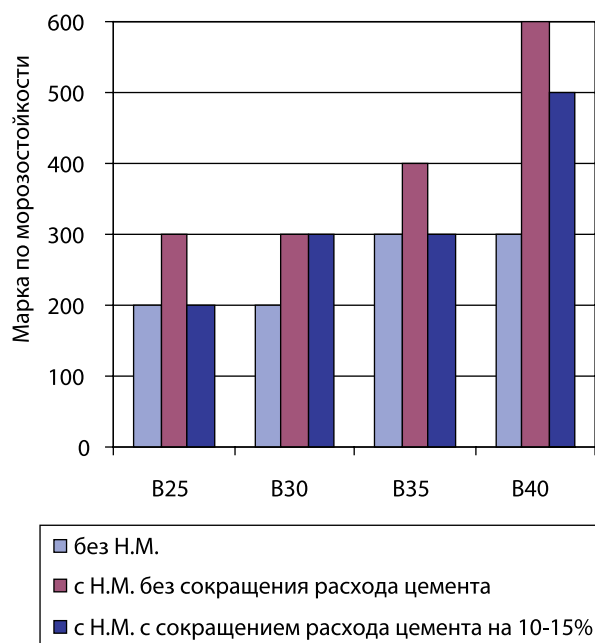


Рис. 7. Зависимость марки по морозостойкости наномодифицированного бетона по классам

применение наномодифицированных цементных композитов позволяет снизить себестоимость обычных бетонов до 10-12%, а бетонов с повышенными эксплуатационными требованиями – до 14-17%.

Калашников: На нашей кафедре под моим руководством Владимир Михайлович Володин защитил очень интересную работу: «Порошково-активированный высокопрочный песчаный бетон и фибробетон с низким удельным расходом цемента на единицу прочности». Эта работа актуальна именно сегодня, т.к. песчаные мелкозернистые бетоны, или пескобетоны, практически не используются в заводской технологии для изготовления несущих конструкций и в сборном монолитном строительстве. Повышенное содержание цемента в пескобетонах является причиной значительной усадки и ползучести бетонов. Особенно это характерно для высокопластичных бетонных смесей.

Если бы песчаные бетоны имели деформативно-прочностные показатели, сопоставимые с щебеночными бетонами марок М200-М500, тогда было бы возможно использовать такие бетоны во многих регионах, имеющих мелкие и средние пески, без применения привозного и достаточно дорогого щебня. Тогда бы экономика строительства из бетона существенно улучшилась, т.к. местные природные пески в различных регионах имеют стоимость от 100 до 400 руб. за кубометр, а привозные щебни – от 1000 до 2000 руб. за кубометр.

Создание таких эффективных бетонов возможно за счет порошковой активации при использовании супер- и гиперпластификаторов. Принципы порошковой активации щебеночных бетонов разработаны на кафедре «Технологии бетонов, керамики и вяжущих» ПГУАС, а эффективность их подтверждена длительными натурными испытаниями, изготовлением опытно-промышленных партий. При такой активации песчаные бетоны из трех- или четырехкомпонентных с суперпластификатором превращаются в семи- или восьмикомпонентные (цемент, молотый песок, тонкий песок фракции 0,1-0,5 или 0,16-0,63 мм, мелкий или средний песок, микрокремнезем, гиперпластификатор и вода). При этом открываются широкие возможности использования тонких песков с Мкр 0,8-1,2, запасы которых во многих регионах значительны и не могут быть использованы в бетонах старого поколения из-за перерасхода цемента. Тонкие пески фактически дополняют вещественный состав цементов.

В сложившейся ситуации чрезвычайно актуально создание не только порошково-активированных бетонов нового поколения с низкими удельными расходами цемента, но и фибробетонов с более прочной матрицей по сравнению с бетонами старого поколения, которая позволит существенно снизить расход фибры.

Несомненную ценность работы представляют эксперименты по отработке составов бетонов нового поколения на широком ассортиментном ряде сырьевых компонентов.

В работе исследованы портландцементы российского производства: Вольский М500Д0, Подольский М500Д0, Воскресенский М400Д5, Щуровский М500Д0, Красноярский М500Д0 и др. Для сравнения использовался белый высококачественный низкоалюминатный датский белый цемент СЕМ 52,5 Alborg portlandcement.

Применялось несколько видов песка: песок полевошпатовый гравийный классифицированный (г. Красноярск) $M_{кр}=1,86$; песок классифицированный стекольный (Ртищевский, Саратовская обл.) $M_{кр}=1,92$; песок кварцевый Сурский с $M_{кр}=1,48-1,55$; песок кварцевый формовочный Люберецкого горно-обогатительного комбината с $M_{кр}=1,02$.

В качестве реакционно-активных пуццоланических добавок использовали микрокремнеземы: Новокузнецкий гранулированный с содержанием $SiO_2 > 83\%$, $\rho=450$ кг/м³; Новокузнецкий порошкообразный с содержанием $SiO_2 > 83\%$, Липецкий с содержанием SiO_2 не менее 88% с удельной

поверхностью 520 м²/кг; белая сажа Newsil БС-50, БС-115 (50 и 115 м/г); молотые кварцевые полевошпатовые пески; микрокварц по ГОСТ 9077-82 с удельной поверхностью 260-500 м²/кг; супер- и гиперпластификаторы на нафталиновой основе — С-3 и поликарбоксилатной основе — Melflux 1641P, 2651P, 5581P, Хидетал 9 и Sica Visco Crete. Для набора ранней 6-10-часовой распалубочной прочности использовали синтезированную на нашей кафедре ТБКиВ добавку — нанометрическую суспензию гидросиликатов кальция. В качестве дисперсной арматуры применялись стальная фибра длиной 12 мм и диаметром 0,22 мм и углеродные волокна в различных объемных дозировках.

Для приготовления бетонных смесей использовали турбулентный смеситель (100-600 об/мин.)

В результате выполнения данной работы было показано, что бетоны старого поколения являются цементоемкими с удельным расходом цемента на единицу прочности 10-14 кг/МПа, а переходного поколения — с удельным расходом цемента — 8-12 кг/МПа.

Впервые установлено, что составы порошково-активированных песчаных бетонов нового поколения должны быть многокомпонентными, со строгими для каждого класса бетонов безразмерными соотношениями компонентов по массе и объему.

Разработаны закономерности получения шести- и семикомпонентных песчаных бетонов нового поколения с расходами цемента от 190 до 748 кг/м³ с низкими удельными расходами цемента в пределах 3,4-7,5 кг/МПа, с классами по прочности от В20 до В160 за счет порошковой активации, позволяющей увеличить объем воднодисперсной цементной матрицы и усилить пластифицирующее действие супер- и гиперпластификаторов в бетонных смесях.

Впервые установлены оптимальные численные значения безразмерных соотношений компонентов по массе и объему и условные реологические критерии для самых эффективных бетонов с диапазоном расхода цемента от 365 до 391 кг/м³ ($\Sigma^d = 3,37...4,37$ кг/МПа) с прочностью при осевом сжатии 90-116 МПа (В70-В90), что чрезвычайно важно для конструктивных бетонов и для бетонирования массивных конструкций с уменьшенной экзотермией.

Разработана эффективная комплексная нанометрическая добавка, включающая гидросиликат кальция, — центр кристаллизации, ускоритель твердения для ускоренного набора распалубочной прочности, равной 15-18 МПа через 8-10 ч нормального твердения, и ингибитор коррозии стальной фибры.

Для самых эффективных самоуплотняющихся песчаных бетонов и фибробетонов установлены чрезвычайно высокие физико-технические свойства, далеко превосходящие свойства щебеночных бетонов старого и переходного поколений: с прочностью на сжатие 120-200 МПа, с прочностью на растяжение при изгибе 17-40 МПа, усадкой — 0,2-0,3 мм/м, водопоглощением 0,8-1,5%, морозостойкостью более 500 циклов.

Установлено, что в фибробетоне с прочностью на сжатие более 200 МПа тонкая гладкая и волнистая стальная фибра

НАС ВСЕ ПОКУПАЮТ!

БЕЛЫЙ **Proficem** ЦЕМЕНТ

(863) 267-95-21

www.roshimprom.ru

на 92-98% выдерживается из фибробетона при изгибном разрушении его. Дано теоретическое обоснование использованию фибры с анкерующими концами для уменьшения расхода стали в бетоне.

В результате комплекса выполненных экспериментов для малоцементных песчаных бетонов класса В20-В60 уменьшен расход цемента в 1,5-2 раза, что определяет снижение потребления цемента в регионах и уменьшение объемов выбросов CO₂.

При использовании высоко- и сверхвысокопрочных бетонов классов В100-В130 уменьшено сечение изделий и конструкций со снижением расхода бетона до 2,5-4,0 раза; при этом снижается не только расход цемента в 1,5-3,0 раза, но и расход средних и крупных песков — в 1,7-2,0 раза; расход дорогостоящих привозных щебней — в 1,3-1,4 раза. В производство вовлекаются распространенные тонкие пески с модулем крупности 0,8-1,2 и ниже, не востребованные в производстве бетонов старого поколения.

Результаты диссертационной работы получили внедрение на производственных мощностях ООО «Новые технологии в строительстве» (г. Москва), ООО «Новые технологии строительства» (г. Красноярск), ООО «Бессоновский домостроительный комбинат» (г. Пенза).

Экономическая эффективность разработанных бетонов состоит в значительном снижении материалоемкости за счет сокращения расходов бетонных смесей для изготовления высокопрочных изделий и конструкций.

Наука в лице нашей кафедры Пензенского государственного университета архитектуры и строительства вовремя провела многодельный объем работ по гарантированно качественному применению предлагаемых добавок в области производства и разработала многокомпонентные бетоны с низким расходом цемента.

Область администрации готова дать зеленую улицу для широкомасштабного внедрения инновационной разработки в промышленное производство на региональных предприятиях.

Сивков: Готов поддержать уважаемую Веру Павловну в том, что понятие о нанотехнологиях применительно к цементу, бетону или другим вяжущим материалам зачастую искажено в угоду рекламным или другим интересам.

Хочу напомнить, что под термином «нанотехнологии» Российская корпорация нанотехнологий понимает совокупность технологических методов и приемов, используемых при изучении, проектировании, производстве и применении структур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, интеграции и взаимодействия составляющих их

отдельных наномасштабных элементов (с характерными размерами порядка 100 нм и меньше), наличие которых определяет ключевые характеристики и свойства получаемых продуктов. Объектами нанотехнологий могут быть как непосредственно наноэлементы с характерными размерами как минимум по одному измерению (наночастицы, нанопорошки, нанотрубки, нановолокна, нанопленки), так и макроскопические объекты (объемные материалы, отдельные элементы устройств и систем), структура которых контролируемо создается с разрешением на уровне отдельных наноэлементов. При этом под устройствами или системами, изготовленными с использованием нанотехнологий, понимаются таковые, в которых как минимум один компонент является объектом нанотехнологий.

Применительно к бетону это означает, что под термином «нанобетон» или «нанотехнология бетона» следует понимать направленное регулирование и формирование такой структуры бетона, состоящей из элементов наноразмерного уровня, которая определяет и обеспечивает исключительные конечные свойства материала. В дополнение к этому под термином «нанотехнология бетона» также можно понимать введение в состав бетона частиц наноразмерного уровня, которые обеспечивают направленное формирование необходимой макроструктуры бетона для достижения необходимых конечных свойств материала.

В многочисленных же публикациях и патентах рассматриваются случаи введения наночастиц различной природы в состав цементных растворов или бетонов с целью увеличения их прочностных свойств. Как правило, в результате таких действий достигается увеличение прочности бетона на 10-100% в зависимости от прочности контрольного образца.

На мой взгляд, это вряд ли можно назвать «нанотехнологией бетона». До настоящего времени ни один автор не приводит ни одного достоверного доказательства, что именно введенные извне наночастицы «контролируют» процесс формирования структуры бетона на наноуровне, скажем, обеспечивают необходимую структуру, направленный рост наноразмерных кристаллогидратов цементного камня или определенный тип взаимодействия между ними.

Да и сами введенные наночастицы вряд ли определяют ключевые характеристики и свойства получаемых продуктов. Вот если бы эти наночастицы придавали бетону какие-либо исключительные свойства, например электропроводность, полное поглощение радиоволн или, наоборот, радиопрозрачность, фотокаталитические свойства, прочность при изгибе и растяжении, сравнимые с прочностью при сжатии, которые невозможно достигнуть никакими другими способами, — это можно было бы признать нанотехнологией.

А когда речь идет о повышении только прочностных характеристик бетона, да и то только на такую величину, которая может быть достигнута любым другим способом, без применения модного слова «нанотехнология», — это просто подмена понятий.

За рубежом последние годы очень осторожно подходят к применению термина «нанотехнология» применительно к вяжущим материалам и бетонам.

Судя по имеющимся публикациям, «нанотехнологические подходы» зарубежных исследователей сосредоточены главным образом на направленном формировании структуры основного типа кристаллогидратов цементного камня — гидросиликатов кальция в виде гидросиликатного геля.

Отмечено, что степень поликонденсации кремнекислородных анионов гидросиликатов кальция постоянно увеличивается в процессе твердения цемента, что, по мнению большинства исследователей, и является причиной роста прочности затвердевшего цементного камня. Усилия исследователей сосредоточены на трех вопросах:

- взаимосвязь состава и структуры кремнекислородного аниона гидросиликатов кальция;
- взаимосвязь структуры кремнекислородного аниона продуктов гидратации с прочностными характеристиками твердеющего цемента;
- способы управления процессами поликонденсации кремнекислородных анионов с целью их интенсификации.

Хочу напомнить, что еще в 1980-х нашими учеными велись работы в аналогичном направлении. Можно вспомнить работы В.В. Тимашева, Н.С. Никоновой, М.М. Сычёва, В.М. Колбасова и др. Очень жаль, что столь перспективное направление работ в настоящее время забыто российскими учеными.

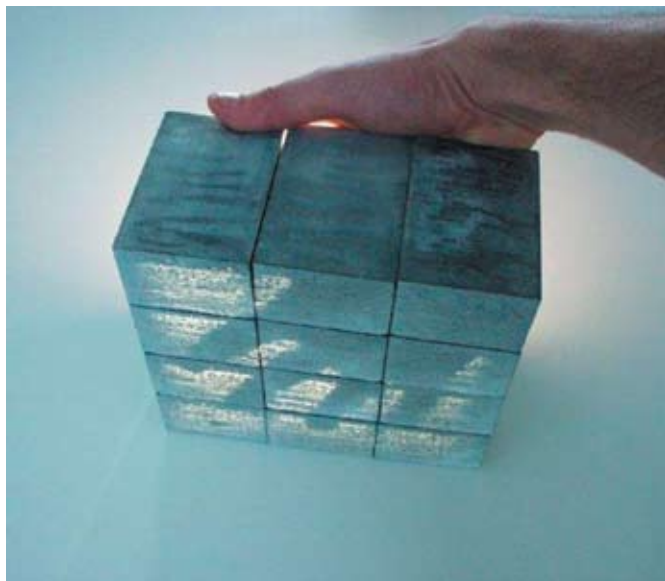
Среди других «нанотехнологических подходов» применительно к бетонам и вообще к вяжущим материалам, развиваемым за рубежом, следует отнести создание технологий материалов без макродефектов (MDF) — цемента или бетонов.

Такой эффект достигается за счет оптимизации гранулометрии материала во всем диапазоне размеров слагающих его частиц, а также технологии создания органоминеральных наноконструктов — материалов из минеральной и полимерной составляющих, объединенных на наноуровне.

Хочу также высказать несколько замечаний по проблеме так называемого наноцемента, широко обсуждаемого последнее время в популярных печатных изданиях.

Использовать приставку «нано-» или термин «нанотехнологии» применительно к цементам или любым другим вяжущим материалам имеет смысл только в том случае, если при их производстве использованы методы управления структурой самого вяжущего материала на наноуровне.

В этом свете применение термина «наноцемент» к продукту, получаемому путем совместного помола портландцементного клинкера, гипса и минеральной добавки в присутствии повышенного количества пластификатора С-3, представляется крайне сомнительным. Даже если допустить, что на поверхности частиц измельченного цемента действительно образуется оболочка из ПАВ нанометровой толщины, этот продукт следует назвать иначе и показывать, какие «исключительные» свойства и каким образом придает



эта оболочка самому цементу — серому порошку. Допускаю, что наноразмерные поверхностно-активные вещества могут обеспечить высокую сохранность свойств цемента при хранении во влажных условиях, но и только.

А вот вопрос о том, как эта нанодобавка управляет процессами гидратации и формирования структуры твердеющего цемента на наноуровне, обеспечивая такие высокие прочностные характеристики материала, остается неясным. Чем, например, отличается ПАВ, присутствующее в виде оболочки на частицах цемента, от эквивалентного количества ПАВ, которое может быть введено в цементный раствор с водой затворения? Понятно, что в процессе помолы идут механохимические реакции и молекула ПАВ химически «сшивается» с частицей цемента, однако механизм ее последующего влияния на процессы гидратации и структурообразования совершенно неясен. Очевидным является только то, что вовсе не сплошная оболочка-капсула, а хемосорбированное на частице цемента ПАВ является тем «управляющим элементом», который может «контролировать» (в соответствии с определением «Роснано») процессы формирования структуры цементного камня на наноуровне для получения необходимых конечных свойств материала. Только раскрытие механизма действия этих хемосорбированных ПАВ на наноразмерные элементы, образующиеся при гидратации и твердении цементов, позволит с уверенностью говорить об использовании нанотехнологий при производстве цементов и бетонов.

Кузьмина: В ходе состоявшейся дискуссии нами были обсуждены инновационные направления работ по комплексной модификации бетонов общестроительного и специального назначения, выполненные на профильных кафедрах ведущих отечественных вузов страны.

Наряду с применением функциональных добавок для бетонов, например таких как пластифицирующая добавка «БИОПАН Б-1», ускоритель-пластификатор «БИОНАН Б-2», ускоритель твердения с эффектом замедления сроков схватывания «БИОПАН-3», противоморозная и пластифицирующая добавка «БИОПАН Б-4», а также органоминер-

альных добавок и их смесей, промышленность успешно применяет нанодобавки различных типов.

Подводя итоги обсуждения, хочу поблагодарить всех участников круглого стола за прекрасную работу и сделать некоторые обобщения и выводы.

Применение инновационных нанопродуктов позволило получить строительные конгломераты многоуровневого (макро-, микро-, нано-) строения. При этом используются все виды вяжущих материалов и бетонов, в т.ч. пескобетонов, фибробетонов, сталефибробетонов.

Широко используются премиксы для рабочих смесей, полученные с применением механоактивации и наномодификации комплексными добавками четырех типов формирования наноструктуры бетонов.

Разработки защищены патентами РФ и проданы, т.е. нашли применение в производстве:

- **«снизу вверх»** (Патент РФ № 2355656. Бетонная смесь. Авторы: Пономарёв А.Н., Юдович М.Е. Патентообладатель: ООО «Научно-технический центр прикладных нанотехнологий». Продан: дата и номер госрегистрации договора — 21.06.2012, № РД0101432. Покупатель: ЗАО «Научно-технический центр прикладных нанотехнологий»;

- **«сверху вниз»** (Патент РФ 2233254. Композиция для получения строительных материалов. Авторы: Пономарёв А.Н., Ваучский М.Н., Никитин В.А., Прокофьев В.К., Шнитковский А.Ф., Заренков В.А., Захаров И.Д., Добрая Ю.В. Патентообладатели: ЗАО «Астрин-Холдинг», Научно-исследовательский центр 26-го ЦНИИ Минобороны РФ. Продан: договор № РД0019823, зарегистрирован 19.03.2007.

- **«синергия»** 1 и 2 типа реакций через совместное смешение или смешение и разрушение (Патент РФ 2233254 и «ноу-хау» ООО «Колорит-Механохимия»).

- добавки типа **«золь-гель»**, вводимые при затворении бетонной смеси водой (Патент РФ № 2433097. Высокопрочный бетон. Авторы: Сватовская Л.Б., Соловьёва В.Я., Степанова И.В., Коробов Н.В., Старчуков Д.С., Беляев П.В., Чертков М.В., Иванова А.Ю. Патентообладатель: Петербургский государственный университет путей сообщения.

При явном прорыве научных исследований в области наномодификации бетонов и практике их применения необходимо исключить неточности в толковании принятых стандартных терминов и определений при введении приставки «нано-» в описание процессов наномодификации бетонов.

Вопрос о том, как нанодобавка управляет процессами гидратации и формирования структуры твердеющего цемента на наноуровне, обеспечивая такие высокие прочностные характеристики материала, остается неясным.

Выполнение НИР по наномодификации бетонов ведется не только представителями-участниками круглого стола, но и многими другими институтами, которых мы приглашаем к обсуждению поставленных вопросов.

Мнения участников круглого стола не всегда совпадают с мнением редакции.