

**Р. Х. Хузиахметов**

**ТЕХНОЛОГИЯ  
И МОДИФИКАЦИЯ  
НАНОПОЛНЕННЫХ  
ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие



Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

Р. Х. Хузиахметов

# ТЕХНОЛОГИЯ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОПОЛНЕННЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Казань  
Издательство КНИТУ  
2016

УДК 666.9. 022.532(075)

ББК 38.32я7

**Хузиахметов Р. Х.**

Технология и модификация нанонаполненных вяжущих материалов : учебное пособие / Р. Х. Хузиахметов; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2016. – 132 с.  
ISBN 978-5-7882-1873-1

Представлены традиционные технологии минеральных вяжущих (гипсовых, известковых и гидравлических) и способы их модифицирования. Показана возможность увеличения прочности и некоторых других основных показателей качества конечных изделий на основе минеральных вяжущих путем введения в них добавок (в т.ч. наноструктурных) различного назначения. Представлены результаты исследований состава и структуры продуктов твердения наномодифицированных вяжущих различными физико-химическими методами. Указаны возможные направления усовершенствования существующих технологий наномодифицирования.

Предназначено для студентов, магистров, аспирантов и инженеров, занимающихся технологией минеральных вяжущих и изделий на их основе.

Подготовлено на кафедре технологии неорганических веществ и материалов.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. КГАСУ *В. С. Изотов*  
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. КФУ *А. Н. Иванов*

ISBN 978-5-7882-1873-1 © Хузиахметов Р. Х., 2016  
© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

### ВВЕДЕНИЕ

#### Глава 1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

##### НАНОМАТЕРИАЛОВ..... 4

##### **1.1 Основные термины и понятия в нанотехнологии..... 6**

##### **1.2 Наноразмерные структуры..... 12**

##### **1.3 Основные методы получения наноматериалов..... 19**

###### 1.3.1 Методы порошковой металлургии..... 20

###### 1.3.2 Методы компактирования изделий из нанопорошков..... 32

###### 1.3.3 Прочие методы получения наноматериалов..... 34

##### **1.4 Основные направления развития нанотехнологий..... 40**

#### Глава 2. ТЕХНОЛОГИЯ И МОДИФИКАЦИЯ

##### НАНОНАПОЛНЕННЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ..... 44

##### **2.1 Технология и модификация нанонаполненных гипсовых вяжущих..... 44**

###### 2.1.1 Физикохимия процессов получения гипсовых вяжущих..... 48

###### 2.1.2 Технологические схемы производства гипсовых вяжущих..... 49

###### 2.1.3 Теоретические основы модифицирования гипсовых вяжущих... 53

###### 2.1.4 Технология наномодифицированных гипсовых вяжущих..... 55

###### 2.1.5 Свойства и структура наномодифицированных гипсовых материалов..... 58

##### **2.2 Технология и модификация нанонаполненных известковых вяжущих ..... 67**

###### 2.2.1 Физикохимия процессов получения известковых вяжущих..... 71

###### 2.2.2 Технологические схемы производства известковых вяжущих.... 74

###### 2.2.3 Технология сухих строительных смесей..... 83

###### 2.2.4 Технология наномодифицированных сухих строительных смесей..... 92

##### **2.3 Технология и модификация нанонаполненных гидравлических вяжущих..... 96**

###### 2.3.1 Физикохимия процессов получения гидравлических вяжущих. 101

###### 2.3.2 Технологические схемы производства гидравлических вяжущих..... 105

###### 2.3.3 Технология наномодифицированных гидравлических вяжущих 109

###### 2.3.4 Технология наномодифицированных бетонов..... 114

##### ЗАКЛЮЧЕНИЕ ..... 123

##### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК..... 124

##### ПРИЛОЖЕНИЯ..... 126

## ВВЕДЕНИЕ

*Нanomатериалы и нанотехнологии* – одно из приоритетных направлений развития современного материаловедения.

К *наноматериалам* условно относят дисперсные и массивные материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

К *нанотехнологиям* можно отнести технологии, обеспечивающие возможность контролируемым образом создавать и модифицировать наноматериалы, а также осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

Современные наукоемкие технологии должны:

- обеспечивать высокое качество продукции (при постепенном снижении качества сырья);
- быть экологически безопасными;
- обеспечивать эффективное использование сырья и экономию энергоресурсов.

*Нанотехнологии* на сегодняшний день являются наиболее перспективными при решении указанных выше основных задач «высоких» технологий.

Среди основных составляющих науки о наноматериалах и нанотехнологиях можно выделить следующие:

1) *фундаментальные исследования свойств материалов на наномасштабном уровне;*

2) *развитие нанотехнологий как для целенаправленного создания наноматериалов, так и для поиска и использования природных объектов с наноструктурными элементами; создание готовых изделий с использованием наноматериалов и интеграция наноматериалов и нанотехнологий в различные отрасли промышленности и науки;*

3) *развитие средств и методов исследования структуры и свойств наноматериалов, а также методов контроля и аттестации изделий и полуфабрикатов для нанотехнологий.*

Основными особенностями современной нанонауки являются:

- высокий технологический уровень исследований;
- тщательная характеристика полученных веществ по составу и структуре;

- обеспечение высокой селективности по размеру наночастиц;
- защита поверхности наночастиц от примесей.

В настоящее время основное внимание уделяется не изучению и применению нанокристаллических веществ и материалов, а созданию изделий и устройств с наноразмерными элементами.

С *нанонаукой* и *нанотехнологиями* связана надежда решения глобальных проблем – продовольственной, энергетической и экологической. Нанотехнологии и наноматериалы уже используются во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности (промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине).

Нанотехнология призвана обеспечить прорыв и в решении проблемы жилья путем создания новых видов строительных материалов с уникальными свойствами. Возводимые из них здания могут подниматься ввысь за километровую отметину, быть устойчивыми к любым землетрясениям, не требовать внешних источников энергии для обеспечения их жизнедеятельности, а фасады зданий будут самоочищаться.

В настоящее время в *нанотехнологии строительных материалов* делаются лишь первые шаги, преимущественно речь идет о модифицировании различными наноразмерными добавками. Этим способом производятся различные виды вяжущих и изделия на их основе, а также керамика, металлические сплавы, пластмассы и другие строительные материалы с уникальными свойствами. Так, например, нанотехнологии в области производства керамических изделий уже сегодня позволяют устранить один из самых основных недостатков керамических изделий – *хрупкость*. Некоторые виды *нанокерамики*, обладающие исключительно низкой теплопроводностью, используют в качестве *теплозащитных покрытий*.

В предлагаемом пособии рассмотрены современные технологии минеральных вяжущих, являющихся основой для получения строительных материалов и изделий, а также способы модифицирования вяжущих путем введения в них различных добавок, в том числе наноструктурных. Основное внимание при этом уделено вопросам увеличения прочности и некоторых других основных показателей качества конечных изделий.

## Глава 1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Основной задачей нанотехнологий в производстве минеральных вяжущих* является создание доступных технологий получения наноразмерных частиц вяжущих из разных материалов. В дальнейшем эти размеры частиц минеральных вяжущих определяют свойства изделий, получаемых затворением их водой (или растворами солей). *Изучение физико-химических свойств изделий*, полученных с использованием наномодифицированных минеральных вяжущих (механических, оптических, магнитных и др.), их зависимость от размера частиц, а также прочих факторов (окружающей среды, напряженности силовых, электрических, магнитных полей) также является одной из основных задач в области производства вяжущих.

Однако для того, чтобы говорить о полноценной нанотехнологии строительных материалов, необходим комплексный подход к этому вопросу и объединение усилий исследователей и производственников, работающих на стыке трех основных направлений: нано- и механохимии и химии полимеров. Для полномасштабного перевода производства строительных материалов на нанотехнологические рельсы следует изменить все технологические приемы и способы производства. При этом необходимо изменить также технологии и в смежных областях, поставляющих сырье и компоненты для производства наноматериалов. Кардинальные изменения должны коснуться методов оценки качества исходного сырья и методов испытания конечных изделий.

Решение этих задач даст возможность в дальнейшем управлять свойствами композиционного строительного материала за счет направленного изменения его структуры на наноразмерном уровне ее формирования. Вполне возможно, что при этом проявятся принципиально новые, до сих пор неизвестные свойства материалов и изделий.

В ближайшие несколько десятилетий использование нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств. Некоторые эксперты даже предсказывают, что XXI века будет веком нанотехнологий (по аналогии с тем, как XIX век называли веком пара, а XX век – веком атома и компьютера).

### 1.1 Основные термины и понятия в нанотехнологии

С появлением термина *нанотехнология* появилось также множество других соответствующих специфических терминов.

Возникновение *нанонауки, наноинженерии* и соответствующих нанотехнологий дает возможность понять, контролировать, управлять процессами формирования структуры строительных материалов, полученных из минеральных вяжущих, на наноразмерном уровне.

*Нанонаука* (в соответствии с международным стандартом «Терминология для нанотехнологии», 2006 г.) рассматривает *фундаментальные проблемы науки о веществах, материалах, функциональных устройствах в наноразмерном состоянии*.

*Технология* в широком смысле этого понятия в случае производства веществ или материалов в настоящее время рассматривается как *совокупность приемов, способов получения и переработки сырья, полуфабрикатов, в результате которых достигаются заданные качественные изменения*.

*Нанотехнология* – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать структуры, включающие компоненты с размерами менее 100 нм (хотя бы в одном измерении). Нанотехнологию можно рассматривать и как способ получения наноструктур с целью использования их для повышения физико-механических, органолептических и ряда других свойств практически всех материалов (бетона, керамики, лекарств, металлов и др.), а также создания различных наноустройств и наномеханизмов.

*Наноматериалы* – это соответственно материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками. Наряду с термином *наноматериалы* в литературе получили распространение также равноправные термины «*ультрадисперсные материалы*», «*ультрадисперсные системы*» и «*наноструктурные материалы*».

*Наноструктуры* – объекты (тела), у которых хотя бы один из размеров в любом направлении имеет величину в пределах 1-100 нм. При этом нанообъекты подразделяют следующим образом:

- а) *нульмерные* – 0 D (квантовые точки, сфероидные наночастицы);
- б) *одномерные* – 1 D (квантовые проводники, нанотрубки);
- в) *двумерные* – 2 D (тонкие пленки, поверхности разделов);
- г) *трехмерные* – 3 D (многослойные структуры с наноразмерными дислокациями, сверхрешетки, нанокластеры).



*Наносистемная техника* – полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям.

Сложные функциональные системы могут строиться лишь на основе микро-нанотехнологий и наноматериалов.

*Наноматериалы* подразделяют по категориям (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Основные категории наноматериалов

Различают 4 основные категории наноматериалов:

1) *твердые материалы*, размеры которых в одном, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм (нанопорошки, нанопроволоки и нановолокна, очень тонкие пленки, нанотрубки и т.п.) или наноматериалы в виде наноизделий;

2) материалы в виде малоразмерных изделий (0,001-1 мм) или наноматериалы в виде микроизделий;

3) объемные наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких миллиметров), которые являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1-100 нм; подразделяются на однофазные (стекла, гели, пересыщенные твердые растворы и т.д.) и многофазные материалы (например, на основе сложных металлических сплавов);

4) композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов; в качестве компонентов могут выступать наноматериалы как 1 категории (композиты с наночастицами и/или нановолокнами, изделия с измененным ионной имплантацией поверхностным слоем), так и 2 категории (например, композиты, укрепленные волокнами и/или частицами с наноструктурой, материалы с модифицированным наноструктурным поверхностным слоем или покрытием).

Размер частиц (зерен) является основной, характеристической величиной наночастиц (наноматериалов). Условная классификация материалов по размерам частиц (зерен) представлена на рис. 1.2

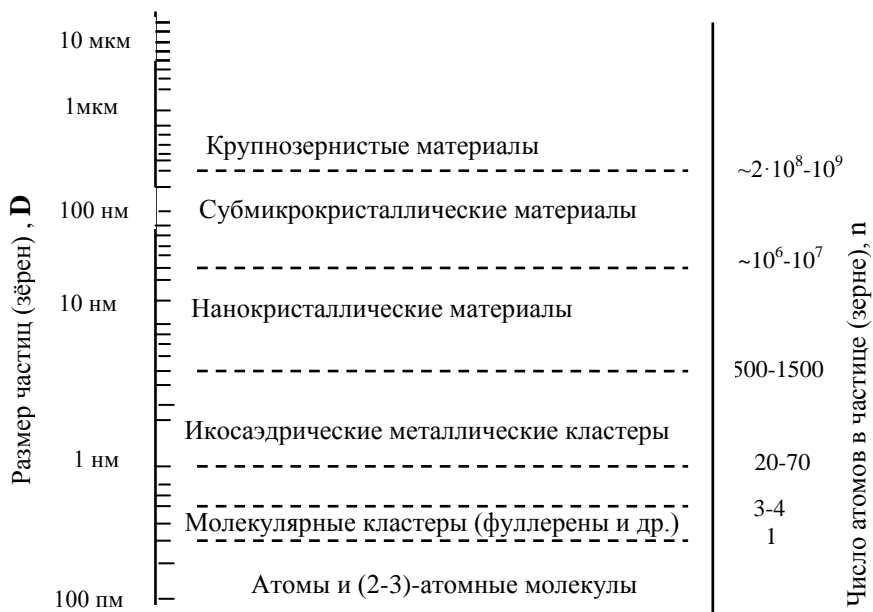


Рис. 1.2. Классификация веществ и материалов по размеру частиц

*Нанокристаллическими* при этом называют частицы размером менее 40 нм, а частицы размером 40-300 нм – *субмикрo-кристаллическими*. При исследовании свойств сверхмелкозернистых материалов следует учитывать не только их состав и структуру, но и удельную поверхность.

В зависимости от размеров кристаллитов (особенно в интервале порядка 10-100 нм) свойства наноматериалов и наночастиц значительно меняются, что связано с увеличением доли приповерхностных атомов, объемной доли границ раздела, облегченностью миграции атомов и т.д. (рис. 1.3).

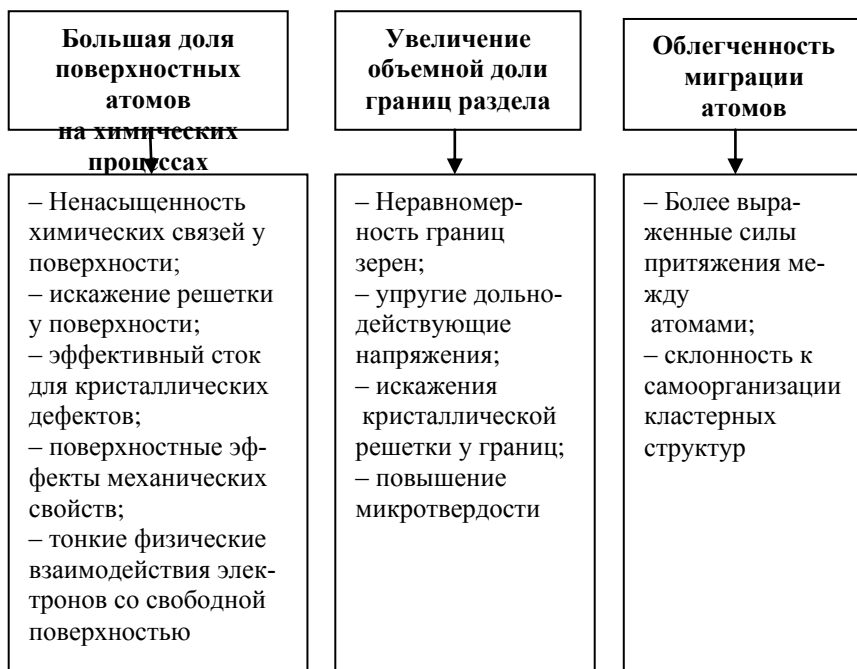


Рис. 1.3. Основные физические причины специфики наноматериалов

Для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (толщиной около 1 нм) заметно возрастает (по сравнению с мезо- и микрочастицами). Этот эффект может приводить к выходу большинства структурных дефектов наночастиц на поверхность и очистке их от дефектов структуры и химических примесей. Для наноча-

стиц весь материал будет работать как приповерхностный слой (толщина ее составляет 0,5-20 мкм).

С уменьшением размеров наночастиц резко увеличивается также объемная доля межзеренной компоненты, например, при уменьшении размера зерна от 1 мкм до 2 нм она возрастает от 0,3 % до 87 %. В наночастицах размером зерна  $\sim 5$  нм объемные доли межзеренной и внутризеренной компонент практически одинаковы.

После уменьшения размера зерна ниже 10 нм в наночастицах происходит аномальное падение твердости. В наноматериалах наблюдается также склонность к появлению кластеров, что связано с облегчением миграции атомов (вдоль поверхности и по границам раздела), а также наличием сил притяжения между ними. Это часто приводит к процессам самоорганизации различных кластерных структур на подложке (данный эффект уже используют для создания упорядоченных наноструктур для оптики и электроники).

Нанообъекты отличаются двойственной природой: с одной стороны, они достаточно большие (в отличие от отдельных молекул), чтобы быть просто квантовой системой, с другой – слишком маленькие, чтобы о квантовых эффектах можно было полностью забыть.

Методы нанотехнологии позволяют получать принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превышающими их современный уровень. Нанотехнология является весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов различных областей науки, технологии, направлений в области интеллектуальных систем, высокотехнологичной компьютерной техники и т.д. (рис. 1.4).

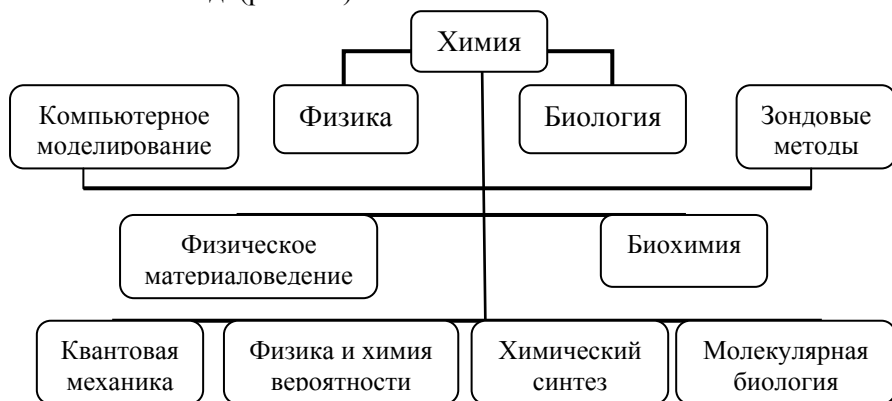


Рис. 1.4. Принципиальный базис нанотехнологии

Следует отметить, что человечество неосознанно использовало наноразмерные частицы в технологии строительных материалов еще в глубокой древности, например, в римском бетоне в качестве наполнителя применяли донный ил; окраска древнеримских стеклянных ваз производилась с применением нанокластеров частиц золота и т.д.

## 1.2 Наноразмерные структуры

Наноструктуры и наноматериалы между собой объединяет характерный малый размер элементов (частиц, зерен, трубок, пор), определяющий их структуру и свойства. Различные наноструктуры и наноматериалы разительно отличаются как по технологии изготовления, так и по функциональным признакам. Существуют различные виды классификаций наноразмерных структур и наноматериалов.

*Наноструктуры* в зависимости от размеров и формы частиц подразделяются следующим образом (рис. 1.5 и 1.6):

- *наночастицы* – тела, наноразмерные во всех трёх направлениях (принято называть частицы размерами 1-100 нм);
- *нанокластеры* – *наночастицы* упорядоченного строения ( $d < 5$  нм), содержащие до 1000 атомов (образуют атомы металлов);
- *нанотрубки* – цилиндры, у которых диаметр наноразмерный, а длина намного больше;
- *наноплёнки* – свободные плёнки с наноразмерной толщиной;
- *напокрытия* – плёнки, зафиксированные на подложке, у которых только толщина нанометровая;
- *наносуспензии* – взвеси твёрдых наночастиц в жидкости;
- *наноземли* – взвеси жидких наночастиц в жидкости, в которой они не растворимы.

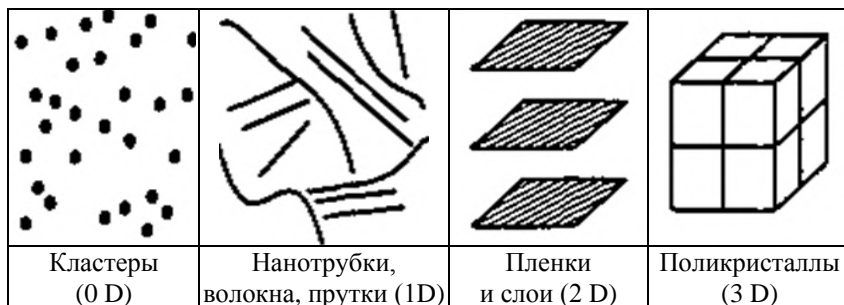
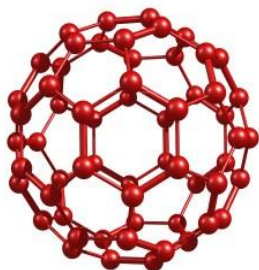
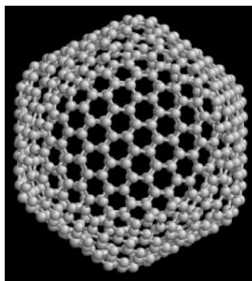


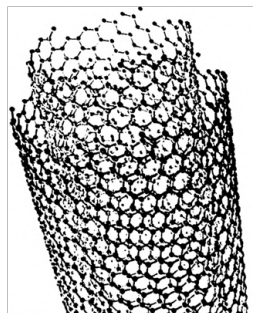
Рис. 1.5. Типы нанокристаллических материалов



Фуллерен  $C_{60}$   
(бакминстерфуллерен)



Фуллерен  $C_{540}$



Двухслойная  
нанотрубка

Рис. 1.6. Различные формы нанougлерода

*Кластеры* являются промежуточным звеном между изолированными атомами и молекулами, с одной стороны, и объемным твердым телом – с другой.

*Нанотрубки* углерода (размером более 5 нм) могут включать в себя от двух до нескольких десятков коаксиальных трубок, а в стенках трубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников.

*Фуллерены* – полиэдрические кластеры углерода – были открыты в 1985 г. группой исследователей: Р. Керл, Х. Крото и Р. Смолли, которым в 1996 г. была присуждена Нобелевская премия в области химии. Фуллерены свое название получили от имени инженера и архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, построившего в 1967 г. на выставке в Монреале свои геодезические конструкции по этому принципу (рис. 1.7).

Возможность существования фуллеренов была предсказана ещё в 1971 г. в Японии и теоретически обоснована в 1973 г. в СССР. *Фуллерен* имеет каркасную структуру, напоминающую футбольный мяч, состоящий из «заплаток» пяти- и шестиугольной формы (самый стабильный фуллерен  $C_{60}$  состоит из 20 шестиугольников).

На Земле фуллерены образуются при горении природного газа и разряде молнии. Они были обнаружены в пробах воздуха над Средиземным морем и в космосе (в 2010 г. – в газообразном, в 2012 г. – в твердом виде). Молекулы углерода были найдены в некоторых образцах шунгитов (Россия, Северная Карелия), в фульгуритах (США, Индия), а также в метеоритах и донных отложениях.



Рис. 1.7. Геодезические конструкции Р. Фуллера (г. Монреаль, 1967 г.)

*Нanomатериалы* имеют несколько разновидностей:

- наночастицы и нанопорошки;
- фуллерены и нанотрубки;
- консолидированные наноматериалы;
- нанополупроводники;
- нанополимеры;
- нанобиоматериалы;
- нанопористые материалы;
- супрамолекулярные структуры.

*Консолидированные материалы* – компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами, например, порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

*Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы* могут быть в изолированном и, частично, в смешанном (консолидированном) состоянии.




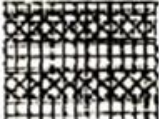







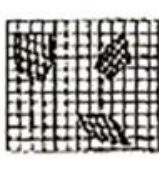
*Нанопористые материалы* характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм.



*Супрамолекулярные структуры* – это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (Ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

Разновидности наноматериалов также классифицируются по различным характеристикам: форме, составу и т.д. (табл. 1.1).

*Таблица 1.1 – Классификация консолидированных неполимерных наноматериалов по Г. Глейтеру*

Форма	Состав и распределение			
	Одно- фазный	Многофазный		
		Статистические		Матрич- ные
		идентичные границы	неидентичные границы	
Плас- тинчатая				
Столб- чатая				
Равно- осная				

Различают также множество других видов наноматериалов, как, например, *нанокомпозиты*, *нанокерамика*, *сверхпроводники* и т.д.

*Наноккомпозиты* характеризуются наличием четкой границы разделов элементов, объемным сочетанием компонентов, при этом свойства композиции шире, чем свойства совокупности компонентов. Классифицируют их по характеру связности структурных элементов (матричные, каркасные и однокомпонентные поликристаллы), по форме (волокнистые, зернистые, слоистые) и по объемному расположению структурных материалов (регулярные и стохастические).

*Нанокерамика* – поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков с размером частиц 1-100 нм.



Различают конструкционную (для создания механически прочных конструкций) и функциональную нанокерамику (со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и термическими функциями). Перспективность нанокерамики обусловлена сочетанием многообразия свойств, доступностью сырья, экономичностью технологии, экологичностью и биосовместимостью.

*Сверхпроводники* (имеются в виду высокотемпературные) представляют особый интерес, так как делают возможным создание дешевых электронных приборов (на основе эффектов Джозефсона и Мейснера, возможных только в сверхпроводниках).

Фуллерены и различные другие наноматериалы являются перспективными материалами для создания изделий во многих областях техники и технологий (полупроводниковой, оптической, фотоэлектрической и др.). На рис. 1.8, например, представлен электронно-микроскопический снимок нанопроволоки сплава  $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$ , используемого в квантовых магнитных дисках, а на рис. 1.9 – изображение несмачиваемого покрытия на основе  $\text{TiO}_2$ .

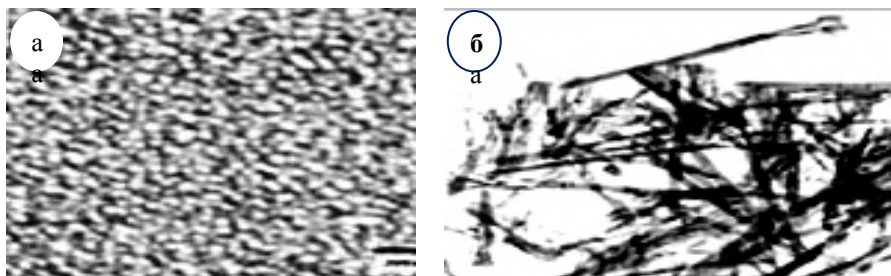


Рис. 1.8. Нанопроволока из сплава  $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$  ( $d = 50$  нм), полученная электроосаждением на пористую подложку из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а – вид сверху на подложку с нанопроволоками; б – вид проволоки

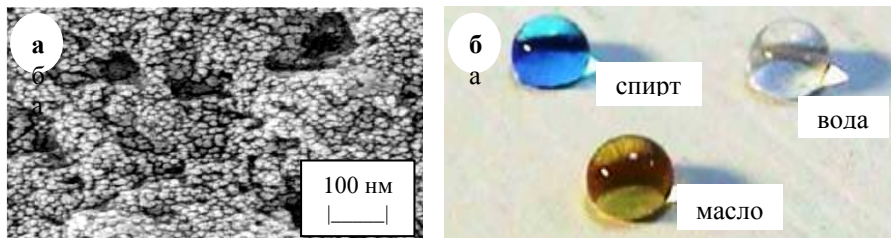


Рис. 1.9. Покрытие на основе наночастиц  $\text{TiO}_2$ : а – структура поверхности; б – смачиваемость цементной плиты с покрытием

Основные области применения наноматериалов представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Основные области применения наноматериалов

Области применения	Основные требования к наноматериалам	Примеры
1	2	3
<i>Конструкционные материалы</i>	– Высокая прочность; – износостойкость	– Броня и бронежилеты (композиты, армированные углеродными нановолокнами)
<i>Инструментальные материалы</i>	– Высокая прочность; – высокая износостойкость	– Шлифующий и полирующий материал для обработки полупроводников и диэлектриков (нанопорошки металлов с карбидами); – абразивы ( $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); – прочные покрытия на режущих инструментах и сверлах (наноалмазы); – смазывающие покрытия (наноалмазы)
<i>Производственные технологии</i>	– Низкая пористость; – улучшенные механические свойства изделий; – большая удельная поверхность нанопорошков	– Производство сталей и сплавов методами порошковой металлургии (нанопорошки – добавки к обычным порошкам); – детали и изделия для сварки (наноструктурные сплавы Al и Ti с эффектом сверхпластичности); – катализаторы (нанопорошки с очень большой удельной поверхностью); – производство красок, пластических наполнителей и грунтовок ( $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ )
<i>Триботехника</i>	– Высокая твердость; – износостойкость	– Алмазоподобные покрытия (нанокристаллические алмазы и сверхтвердые вещества на базе фуллеренов); – наноструктурные многослойные пленки для уменьшения трения (на основе BN, $\text{C}_3\text{N}_4$ , TiC, TiN, Ti(Al,N)); – наноструктурные покрытия (на основе $\text{TiB}_2$ , $\text{MoS}_2$ ); – самосмазывающиеся покрытия (на основе BN, $\text{C}_3\text{N}_4$ , TiC и др.); – добавки моторных масел– восстановители трущихся поверхностей (нанометаллы)

1	2	3
<i>Ядерная энергетика</i>	– Поглощение высокочастотного и рентгеновского излучений	– Легкая защитная одежда из резины (ультрадисперсный свинец); – мишень для лазерно-термоядерного синтеза (ультрадисперсный бериллий)
<i>Электромагнитная и электронная техника</i>	– Хороший комплекс магнитных характеристик	– Фотокатализатор и покрытие линз ( $\text{TiO}_2$ ); – абразив для струйной очистки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); – записывающие устройства (наноматериалы Fe в сочетании с халькогенидом); – видеоголовки магнитофонов (пленочные наноматериалы из магнитомягких сплавов) – магнитные чернила, тонеры (углеродные нанотрубки с Fe и интерметаллидами); – сверхпроводники (углеродные нанотрубки, заполненные TaC, NbC, MoC); – квантовые магнитные диски (нанопроволоки из сплава $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ )
<i>Защита материалов</i>	– Высокие водо- и маслоотталкивающие свойства поверхности (авто-авиастекла, стенки резервуаров)	– Несмачиваемое покрытие ( $\text{TiO}_2$ с размерами частиц 20-50 нм в смеси с полимерным связующим); – покрытие и грунтовка для строительных материалов, а также водоотталкивающее средство (нанопорошки $\text{SiO}_2$ )
<i>Медицина и биотехнологии</i>	– Сочетание высоких механических свойств с высокой биосовместимостью металла; – химическая и термомеханическая стойкость	– Узлы биосенсоров, протезов и имплантантов (наноструктурные пленки углерода и композиционные нанопленки на основе углерода и Si, $\text{SiO}_x$ , $\text{SiN}_x$ ); – медикаменты быстрого усвоения и действия для экстремальных условий – при ранениях, катастрофах, боевых действиях (нанопорошки лекарственных препаратов)
<i>Военное дело</i>	– Высокое поглощение радиочастот	– Радиопоглощающие покрытия для самолетов по технологии «Стелс» (ультрадисперсные порошки); – взрывчатые вещества, зажигательные смеси (ультрадисперсные порошки); – «графитовая бомба» – специальные боеприпасы для вывода из строя энергосистем противника (углеродные нановолокна)

*Основные ограничения в использовании наноматериалов связаны с их недостатками, основными из которых являются:*

- *хрупкость материалов с наноразмерным зерном;*
- *склонность к межкристаллитной коррозии из-за очень большой объемной доли границ зерен (следовательно, их нельзя использовать для работы в условиях высоких температур в сочетании с коррозионными воздействиями, радиации и т.д.);*
- *нестабильность структуры наноматериалов (а также их физико-химических и механических свойств);*
- *комкование (слипание наночастиц) в агломераты при формировании изделий из нанопорошков (сложности получения материалов с заданной структурой и распределением компонентов).*

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по устранению указанных недостатков. Так, например, удалось снизить хрупкость некоторых нанокристаллических металлов и сплавов (Cu, Ti и титановых сплавов, интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). При формировании изделий наночастицы вводят в смесь в виде диспергированных и стабилизированных суспензий и т.д.

### **1.3 Основные методы получения наноматериалов**

В настоящее время производятся следующие виды наноматериалов:

- *нанопорошки металлов и сплавов;*
- *нанопорошки оксидов металлоидов и металлов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.);*
- *нанопорошки ряда карбидов;*
- *углеродные нановолокна и фуллереновые материалы.*

Наночастицы и нанопорошки являются первым поколением продуктов с использованием нанотехнологий, освоенных промышленностью. Они условно классифицируются на 4 группы:

- *оксиды металлов и кремния (около 80 % всех нанопорошков, из них около 80 % –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , остальные –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{MgO}$ );*
- *сложные оксиды (состоящие из двух и более металлов, например, сурьмяно-оловянный оксид и индие-оловянный оксид);*
- *порошки чистых металлов (нанопорошки практически всех твердых металлов выпускаются серийно, по объему производства лидируют Fe, Al, Cu, Ni и Ti);*

- смеси (составляют небольшую долю объема производства, но ожидается рост потребности в них в перспективе).

Основные методы получения наноматериалов можно разделить на ряд технологических групп (рис. 1.10).

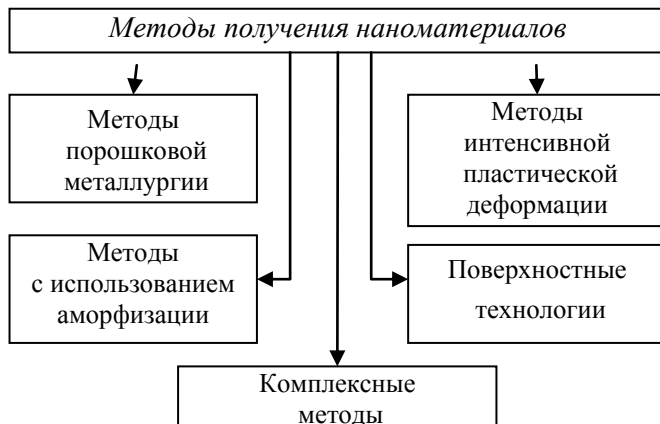


Рис. 1.10. Основные методы получения наноматериалов

Выбор метода получения нанопорошков определяется областью их применения и желательным набором свойств конечного продукта. В зависимости от выбранного метода нанопорошки могут иметь различную форму (сферическую, гексагональную, игольчатую) и структуру (аморфную или мелкокристаллическую).

### 1.3.1 Методы порошковой металлургии

Указанные выше методы получения наноматериалов используются как для получения нанопорошков, так и для формования объемных изделий. Следовательно, эти методы делятся на 2 группы:

- 1) методы получения нанопорошков;
- 2) методы компактирования изделий из нанопорошков.

В свою очередь, методы получения нанопорошков можно условно разделить на химические и физические (рис. 1.11). Граница между физическими и химическими процессами в некоторых методах весьма условная, поэтому в большинстве случаев корректно было бы говорить о физико-химических способах получения нанопорошков.



Рис. 1.11. Основные методы получения нанопорошков

Отличительными особенностями получения нанопорошков (по сравнению с традиционными) являются:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц;
- малая скорость роста частиц;
- наибольший размер получаемых частиц – не более 100 нм;
- узкий диапазон распределения частиц по размерам;
- стабильность получения частиц заданного размера;

- воспроизводимость химического и фазового состава частиц;
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Как уже отмечалось, технология нанодисперсных порошков – это контролируемый процесс создания наноразмерных объектов с заданными свойствами путём изменения *температуры, давления, состава газовой среды, концентрации реагентов и скорости процесса.*

К числу *основных процессов*, в результате которых происходит формирование нано– или ультрадисперсных структур, относятся *кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур* и некоторые другие.

*Основные характеристики* получаемых нанопорошков: *гранулометрический состав, форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности.*

Независимо от метода получения, наночастицы склонны к объединению в агрегаты и агломераты, что представляет собой достаточно серьезную проблему. Следовательно, необходимо учитывать не только размеры отдельных наночастиц, но и размеры их объединений (при последующем компактировании для достижения заданной пористости изделий агрегатированные порошки требуют больших температур и давления).

К физическим методам получения нанопорошков относятся:

- *физическое осаждение из паровой фазы;*
- *распыление расплава;*
- *механическое измельчение.*

Физическое осаждение из паровой фазы – это комплекс различных методов получения нанопорошков, сущность которых заключается в следующем: металлы испаряют с помощью различных высокоинтенсивных источников (в вакууме или инертном газе), при этом атомы металла переходят в газовую фазу и стремятся к объединению в виде наночастиц (~ 5-100 нм), которые затем осаждаются на охлаждаемой подложке.

В зависимости от вида процесса испарения выделяют следующие разновидности методов:

- *метод термического испарения и конденсации материала из паровой фазы;*
- *метод взрывного испарения проволоки;*
- *метод испарения в потоке инертного газа.*

*Метод термического испарения:* испаряемое вещество нагревают в тигле с использованием высокоинтенсивных источников энергии, при этом атомы металла переходят в газовую фазу, которые затем осаждаются на охлаждаемой подложке (рис. 1.12). Этим методом получают в инертной атмосфере порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

#### КАМЕРА С КОНТРОЛИРУЕМОЙ АТМОСФЕРОЙ

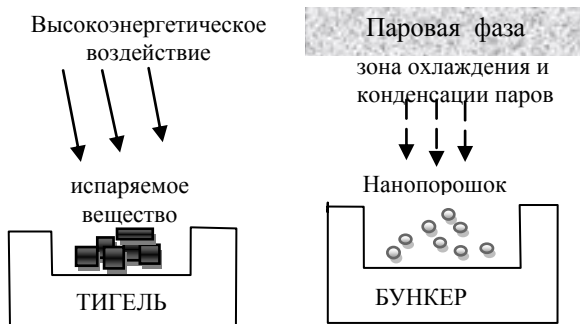


Рис. 1.12. Принципиальная схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы

*Метод взрывного испарения:* вариант технологии с использованием взрыва проволоки диаметром 0,1-1 мм под действием импульса тока длительностью  $10^{-5}$ - $10^{-6}$ с. Метод позволяет изготавливать порошки высокой чистоты сферической формы с диаметром до 10 нм (в т.ч. из металлов с высокой температурой плавления).

*Метод испарения в потоке инертного газа* (левитационно-струйный метод): в данном случае испарение металла проводится в потоке инертного газа, например из капли расплава на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем (рис. 1.13).

*Распыление расплава* – комплекс различных методов получения относительно крупных частиц (размером 0,5-10 мкм), основанных на быстром распылении и охлаждении расплава исходного материала, однако получаемые порошки имеют нанокристаллическую структуру и, следовательно, относятся к наноматериалам. В зависимости от вида процесса испарения выделяют следующие разновидности методов:

- контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана;
- ударное распыление расплава;
- электрогидродинамическое распыление расплава.



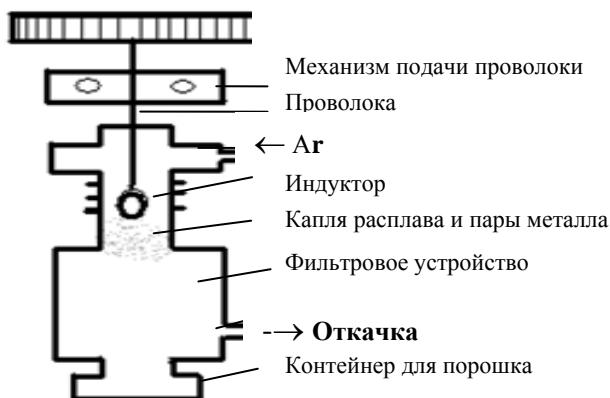


Рис. 1.13. Схема установки для получения порошков испарением в потоке инертного газа

Метод контактного охлаждения при помощи водоохлаждаемого диска или барабана основан на подаче расплавленного материала на быстро вращающийся водоохлаждаемый барабан, изготовленный из материалов с высокой теплопроводностью (например, меди), которые обеспечивают высокую скорость охлаждения (до  $10^8$  K/c). Получаемый порошок отличается хлопьевидной формой частиц, поэтому его дополнительно измельчают (рис. 1.14).

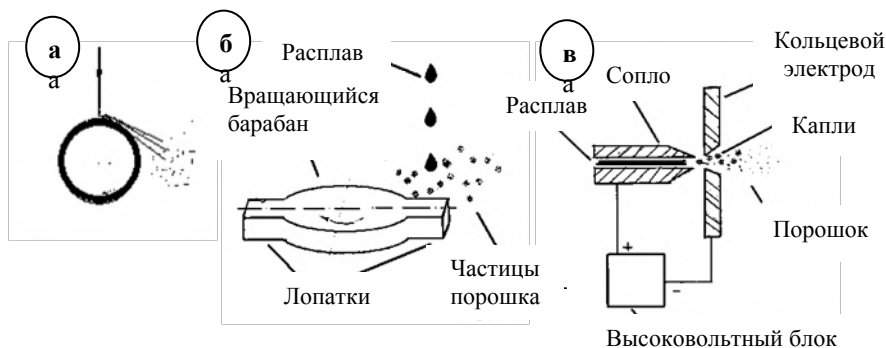


Рис. 1.14. Принципиальная схема процесса распыления расплава охлаждением: а — контактным; б — ударным; в — электрогидродинамическим

Метод ударного распыления расплава — способ получения нанопорошков, при котором струя или капли расплава механически разбиваются на мелкие частицы при соударении с интенсивно охлаждаемыми, быстро вращающимися металлическими лопатками (скорость охлаждения — до  $10^7$  K/c).

*Метод электрогидродинамического распыления расплава* основан на использовании электростатических сил: струя расплава подается в сопло ( $d = 80$  мкм), перед которым расположен кольцевой электрод (с постоянным напряжением 3-20 кВ), в результате этого из сопла вылетают положительно заряженные мелкие капли расплава, образующие после охлаждения частицы порошка (производительность – всего несколько граммов в час).

*Механическое измельчение* – комплекс различных методов получения нанопорошков истиранием, ударным измельчением или другими способами (около половины нанопорошков имеют размер частиц менее 30 нм, в то же время около 10 % имеют диаметр более 100 нм).

*Метод размола в мельницах* (шаровые, планетарные и т.д.) – измельчение, которое осуществляется путем интенсивного раздавливания между рабочими органами мельницы. В мельницах высокой мощности – *аттриторах* и *симолойерах* – скорость вращения мешалок может достигать 3000 об/мин (аттриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры – горизонтальное). Они представляют собой измельчительные аппараты с неподвижным корпусом (барабаном) и мешалками, передающими шарам движение в барабане различной емкости (рис. 1.15).

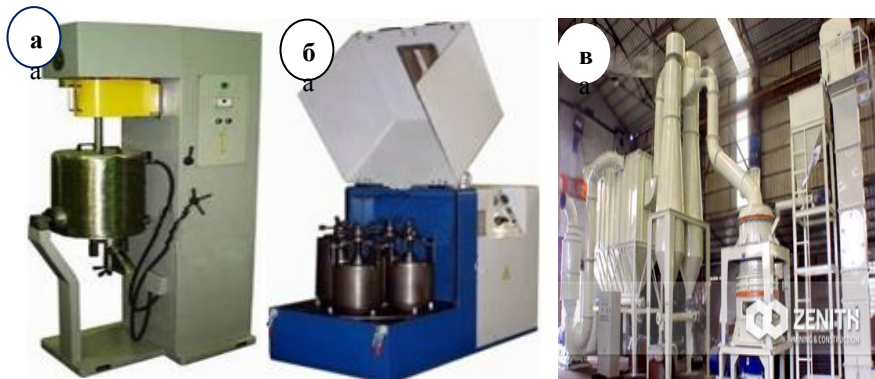


Рис. 1.15. Мельницы тонкого измельчения: а – аттритор; б – планетарная мельница; в – сверхтонкая мельница Зенит XZM

Измельчение материала размалывающими шарами, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания. При этом время измельчения материала до нужной фракции определяется эксперимен-

тельно и зависит от вида измельчаемого материала, а также требуемой дисперсности. Степень измельчения зависит от вида материала: например, для  $\text{WO}_2$  и  $\text{MoO}_2$  получают крупность частиц  $\sim 5$  нм, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 10-20 нм.

*Метод противоточного размола в псевдооживленном слое* – измельчение частиц порошка в данном случае происходит за счет их столкновения друг с другом (рис. 1.16).

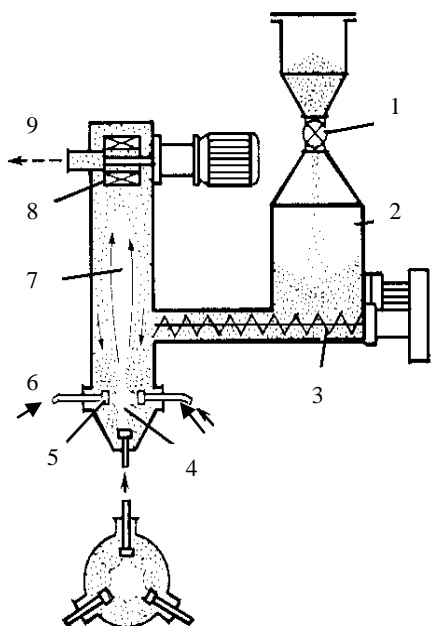


Рис. 1.16. Схема установки для противоточного размола в псевдооживленном слое:  
1 – питающее устройство;  
2 – бункер исходного порошка;  
3 – шнек;  
4 – псевдооживленный слой;  
5 – сопло подачи газа;  
6 – трубопровод;  
7 – камера для размола;  
8 – сепаратор;  
9 – выходной коллектор газа с мелкими частицами

При этом процессы взаимного столкновения частиц, разогнанных до высоких скоростей в струе газа, происходят в середине псевдооживленного слоя, образованного этими частицами. Только очень незначительная доля частиц соприкасается со стенками камеры, в которой осуществляется процесс размола. Основной недостаток – сложность и высокая стоимость технологического оборудования в случае получения порошков с наноразмерными частицами.

К химическим методам получения нанопорошков относятся:

- химическое осаждение из паровой фазы (перенос через газовую фазу, восстановление с последующим разложением);

- *высокоэнергетический синтез* (детонационный, плазмохимический);
- *осаждение из растворов* (химическое осаждение, золь-гель метод, гидротермальный синтез и т.д.);
- *разложение нестабильных соединений* (термическое, радиационное);
- *восстановительные процессы* (водородное восстановление, химико-металлургический процесс).

Как правило, химические методы в основном являются многостадийными и включают некий набор из вышеперечисленных процессов и реакций. При этом основными параметрами регулирования скоростей образования и роста зародышей являются: температура процесса, соотношения реагентов и степень пресыщения.

Достоинства и недостатки физических и химических методов получения нанопорошков представлены в табл. 1.3.

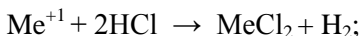
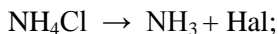
Таблица 1.3 – Достоинства и недостатки основных способов получения нанопорошков

Метод	Примеры нанопроductов	Достоинства методов	Недостатки методов
1	2	3	4
<b>Физические методы</b>			
Физическое осаждение из паровой фазы	Металлы (Ni, Mo, Fe, Al); – оксиды металлоидов (SiO <sub>2</sub> ); – оксиды металлов	– Высокая степень чистоты продуктов; – воспроизводимость; – простота контроля	– Сложность технологии; – необходимость высоких температур
Распыление расплава	Металлы (Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ti, W); – сплавы металлов	– Большая производительность; – экологичность; – экономичность; – простота автоматизации	– Сложность обеспечения высокой скорости охлаждения (~100 <sup>0</sup> С/с)
Механическое измельчение	Хрупкие материалы (металлы, керамика, полимеры, оксиды и т.д.)	– Простота технологии; – простота установок; – большая производительность	– Трудность измельчения пластичных материалов; – возможность загрязнения

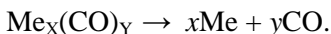
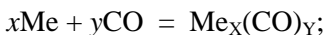
1	2	3	4
<b>Химические методы</b>			
Химическое осаждение из паровой фазы	Металлоиды (Si, B); – оксиды ( $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); – нитриды и карбиды ( $d = 20\text{-}600$ нм)	– Возможность получения широкого набора веществ; – высокая степень чистоты	– Сложность технологии
Высоко-энергетический синтез	Тугоплавкие металлы; – оксиды; – карбиды; – нитриды; – алмазный порошок и фуллерены	– Высокая степень чистоты	– Сложность технологии; – дороговизна установки
Осаждение из растворов	Металлы (Mo, Cr, Pt, Ni); – оксиды металлоидов и металлов ( $\text{SiO}_2$ , $\text{F}_2\text{O}_3$ , $\text{NiO}$ , $\text{WO}_2$ )	– Возможность Получения многокомпонентных порошков	– Значительное содержание примесей; – полидисперсность; – сложность технологии
Разложение нестабильных соединений	Металлы (Fe, Co, Ni, Cu, Ag); – оксиды ( $\text{MgO}$ )	– Низкая температура процесса; – малые реакционные объемы; – отсутствие операций промывки и фильтрования; – регулируемая дисперсность	– Сложность контроля и регулирования размеров частиц; – спекание частиц продуктов; – высокая химическая активность
Восстановительные процессы	Металлы (Fe, Ni, Co); – оксиды ( $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); – порошки легированных сплавов	– Высокая чистота; – монодисперсность; – относительная дешевизна; – легкий переход с выпуска одного порошка на другой	– Сложность и многоступенчатость технологии

*Химическое осаждение из паровой фазы* – это методы получения нанопорошков с использованием химических реакций соединений металлов (в основном, хлоридов и оксихлоридов), находящихся в газовой фазе: при этом в реакционной камере соединения термически разлагаются (с образованием нанопорошка и газообразных веществ) или вступают в химические реакции (также с образованием порошка и газообразных веществ). По такой технологии получены нанопорошки металлоидов (Si, B), оксидов (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), нитридов, карбидов и других соединений (d = 20-600 нм).

Пример метода *переноса через газовую фазу* – процесс, основанный на последовательности ряда повторяющихся химических реакций (с участием хлоридов металлов):



Примером метода *восстановления с последующим разложением* может быть процесс, основанный на реакциях синтеза и последующего разложения карбониллов:



*Высокоэнергетический синтез* (детонационный, плазмохимический и т.д.) – это группа технологий, основанная на использовании реакций, протекающих с высокой скоростью при высокоэнергетическом воздействии.

*Метод детонационного синтеза* основан на воздействии ударной волны с высоким давлением (до нескольких десятков гигапаскалей) на смесь исходных реагентов. Так, например, получают алмазный нанопорошок (d ~ 4 нм) из смеси графита с металлами. Получены также нанопорошки различных морфологических форм углерода и различных оксидов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO, ZnO и др.).

*Метод плазмохимического синтеза* основан на использовании низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов для восстановления металлов из их соединений под действием газов. Плазма (4000-10000<sup>0</sup>С) создается в плазмотроне электрической дугой высокой интенсивности, и через плазму пропускают газообразный

восстановитель (водород или смесь углеводородов с природным газом). При этом исходные материалы (галогениды или другие соединения) переходят в газообразное состояние, далее – взаимодействуют, а продукты конденсируются в виде нанопорошка с частицами правильной формы ( $d = 10\text{--}200\text{ нм}$ ). Этим методом получают нанопорошки различных соединений (карбидов, нитридов, боридов и т.д.), а при использовании восстановительных сред возможно получение порошков тугоплавких металлов из их оксидов (рис. 1.17).

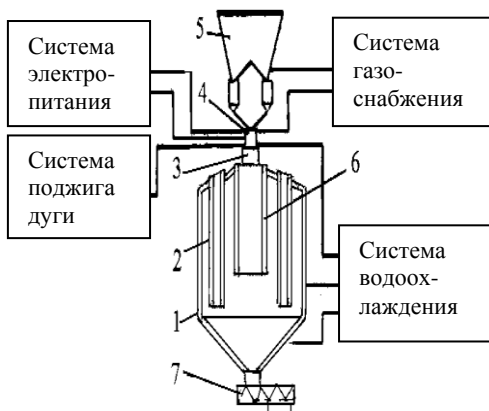


Рис.1.17. Схема установки плазмохимического синтеза порошков тугоплавких металлов: 1 – корпус установки; 2 – рукавные фильтры; 3 – реакционная камера; 4 – плазмотрон; 5 – устройство ввода восстанавливаемого продукта в плазменную струю; 6 – труба отжига

Фуллерены получают также плазмохимическим синтезом, используя в качестве источника создания и поддержания плазмы лазерный нагрев.

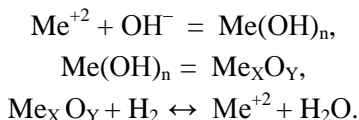
*Осаждение из растворов* – это группа технологий, объединенных проведением химических реакций в водных растворах солей (химическое осаждение, золь-гель метод, гидротермальный синтез и т.д.). Метод химического осаждения заключается в следующем: после приготовления растворов солей металлов (преимущественно азотнокислые соли) создают подходящие условия для осаждения гидроксидов (изменяя pH, температуру и т.д.) и добавляют осадитель (растворы  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Путем термолиза гидроксидов в результате получают нанопорошки оксидов, при необходимости в восстановительной среде можно получать нанопорошки металлов.

*Золь-гель процесс* разработан специально для получения оксидной керамики.

*Золь-метод* проводится в растворе реагентов: в разогретую смесь прекурсора с различными добавками одновременно вводят вто-

рой реагент, при этом в результате реакции образуется пересыщенный раствор целевого соединения, которое быстро проходит нуклеацию и начинает расти. Регулируя продолжительность нуклеации и роста, можно получить наночастицы с узким распределением по размерам (пример: производство коллоидного кремнезема с использованием раствора NaOH, который стабилизирует получающийся золь SiO<sub>2</sub> с размерами частиц 15-45 нм).

*Гель-метод* заключается в осаждении из водных растворов нерастворимых соединений металлов (например, гидроксидов) в виде гелей с последующим терморазложением до оксидов и восстановлением металла (с помощью газообразных или твердых восстановителей):



С помощью водорода восстанавливают оксиды металлов (F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, WO<sub>2</sub> и др.), с помощью твердых восстановителей (углерод, металлы) – нанопорошки Mo, Cr, Pt, Ni (d = 10-30 нм).

*Метод жидкофазного восстановления* из растворов заключается в получении осадка металлического нанопорошка из раствора органической соли металла путем добавления в раствор сильного восстановителя. Например, получение нанопорошка меди при использовании водного раствора гидразингидрата с LiSO<sub>4</sub> и раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 4-метилпентаноле: растворы смешивают и получают эмульсию, которая затем расслаивается (нанопорошок меди находится в органической фазе), смесь фильтруют, а порошок сушат.

*Метод гидротермального синтеза* основан на получении нанопорошков в реакциях гидротермального разложения и окисления (100-400<sup>0</sup>С, 0-100 МПа) и обычно используется для получения наноразмерных частиц *строительных* композитов (нанопорошки на основе SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и прочих, в последнее время много внимания уделяется исследованиям по использованию нанougлерода). При таких повышенных температурах и давлениях вода начинает растворять мало-растворимые неорганические соединения, и при охлаждении растворов удается получить разнообразные наночастицы и нанотрубки.

*Разложение нестабильных соединений* – это группа технологий, объединенных проведением химических реакций получения нанопорошков из различных соединений (оксалатов, перхлоратов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидрооксидов,



алкоголятов и т.д.) путем их термического или радиационного разложения. *Метод термического разложения*, например, используется для получения нанопорошка  $\text{MgO}$  термолизом  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а также нанопорошков некоторых металлов (Fe, Co, Ni, Cu) пиролизом их форматов при  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  ( $d = 100\text{--}300$  нм). Перспективно использование в качестве исходных продуктов алкоголятов (спиртовых производных металлов). *Методом радиационного разложения*, например, получают нанопорошок серебра ( $d = 5\text{--}30$  нм) из азидов серебра.

*Восстановительные процессы* – это методы получения нанопорошков, основанные на восстановительных процессах (*водородное восстановление, химико-металлургический процесс и т.д.*). *Метод водородного восстановления* заключается в восстановлении металлов из их соединений (гидрооксиды, хлориды, нитраты, карбонаты) в токе водорода при температуре  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ :



*Химико-металлургический метод* включает 2 основные стадии: сначала проводится реакция газофазного синтеза маловодных гидрооксидов, далее – термообработка полученных гидрооксидов в восстановительной среде, например, в водороде (нанопорошки Fe, Ni, Co, Mo, Cu и др.). При терморазложении гидрооксидов на воздухе получают нанопорошки оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.) или их композиции.

### **1.3.2 Методы компактирования изделий из нанопорошков**

*Компактирование* – это технологический процесс получения изделий из порошков, обычно включающий в себя стадии *формовки и спекания* (в ряде методов обеспечивается совмещение этих стадий).

Методы формовки:

- одноосное прессование;
- изостатическое прессование;
- интенсивное пластическое деформирование и др.

Методы *одноосного прессования* нанопорошков являются наиболее широко распространенными и включают в себя следующие разновидности: *статическое прессование* (штамповка), *динамическое* (магнитно-импульсное и взрывное) и *вибрационное* (ультразвуковое).

Метод *изостатического прессования* (гидростатическое, газостатическое и др.) используется для получения высокоплотных формовок и отличается от одноосного прессования тем, что при этом условия сжатия материала близки к *всестороннему сжатию*.

*Гидростатическое прессование* проводят при использовании резиновых оболочек ( $l = 0,1-2$  мм): оболочку с порошком помещают в рабочую камеру гидростата и нагнетают туда жидкость (масло, вода, глицерин и др.) под высоким давлением (100-1200 МПа).

*Газостатическое прессование* проводят при использовании алюминиевых капсул (часто прессуют уже полученную ранее другими методами заготовку): капсулу помещают в газостат, и в рабочей камере создают высокое давление (200-300 МПа).

Спекание является второй стадией формования изделий (после прессования). Проблема при спекании формованных из нанопорошка изделий заключается в том, что для уменьшения пористости нельзя использовать высокие температуры, т.к. при этом происходит рост зерен наночастиц.

*Методы спекания*, позволяющие снизить пористость изделий при относительно низких температурах спекания:

- *использование высокоскоростного микроволнового нагрева* (например, для  $TiO_2$  увеличение скорости нагрева с 10 до  $300^0C/мин$  необходимая температура спекания снижается с 1050 до  $975^0C$ );
- *ступенчатое контролируемое спекание*;
- *плазмоактивированное спекание*;
- *проведение спекания в вакууме или восстановительных средах* (для металлических порошков).

*Совмещенные методы прессования и спекания*, позволяющие снизить пористость изделий и достигнуть больших значений плотности (близких к теоретическому значению) при использовании меньших температур нагрева:

- *спекание под давлением*;
- *горячее изостатическое прессование*;
- *быстрое не направленное компактирование*;
- *высокотемпературная газовая экструзия* и др.

*Спекание под давлением* (одноосное приложение давления) является наиболее простым способом получения изделий (рис. 1.18). Так, например, при спекании нанопорошка железа под давлением 400 МПа температура спекания, при которой отсутствует пористость, снижается с 700 до  $350^0C$  (при этом размер зерна изделий уменьшается с 1,2 мкм до 80 нм).

*Метод горячего изостатического прессования* (ГИП) с использованием газостатов ( $P=200-300$  МПа,  $T=100-2000^0C$ ) является универсальным и широко используется в порошковой металлургии.

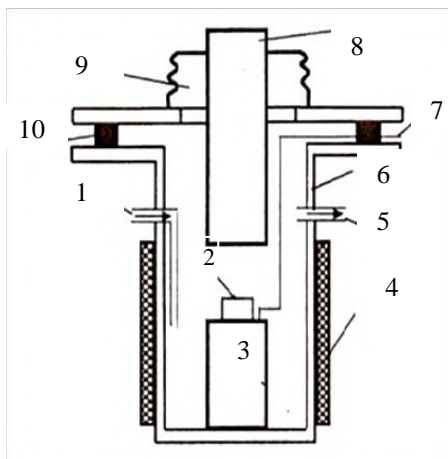


Рис. 1.18. Схема установки для спекания нанопорошков под давлением:  
1 – вход инертного газа;  
2 – формовка;  
3 – наковальня;  
4 – нагревательный элемент;  
5 – вывод газа;  
6 – рабочая камера;  
7 – термопара;  
8 – пуансон;  
9 – силифон;  
10 – герметизирующая прокладка

Метод быстрого ненаправленного компактирования является более простым аналогом метода ГИП: нагреваемая толстостенная цилиндрическая пресс-форма заполняется порошком и подвергается одноосному сжатию под давлением до 900 МПа (метод позволяет спрессовать металлический порошок почти до теоретической плотности).

Метод высокотемпературной газовой экструзии позволяет проводить компактирование порошков при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших температурах. Сущность метода заключается в получении формовки гидростатическим методом (при комнатной температуре), ее термической обработке в среде водорода при относительно низкой температуре и последующем экструдировании при повышенной температуре (пример: получение прочных и пластичных компактов из никелевого нанопорошка).

### 1.3.3 Прочие методы получения наноматериалов

Наряду с методами порошковой металлургии существуют также и другие методы получения наноматериалов:

- методы с использованием аморфизации;
- методы с использованием интенсивной пластической деформации;
- методы с использованием технологий обработки поверхности.

Аморфные металлические сплавы – новый перспективный класс материалов. Аморфное состояние сплава (характеризующееся отсутствием дальнего порядка в расположении атомов упаковки) дос-

тигается сверхбыстрым охлаждением материала ( $10^5$ - $10^{10}$  град/с) из газообразного, жидкого или ионизированного состояния.

*Основные методы получения аморфных сплавов:*

- высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление материала на охлаждаемую жидким азотом подложку (позволяет получать слои толщиной до 5 мм);
- химическое (или электролитическое) осаждение ионов металлов на подложку;
- оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом;
- лазерная обработка смеси порошков при быстром отводе тепла от расплава;
- закалка из жидкого состояния.

Закалка из жидкого состояния – основной метод получения аморфных сплавов (в виде ленты, фольги или проволоки толщиной до 100 мкм и шириной до 200 мм). Сущность метода заключается в подаче струи жидкого металла на вращающийся водоохлаждаемый барабан (как правило, медный) с гладкой поверхностью (рис. 1.19).

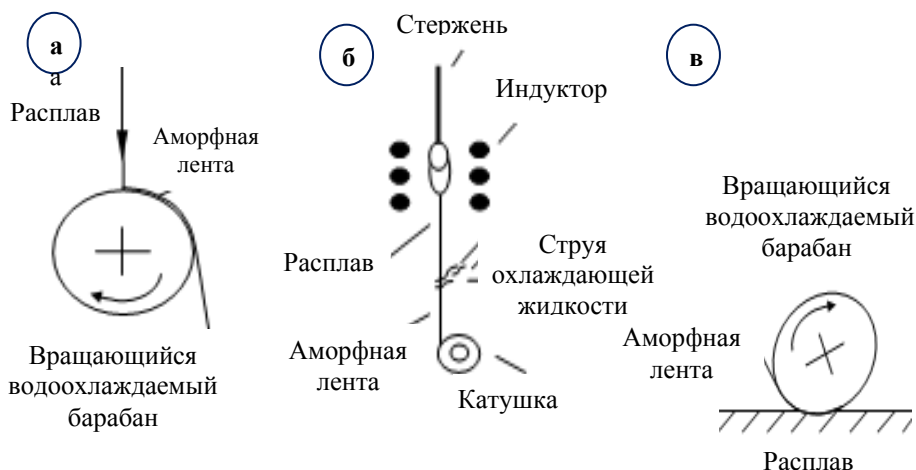


Рис. 1.19. Принципиальные схемы получения аморфных лент и проволок методом быстрого охлаждения: а – закалка на вращающемся барабане; б – охлаждение тонкой струи расплава жидкостью; в – извлечение расплава вращающимся барабаном

*Извлечение жидкого металла из ванны расплава* – другой способ получения аморфного сплава. Сущность его заключается в извлечении жидкого металла из ванны расплава с помощью быстро вращающегося водоохлаждаемого диска, погруженного вертикально торцом в расплав.

*Расплавление сплава токами высокой частоты* – это еще один способ, заключающийся в расплавлении сплава токами высокой частоты, вытягивании и быстром охлаждении аморфной нити (толщиной до 200 мкм) жидкой средой.

Химический состав сплава, наряду с высокой скоростью охлаждения, является главным фактором, обеспечивающим возможность получения аморфного состояния. Обычно для получения аморфной структуры в состав сплавов вводят специальные легирующие элементы – «аморфизаторы» (В, С, Si и др.) в количестве до 30 %.

Аморфное состояние сплавов является метастабильным, поэтому после аморфизации часто проводят отжиг (при этом частично происходит переход к более стабильному состоянию). Однако метастабильность остается, и при нагреве до  $(0,4-0,65)T_{пл}$  материал переходит в кристаллическое состояние.

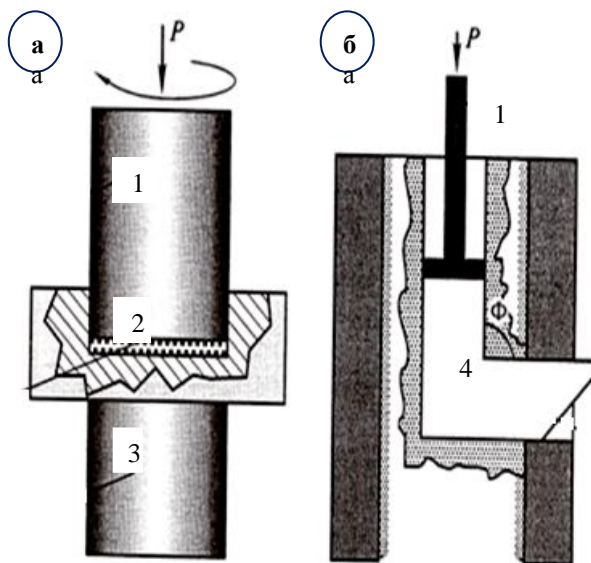
*Группа методов получения наноструктурных материалов с использованием интенсивной пластической деформации* основана на проведении пластической деформации с большими степенями деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах. Основные методы:

- метод кручения под высоким давлением;
- метод равноканального углового прессования;
- всесторонняя ковка и специальная прокатка.

*Метод кручения под высоким давлением* основан на принципе наковален Бриджмена, в которых образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько гигапаскалей, а затем прилагается деформация с большими степенями (рис. 1.20). Нижний боек вращается, и при этом силы поверхностного трения заставляют образец ( $d=10-20$  мм, толщина –  $0,2-0,5$  мм) деформироваться сдвигом. Материал начинает измельчаться уже после деформации на пол-оборота образца, а образование ультрамелкозернистой структуры достигается после деформации в несколько оборотов образца (размер зерен достигает  $100-200$  нм).

*Методы с использованием технологий обработки поверхности*, связанные с созданием на поверхности материалов (особенно

Рис. 1.20. Схема методов интенсивной пластической деформации:  
 а – метод кручения под высоким давлением;  
 б – метод равноканального углового прессования;  
 1 – пуансон;  
 2 – образец;  
 3 – суппорт;  
 4 – заготовка



металлических) модифицированных слоев, достаточно изучены и широко применяются на практике. Условно их можно подразделить на технологии, основанные на физических процессах и технологии, основанные на химических процессах (рис. 1.21).

Многие из таких методов можно отнести к методам нанотехнологии, так как они позволяют создавать наноразмерные или наноструктурные слои на поверхности материалов, а также композиционные материалы с наноконпонентами.

*Наноориентированные технологии обработки поверхности, основанные на физических процессах:*

- метод физического осаждения из паровой фазы (PVD-метод);
- газотермическое напыление;
- лазерные методы и т.д.

*Физическое осаждение из паровой фазы* (PVD – Physical Vapour Deposition) – метод нанесения покрытия с использованием вакуума (рис. 1.22). Материал для покрытия сначала переводят в газообразное состояние, далее его транспортируют к подложке (т.е. к материалу, на который наносится покрытие), где происходит осаждение материала покрытия из газовой фазы и тем самым происходит формирование покрытия. В случае использования вакуума перевод материала в газовую фазу значительно облегчается.

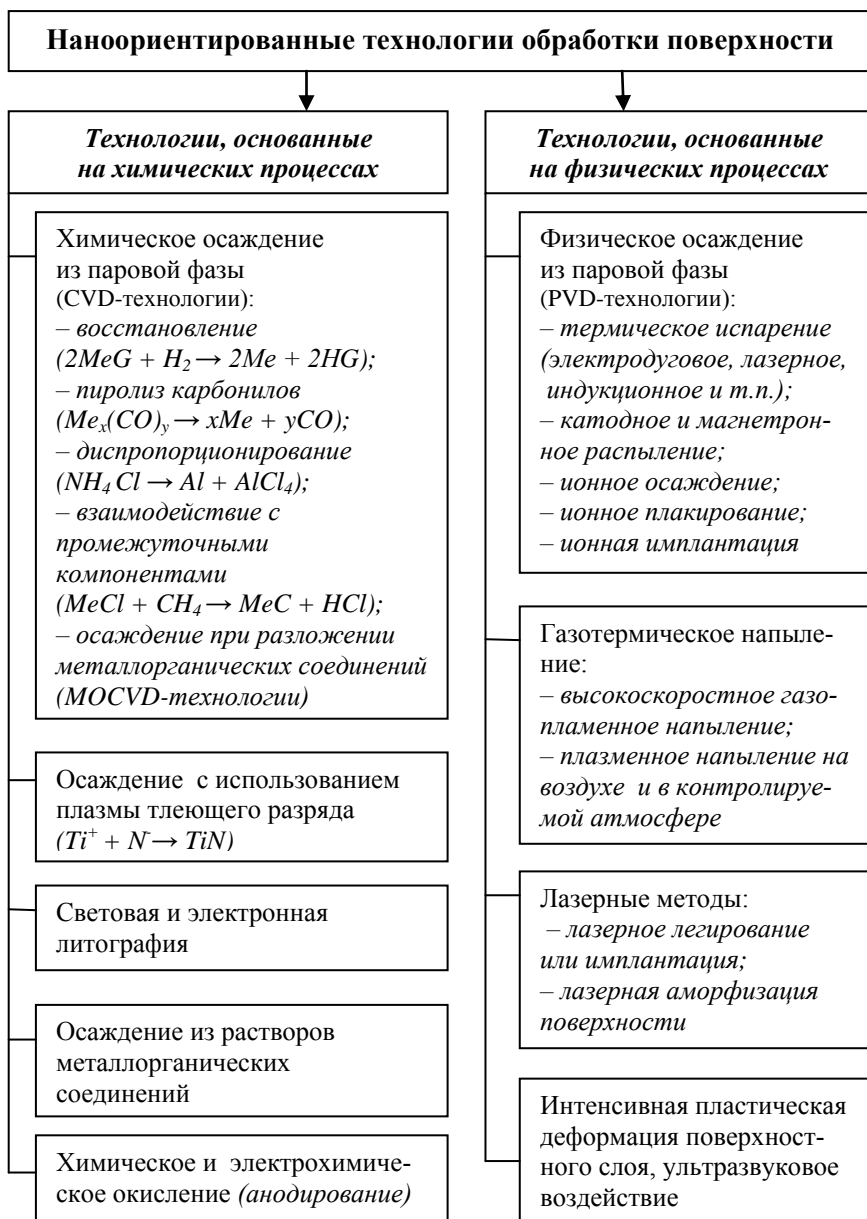


Рис. 1.21. Примерная классификационная схема наноориентированных технологий обработки поверхности

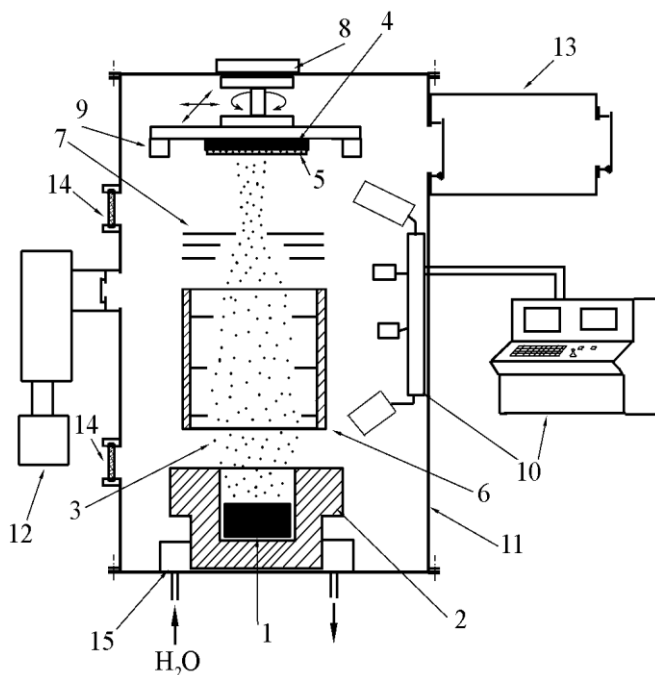


Рис. 1.22. Типичная схема установки для нанесения покрытия PVD-методом: 1 – материал для покрытия; 2 – система перевода материала в паровую фазу; 3 – поток испарившегося вещества; 4 – подложка; 5 – формирующееся покрытие; 6 – система транспортировки материала покрытия в паровой фазе к подложке; 7 – система фокусировки потока вещества; 8 – система закрепления подложки; 9 – система регулирования температуры нагрева подложки; 10 – система управления; 11 – вакуумная камера; 12 – система создания высокого вакуума; 13 – система подачи подложек; 14 – смотровые окна; 15 – система охлаждения

Данный способ позволяет:

- получить равномерные поверхностные слои (~ 0,001-200 мкм);
- получить полосы покрываемой поверхности практически неограниченной длины;
- использовать практически любой материал подложки;
- использовать широкий выбор материалов для поверхностных слоев (металлы, сплавы, химические соединения);
- получить многослойные покрытия со слоями разной толщины и из разных материалов.



*Основными недостатками* данного метода являются:

- сложность и большая стоимость оборудования;
- сравнительно низкая производительность;
- необходимость специальной подготовки поверхностей.

Кроме этого существуют множество других различных методов обработки поверхности: газотермическое напыление, лазерные методы и т.д.

*Наноориентированные технологии обработки поверхности, основанные на химических процессах:*

- метод химического осаждения из паровой фазы (CVD-метод);
- осаждение с использованием плазмы;
- химическое и электрохимическое окисление и т.д.

*Химическое осаждение из паровой фазы* – метод осаждения пленок на поверхность нагретых деталей из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии. Кроме металлических пленок можно получать также пленки из неметаллов (B, C, Si) и других соединений (оксиды, бориды, карбиды, нитриды, силициды). Осаждение проводят в специальной камере при пониженном давлении посредством использования химических реакций (восстановления, пиролиза). В некоторых случаях используют также реакции взаимодействия основного газообразного реагента с дополнительным. Так, например, галогениды металлов восстанавливаются водородом до металла с образованием соединения галогенов с водородом, а карбонилы при пиролизе разлагаются на металл и CO.

Обрабатываемые детали нагревают до оптимальных температур (500-1500<sup>0</sup>C), обеспечивающих локализацию химической реакции у поверхности деталей. Образование покрытия происходит путем последовательного наслоения осаждающегося материала. Метод обеспечивает получение покрытий толщиной 1-20 мкм (со средней скоростью 0,01-0,1 мкм/мин).

Основным недостатком CVD-метода является необходимость нагрева деталей до высоких температур (это отрицательно влияет на механические свойства и создает сложности в случае необходимости получения наноструктурного состояния самого покрытия).

#### **1.4 Основные направления развития нанотехнологий**

Нанопорошки с большой удельной поверхностью (до 400 м<sup>2</sup>/г) отличаются от крупнокристаллических аналогов практически по всем

показателям: имеют пониженную температуру плавления и теплоту испарения, энергию ионизации; повышенную растворимость и физико-химическую активность, придающие им высокие каталитические, модифицирующие свойства и реакционную способность.

В настоящее время в производстве строительных материалов и изделий, включая технологию минеральных вяжущих, применение нанотехнологий по существу ограничивается использованием нанопорошков и наночастиц. При этом следует подчеркнуть, что включение нанокomпонентов с целью усовершенствования традиционных технологий и свойств материалов на их основе не превращает конечные продукты в наноматериалы и наноизделия. В данном случае можно говорить лишь о модифицировании известных технологий с использованием продуктов нанотехнологий, т.е. о наномодифицированных технологиях строительных материалов (изделий).

При этом нанокomпоненты могут быть использованы не только для увеличения прочности строительных изделий, но и для достижения множества других целей: как катализаторы скорости гидратации и твердения цементов, добавки для тонкого измельчения и механоактивации, суперпластификаторы для контроля подвижности и т.д. Так, например, нанокремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) в бетонах способствует существенному увеличению прочности бетонов и улучшает его удобоукладываемость. В качестве замены твердого микрокремнезема разработана добавка для бетона в виде суспензии наночастиц  $\text{SiO}_2$  (например, нанодобавка «Gaia» компании «SciTechCognoscible»), введение 1-1,5 % этой добавки способствует увеличению прочности бетона в 2 раза. Новые наноматериалы на основе металлов и оксидов кремния и германия демонстрируют суперпластичность, выдерживая растяжение от 100 до 1000 % до разрыва.

Одним из главных достижений современности в области технологий можно считать синтез новых форм углерода – фуллерена ( $\text{C}_{60}$ ) и углеродных нанотрубок. Использование фуллеренов, а также других наночастиц в различных отраслях позволяет многократно увеличить те или иные функциональные свойства материалов и изделий (механических свойств пластиков, прочности режущих инструментов, гибкости керамических материалов и т.п.).

В ближайшие годы можно ожидать появления новых *нанотехнологий* и *нанопроductов*, относящихся к технологии вяжущих и изделий на их основе, в следующих направлениях:

- катализ для синтеза и ускорения гидратации цементов;

- добавки для супертонкого помола и механохимической активации цементов;
- вяжущие с наночастицами (наностержнями, нанотрубками, наноамортизаторами, наносистемами или нанопружинами);
- вяжущие с улучшенными наномоделированными внутренними связями между продуктами гидратации;
- вяжущие, модифицированные наночастицами полимеров, их эмульсиями или полимерными нано пленками;
- биоматериалы (включая имитирующие структуру и свойства раковин моллюсков);
- композиты на основе цемента, армированные новыми волокнами с нанотрубками, а также волокнами с нанооболочками (для улучшения связей, коррозионной стойкости, придания новых свойств материалу, таких как электропроводность и т.п.);
- новое поколение суперпластификаторов для «абсолютного контроля подвижности» и резкого снижения расхода воды;
- материалы на основе цемента с чрезвычайно высокой прочностью, тягучестью и твердостью;
- вяжущие с контролируемой степенью увлажнения и контролируемым процессом образования микротрещин;
- материалы на основе цемента с модифицированной нано- и микроструктурой, демонстрирующие чрезвычайно высокую долговечность;
- экологические вяжущие, модифицированные наночастицами и произведенные при значительном сокращении объема портландцементной компоненты (до 10-15 %);
- вяжущие на основе альтернативных систем (MgO, фосфаты, геополимеры, гипс);
- материалы, способные самовосстанавливаться, и технологии ремонта с применением нанотрубок и химических добавок;
- материалы с контролируемой электропроводностью, свойствами деформации, безусадочные материалы и материалы с низким температурным расширением;
- высокотехнологичные материалы, такие как материалы с сенсорикой и заданными реакциями на температурные воздействия, влажность, напряжение.

Перспективным является направление использования техногенного сырья в качестве типичного нанопродукта (в производстве бетонов, строительных растворов, в составе комплексных добавок).

Одновременно при разработке новых нанотехнологий необходимо решать также множество различных попутных проблем. Одной из них является проблема *агрегирования* высокодисперсных наночастиц. При этом различие между агрегатами и агломератами не является четко определенным (агрегаты более прочны, чем агломераты).

Одним из способов уменьшения степени агломерирования при получении нанопорошков, например, путем конденсации из паровой фазы, является точная регулировка температуры образования наночастиц. В *химических методах* получения нанопорошков оказывается эффективным исключение воды из некоторых стадий синтеза. В некоторых случаях могут использоваться также методы уменьшения контакта между частицами путем их капсулирования. При получении композитных материалов из нанопорошков возможны также другие физико-химические воздействия: ультразвуковое диспергирование агломератов наночастиц в среде ПАВ при приготовлении сырьевой смеси с наномодификаторами, повышение температуры при спекании и т.д.

## Глава 2. ТЕХНОЛОГИЯ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОПОЛНЕННЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*Минеральные вяжущие классифицируются по виду и химическому составу следующим образом:*

- *гипсовые вяжущие* (на основе гипса);
- *известковые вяжущие* (на основе известняка);
- *магнезиальные вяжущие* (на основе магнезита и доломита);
- *гидравлические вяжущие* (на основе известняка и глины);
- *сухие строительные смеси* (гипсо-известковые, известково-цементные, гипсо-известково-цементные).

Следует отметить, что производство практически всех видов минеральных вяжущих базируются на одних и тех же видах сырья (меняется лишь их количественное соотношение). Сырьем для производства гипсовых вяжущих является – *гипс*, известковых – *известняк*, портландцемента – *известняк, глина и гипс*.

### 2.1 Технология и модификация нанополненных гипсовых вяжущих

*Основным потребителем природного гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) является гипсовая промышленность, кроме того он является сырьем и для многих других отраслей:*

- цементная промышленность (производство портландцемента);
- химическая промышленность (получение удобрений и др.);
- бумажная промышленность (наполнитель для бумаги);
- сельское хозяйство (гипсование солонцовых почв).

*Основные области использования гипсовых вяжущих: строительство (строительные и отделочные материалы), медицина (изделия медицинского назначения), архитектура (лепные украшения).*

*Гипсовые вяжущие – тонкоизмельченные продукты термообработки гипсового камня ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), способные после затворения водой схватываться, твердеть и превращаться в камень на воздухе. Гипсовые изделия, полученные на основе простых и модифицированных гипсовых вяжущих, применяются в качестве конструкционных, теплоизоляционных и отделочных материалов при строительстве жилых и гражданских зданий (рис. 2.1).*

Гипсовые вяжущие по сравнению с другими (известь, портландцемент) являются наиболее дешевыми. Основной их недостаток – относительно низкая прочность строительных изделий.



Рис. 2.1. Гипсовые вяжущие и изделия на их основе

Классификация гипсовых вяжущих осуществляется по 3 показателям: сроки схватывания, тонкость помола и условия обжига (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Классификация гипсовых вяжущих

Сроки схватывания		Тонкость помола (остаток на сите №02, %)	
А – быстротвердеющие	2-15 мин	I – грубый	н.б. 23
Б – нормальнотвердеющие	6-30 мин	II – средний	н.б. 14
В – медленнотвердеющие	20-не нормируется	III – тонкий	н.б. 2

По условиям обжига различают *низкообжиговые* гипсовые вяжущие –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $T=130-150^\circ\text{C}$ ) и *высокообжиговые* –  $\text{CaSO}_4$  ( $T=600-1000^\circ\text{C}$ ). *Низкообжиговые гипсовые вяжущие* (строительный гипс или алебастр марки Г-2 ÷ Г-25) при затворении водой схватываются быстро, а *высокообжиговые* – значительно медленнее.

В зависимости от среды обезвоживания различают:

- 1)  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (получают в воздушной среде);
- 2)  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (получают в водной среде).

При этом  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O отличается от  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O повышенной прочностью и меньшей водопотребностью, однако технологическая схема его получения является более сложной.

*Марка гипсовых вяжущих* – это величина прочности при сжатии образцов-балочек (40x40x160 мм) через 2 ч после затвердения водой – Г = 2; 3; 4; 5; 6; 7; 10; 13; 16; 19; 22; 25 (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Марки гипсовых вяжущих

Прочность, МПа	Марка гипсового вяжущего						
	Г-2	Г-4	Г-6	Г-10	Г-16	Г-22	Г-25
При сжатии, н.м.	2	4	6	10	16	22	25
При изгибе, н.м.	1,2	2	3	4,5	6	7	8

*Обозначение гипсового вяжущего* прочностью 5,2 МПа, сроками схватывания 5-9 мин и остатком на сите №02 – 9%: Г-5А II.

*Сырьем* для производства гипсовых вяжущих является преимущественно гипс, а безводный гипс – CaSO<sub>4</sub> (ангидрит), содержащий лишь небольшое количество кристаллогидратной воды, используется в основном для производства портландцемента (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Сырье для производства гипсовых вяжущих

Минерал	Гипс	Ангидрит
Внешний вид		
Формула	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>
Сингония	моноклинная	ромбическая
Цвет	белый, серый, красноватый голубоватый и т.д.	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,2-2,4	2,8-3
Твердость	1,5-2,0	3-3,5

*Гипс* – (условно: CaO – 32,56 %; SO<sub>3</sub> – 46,51 %; H<sub>2</sub>O – 20,93 %) – типичный осадочный минерал, встречается в пластах осадочных пород в форме чешуйчатых, волокнистых или мелкозернистых масс.

*Ангидрит* – частично обезвоженный гипс, образуются в осадочных толщах и является поделочным камнем, по твердости занимающий промежуточное положение между яшмой и кальцитом (обычно белого цвета и часто используется вместо мрамора).



Классификация сырья осуществляется по происхождению (природное, техногенное, синтетическое), химическому и минералогическому составу, а также по некоторым другим показателям.

*Гипсовые техногенные отходы*, используемые для производства гипсовых изделий – *фосфогипс* и *борогипс*. *Фосфогипс* – отход производства экстракционной фосфорной кислоты – является наиболее крупнотоннажным (около 4 т на 1т  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с размерами частиц 1-150 мкм – 80-98 %, примеси  $\text{P}_2\text{O}_5$  и F – 0,5-1,2 % (при  $\text{P}_2\text{O}_5 > 2$  % после тепловой обработки фосфогипс практически не твердеет. *Борогипс* представляет собой шлам производства  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :  $\text{CaSO}_4$  – 70 %;  $\text{H}_2\text{O}$  – 40-50%,  $\text{SiO}_2$  – 20-25 %;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 0,5-1,5 %.

*Месторождения гипса* в России находятся повсеместно: в Пермском и Краснодарском краях, на Кавказе, Поволжском регионе, а также во многих других областях (рис. 2.2).

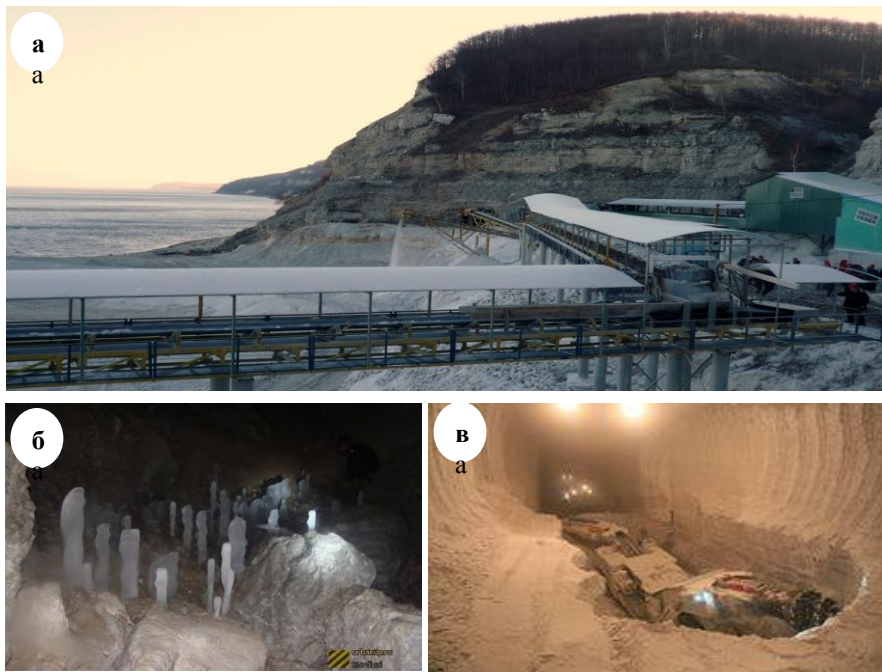


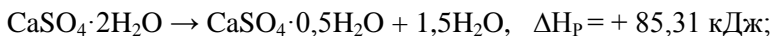
Рис. 2.2. Гипсовый рудник (Камско-Устье, Татарстан): а – общий вид; б – штольня, в – добыча руды

Мировое производство гипсовых вяжущих составляет около 150 млн т (Китай ~ 50 млн т, Иран ~ 15 млн т, США ~ 9 млн т).



### 2.1.1 Физикохимия процессов получения гипсовых вяжущих

Получение гипсовых вяжущих основано на реакциях:



Однако в зависимости от температуры конечные продукты обжига гипсового камня имеют различные технические наименования:

105-135 <sup>0</sup> С	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ Гипс «полуобожженный гипс»
170-200 <sup>0</sup> С	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$ «полуобожженный гипс» «обезвоженный полугидрат»
220-300 <sup>0</sup> С	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4$ «обезвоженный полугидрат» «растворимый ангидрит»
> 400 <sup>0</sup> С	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4$ «растворимый ангидрит» «нерастворимый ангидрит» (несхватывающийся)
900-1000 <sup>0</sup> С	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO}$ (частично) «несхватывающийся» «схватывающийся»

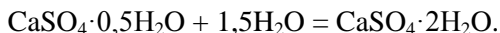
При получении строительного гипса  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  удаляемая вода выходит в виде пара, что приводит к диспергированию зерен и образованию шероховатой поверхности. Размеры кристаллов при этом уменьшаются с уменьшением давления водяного пара и с увеличением температуры.

Строительный гипс модификации  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  получают в среде насыщенного пара, например, при кипячении в растворах солей (при температуре выше температуры дегидратации). Вода удаляется из гипса в жидком состоянии и не вызывает разрыхления или разрушения зерен (тем самым обеспечивается плотная упаковка и гладкий рельеф поверхности кристаллов).

Указанные модификации отличаются по растворимости, скорости гидратации, водопотребности и т.д. Так, например, для получения подвижного гипсового теста в случае  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  необходимо 50-70 %  $\text{H}_2\text{O}$ , а для  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  достаточно 30-45 %  $\text{H}_2\text{O}$  (вследствие этого прочность изделий значительно больше). «Растворимому ангидриту» ( $T_{\text{обж}} = 220\text{-}300^{\circ}\text{C}$ ) для затворения требуется на 25-30 % больше воды (по сравнению с  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), следовательно, получаемые при этом материалы характеризуются меньшей прочностью.

*Параметры обжига* зависят от вида получаемого гипса ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  или  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), при этом продолжительность процесса определяется температурой варки и размером частиц исходного сырья. Так, например, при получении  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  исходный гипс предварительно измельчают до 0,2-0,3 мм, а процесс варки проводят при 120-150<sup>0</sup>С в течение 1-2,5 ч.

*Твердение гипсовых вяжущих* происходит по обратной реакции:



*Основные стадии механизма твердения  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ :*

- растворение кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;
- пересыщение раствора по отношению к  $\text{CaSO}_4$ ;
- выпадение кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- уменьшение концентрации  $\text{CaSO}_4$  в растворе;
- последующее растворение  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и выпадение кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### **2.1.2 Технологические схемы производства гипсовых вяжущих**

*Технологические схемы производства* гипсовых вяжущих достаточно многочисленны, но практически во всех схемах имеют место следующие основные стадии:

- *дробление гипсового камня;*
- *тонкое измельчение;*
- *обжиг измельченного гипсового порошка;*
- *выдержка («томление») в бункере дозревания;*
- *вторичный помол (лишь при необходимости).*

Различают 8 основных схем получения гипсовых вяжущих (*Д – дробление, П – помол, С – сушка, В – варка, О – обжиг*):

1.  $\text{Д} \rightarrow \text{П} \rightarrow \text{В}$  (для сухого сырья, варка в котлах);
2.  $\text{Д} \rightarrow \text{С} \rightarrow \text{П} \rightarrow \text{В}$  (для влажного сырья, варка в котлах);
3.  $\text{Д} \rightarrow (\text{С} + \text{П}) \rightarrow \text{В}$  (совместная варка в котлах);
4.  $\text{Д} \rightarrow \text{П} \rightarrow \text{В} \rightarrow \text{П}$  (вторичный помол  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ );
5.  $\text{Д} \rightarrow (\text{С} + \text{П}) \rightarrow \text{В} \rightarrow \text{П}$  (вторичный помол  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ );
6.  $\text{Д} \rightarrow \text{О} \rightarrow \text{П}$  (обжиг в сушильных барабанах);
7.  $\text{Д} \rightarrow (\text{П} + \text{О})$  (совмещенный помол и обжиг);
8.  $\text{Д} \rightarrow \text{Запаривание} \rightarrow \text{П}$  (для получения  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ).

Получение строительного гипса по схеме  $\text{Д} \rightarrow \text{П} \rightarrow \text{В}$  представлено на рис. 2.3.

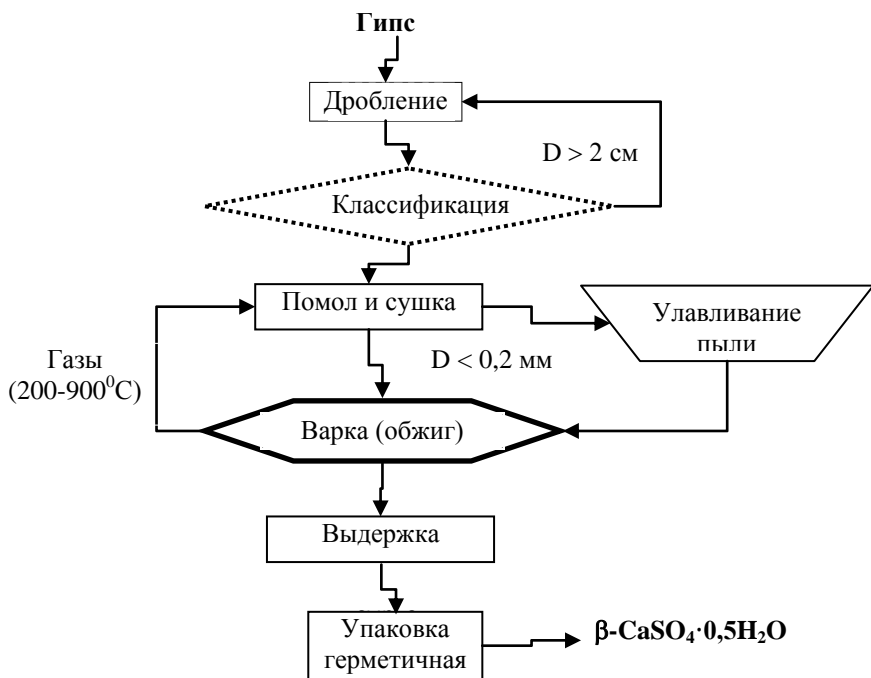


Рис. 2.3. Производство  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в котлах по схеме Д → П → В

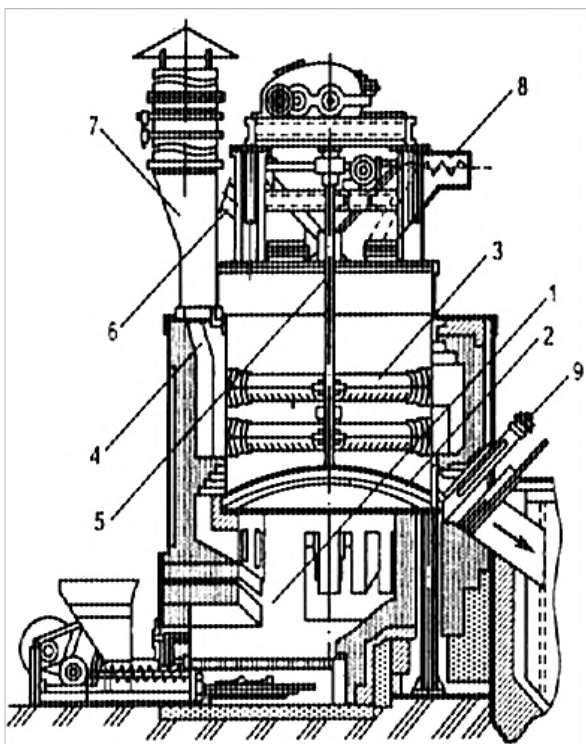
В зависимости от способа получения вяжущих применяют 3 основных вида оборудования: варочные котлы (около 60 % гипсовых вяжущих); барабаны сушильные (35 % гипсовых вяжущих) и мельницы. Общая схема варочного котла представлена на рис. 2.4.

*Гипсоварочный котел* представляет собой цилиндр с вогнутым цилиндрическим днищем, изготовленный из жаропрочной стали, снаружи футерован кирпичом. Внутри котла имеются 4 жаровые трубы. Топливо сгорает в топке (1), продукты сгорания омывают днище котла (2), затем обогревают его боковые стенки. Далее продукты сгорания попадают в жаровые трубы (3), нагревают их, а затем удаляются через дымовую трубу (7) или подаются в шахтную мельницу. Загрузка порошка  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  осуществляется через отверстие в крышке (8). Материал перемешивается вертикальным валом с мешалками (5).

Производительность котлов определяется их объемом и равна ~ 7-11 т/ч при объеме котлов 15-25 м<sup>3</sup> (расход топлива составляет около 30 кг/т).

Рис. 2.4. Схема  
гипсоварочного котла:

- 1 – топка;
- 2 – днище;
- 3 – жаровая труба;
- 4 – корпус котла;
- 5 – мешалка;
- 6 – патрубок для  
удаления пыли;
- 7 – дымовая труба;
- 8 – загрузочный шнек;
- 9 – шибер;
- 10 – люк для разгрузки



Основными недостатками периодических котлов являются относительно низкая производительность, быстрая изнашиваемость днища и обечаяск, сложность улавливания пыли.

Непрерывные котлы отличаются наличием трубы для выпуска готового продукта, находящейся в нижней части аппарата.

Технологические схемы гипсовых вяжущих с применением варочного котла и вращающейся печи представлены на рис. 2.5 и 2.6.

Получение строительного гипса возможно также в мельницах по схеме  $D \rightarrow (П+О)$ . Осуществление такой схемы возможно благодаря относительно высокой температуре топочных газов ( $700-800^{\circ}\text{C}$ ) по сравнению с температурой дегидратации ( $130-170^{\circ}\text{C}$ ).

Получение  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  по схеме  $D \rightarrow \text{Запаривание} \rightarrow П$  осуществляется в автоклавах (рис. 2.7). При этом в герметичных аппаратах вода удаляется в среде насыщенного пара, в капельно-жидком состоянии (а не в виде пара).

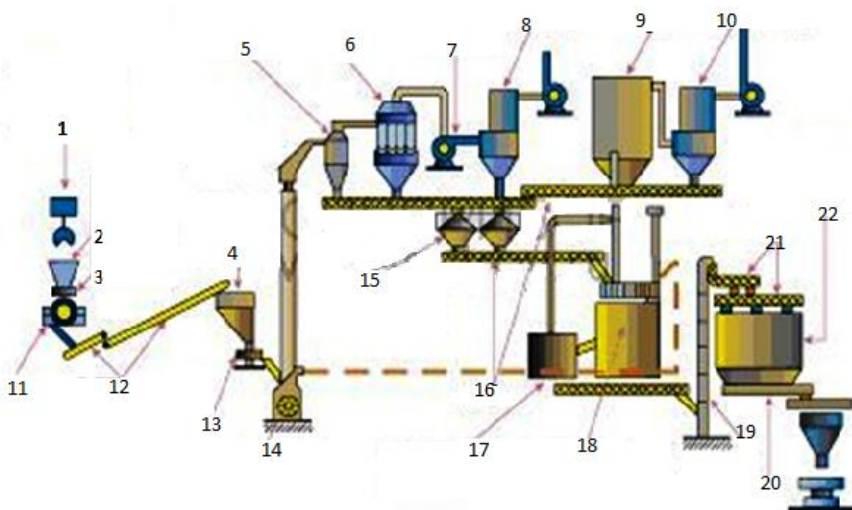


Рис. 2.5. Производство строительного гипса в варочных котлах:

1 – кран; 2 – бункер гипсового камня; 3 – лотковый питатель; 4 – бункер гипсового щебня; 5 – циклон; 6 – батарея циклонов; 7 – вентилятор; 8 и 10 – рукавные фильтры; 9 – пылеосадительная камера; 11 – щековая дробилка; 12 и 20 – транспортеры; 13 – питатель; 14 – шахтная мельница; 15 – бункер сырого молотого гипса; 16 и 21 – шнеки; 17 – камера опыления; 18 – котел гипсоварочный; 19 – элеватор; 22 – бункер готового гипса

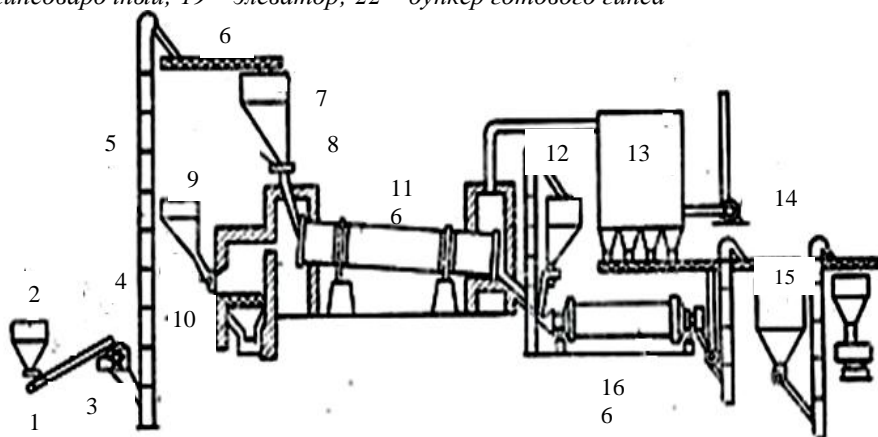


Рис. 2.6. Производство строительного гипса во вращающейся печи:

1 и 8 – питатели; 2 – бункер гипсового камня; 3 – транспортер; 4 – дробилка; 5 – элеватор; 6 – шнек; 7 – бункер щебня; 9 – бункер угля; 10 – топка; 11 – печь вращающаяся; 12 – бункер обожженного гипсового щебня; 13 – пылеосадитель; 14 – вентилятор; 15 – бункер строительного гипса; 16 – мельница

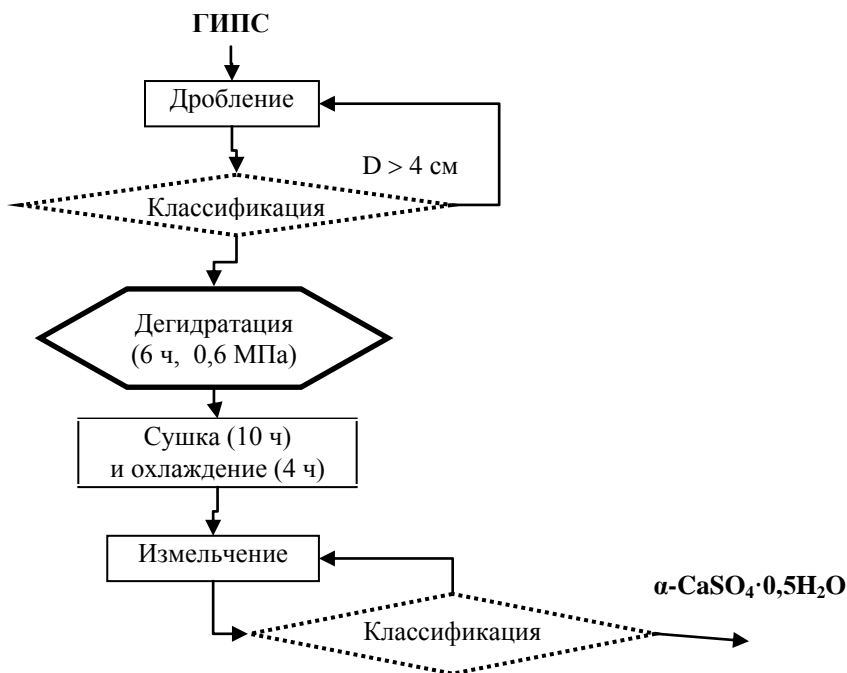


Рис. 2.7. Производство  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в автоклавах

Получение  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  по указанной схеме возможно также в емкостях открытого типа (без давления) в растворах различных солей ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и т.д.).

### 2.1.3 Теоретические основы модифицирования гипсовых вяжущих

Целью модифицирования всех видов минеральных вяжущих является увеличение основного показателя качества изделий – прочности. Желательно также, чтобы при этом улучшались и другие важные физико-химические свойства изделий (табл. 2.4).

Одно из главных направлений решения проблемы повышения прочности (а также других важных физико-технических свойств) минеральных вяжущих веществ – создание кристаллогидратных новообразований повышенной плотности и прочности за счет использования различных наномодификаторов.

На первом этапе необходима разработка физико-химических основ получения вяжущих и изделий на их основе путем наномодифи-

Таблица 2.4 – Основные достоинства и недостатки минеральных вяжущих и изделий на их основе

Вяжущее	Достоинства	Недостатки
<i>Гипсовое</i>	– простота получения; – малый расход тепла; – легкость изделий; – малая тепло- и звуко-проводность; – декоративность	– низкая прочность; – неустойчивость к влаге; – ползучесть конструкций при увлажнении; – недолговечность
<i>Известковое</i>	– простота технологии; – достаточно высокая прочность изделий	– сложность технологии получения изделий; – высокие энергозатраты; – необходимость сырья высокого качества
<i>Гидравлическое (портланд-цемент)</i>	– высокая прочность; – устойчивость к влаге; – долговечность	– высокие энергозатраты; – высокая плотность; – высокая тепло- и звуко-проводность; – низкая комфортность

цирования их структуры. Далее следует разрабатывать технологию производства эффективных вяжущих материалов и изделий с использованием ультра- и нанодисперсных модификаторов.

В настоящее время особенности структурообразования материалов на основе наномодифицированных вяжущих и возможности управления структурой конечных изделий при модифицировании вяжущих ультра- и нанодисперсными порошками изучены недостаточно.

Основными задачами в технологии наномодифицированных вяжущих и изделий на их основе являются:

- установление влияния основных свойств ультра- и нанодисперсных модификаторов (природы и метода диспергации; способа введения, концентрации и т.д.) на структурную модификацию и свойства вяжущих и изделий на их основе;

- обеспечение повышения дисперсности кристаллогидратных новообразований с целью уплотнения структуры и увеличения площади межкристаллитных контактов, обеспечивающих упрочнение вяжущей матрицы в композиционном материале;

- создание условий формирования мелкокристаллической структуры повышенной плотности по высокоразвитой поверхности ультра- и нанодисперсных добавок.

Решение указанных задач позволит значительно повысить прочность изделий, а также улучшить другие важные физико-химические свойства (для гипсовых изделий, например, повысить водостойкость за счет ограничения межкристаллитной пористости и увеличения плотности затвердевшей гипсовой матрицы).

*Основная концепция наномодифицирования вяжущих* заключается в следующем:

- ультра- и нанодисперсные добавки, вводимые в вяжущее, в процессе затворения должны обеспечивать *структурную* модификацию кристаллогидратных новообразований в твердеющем камне;

- нанодисперсные порошки при их введении в вяжущее изменяют *размер и морфологию* кристаллических новообразований (способствуют формированию упорядоченной, более плотной и однородной мелкокристаллической структуры композиционного материала).

Следовательно, при введении нанопорошков снижается дефектность структуры и пористости, увеличивается площадь контактов кристаллогидратов, что обеспечивает повышение физико-химических показателей композиционных материалов.

#### **2.1.4 Технология наномодифицированных гипсовых вяжущих**

*Модифицирование* вяжущих осуществляется ведением в них наноразмерных ультрадисперсных и нанопорошков (рис. 2.8).

Технология наномодифицированных гипсовых вяжущих отличается от технологии гипсовых вяжущих лишь наличием дополнительных стадий подготовки *ультрадисперсных* и нанопорошков и включает в себя:

- *подготовку исходных материалов;*
- *приготовление суспензии наноматериалов;*
- *введение суспензии в сырьевую смесь;*
- *обжиг сырьевой смеси.*

При этом в качестве *ультрадисперсных порошков*, например, можно использовать минеральные добавки различной природы [алюмохромовый катализатор (АХК), глиноземистую смесь, ставролит –  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{SiO}_5$  и т.д.], а *нанопорошков* – углеродные нанотрубки. *Ультрадисперсные порошки* состоят на 50-70 % из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : АХК – отход предприятий нефтехимического синтеза ( $d = 3\text{-}5$  мкм), глиноземистая смесь – отход металлургических предприятий ( $d = 2\text{-}3$  мкм), ставролит – плотная метаморфическая горная порода ( $\rho = 3,7\text{-}4$  г/см<sup>3</sup>).



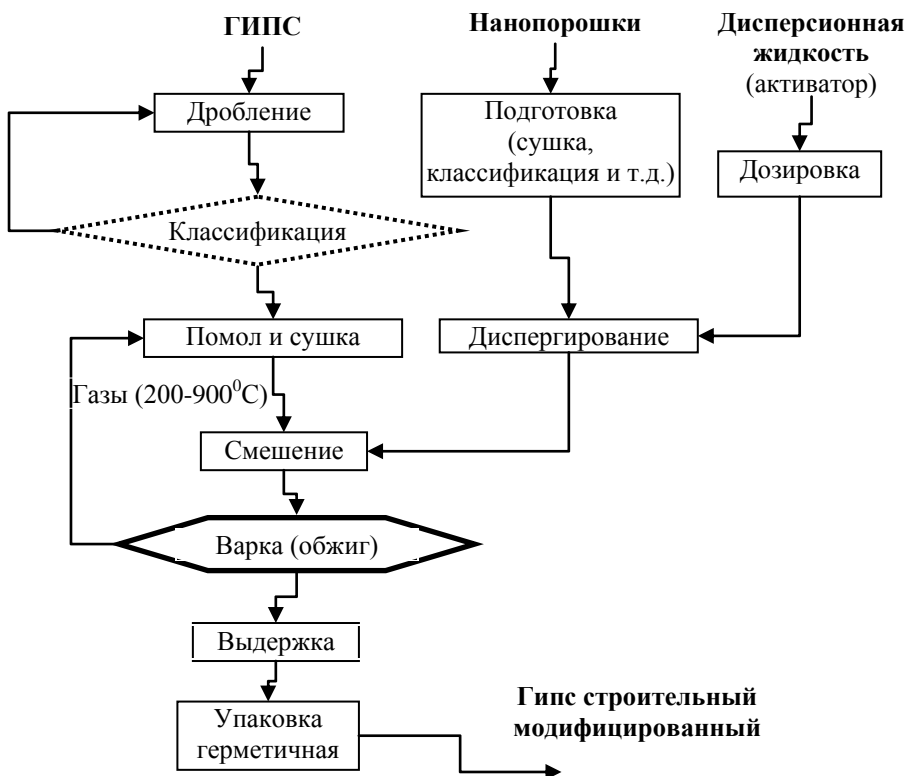


Рис. 2.8. Принципиальная схема получения наномодифицированных гипсовых вяжущих

*Нанодисперсная добавка* – многослойные углеродные нанотрубки различных производителей, например, наноматериалы серии «Таунит» (г. Тамбов), Graphistrength ТМ фирмы Arkema (многослойные нанотрубки:  $n = 10-15$ ;  $d = 10-15$  нм,  $l = 1-15$  мкм;  $\rho = 50-150$  кг/м<sup>3</sup>;  $S_{уд} \sim 400-450$  м<sup>2</sup>/г) и некоторые другие (рис. 2.9).

В качестве активатора также могут быть использованы различные вещества (гидросульфит и гидросульфат натрия и т.д.).

*Приготовление суспензии нанопорошков* является одной из самых сложных стадий. Это связано с тем, что высокодисперсные нанопорошки с высокой удельной поверхностью и повышенной активностью сворачиваются в клубки (или гранулы), что препятствуют их распределению в водных растворах.

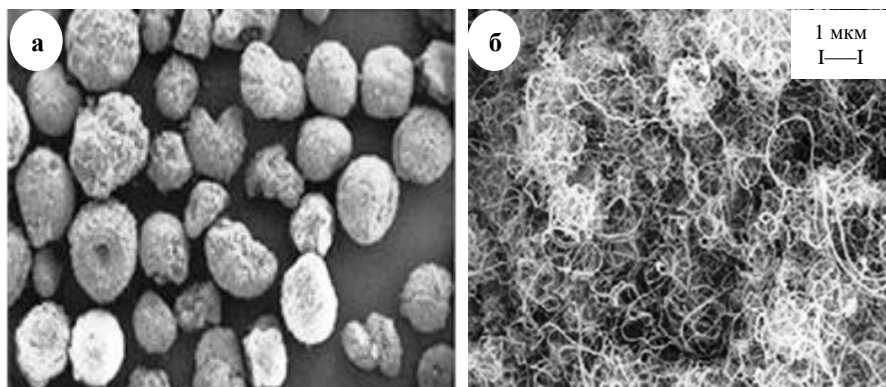


Рис. 2.9. Многослойные углеродные нанотрубки Graphistrength ТМ: а – общий вид гранул с нанотрубками ( $d \sim 400$  мкм); б – углеродные нанотрубки при 20000-кратном увеличении

При этом необходимо решать множество задач, основными из которых являются:

- выбор подходящей эффективной диспергирующей жидкости и стабилизаторов;
- выбор способа диспергации;
- стабилизация однородности полученной суспензии;
- выбор эффективного способа введения суспензии.

Обычно углеродные нанотрубки при введении в ангидритовые композиции подвергаются диспергации в воде с использованием внешних воздействий. В качестве внешних воздействий используют ультразвуковую или гидродинамическую кавитацию (эффективность ее больше примерно в 2 раза). Гидродинамическая кавитация позволяет получить суспензию с эффективным диаметром твердой дисперсной фазы (например, при диаметре дисперсных частиц около 70 нм эффективный диаметр твердой дисперсной фазы составляет  $\sim 170$  нм).

При диспергации используются также различные вспомогательные вещества, стабилизирующие дисперсию углеродных нанотрубок в водной среде (например, карбоксилметилцеллюлоза в сочетании с суперпластификаторами).

Из-за разности плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы в суспензиях с течением времени неизбежны процессы седиментации. При этом частицы твердой фазы агрегируют и оседают, но суспензию можно повторно редиспергировать в диспергаторе.

*Основные особенности* наномодификации композиционных материалов на основе ангидрита:

- для стабилизации частиц наноструктур необходима диспергация наноструктур в объеме жидкой фазы в присутствии ПАВ (гидродинамической кавитацией, высокоскоростной механической мешалкой роторного типа и т.д.);
- диспергированные углеродные наноструктуры следует использовать в свежеприготовленном виде.

### 2.1.5 Свойства и структура наномодифицированных гипсовых материалов

*Физико-химические свойства* изделий, полученных затворением наномодифицированных вяжущих, определяют стандартными методами.

*Прочность*, являющаяся основным показателем качества наномодифицированных гипсовых изделий, монотонно возрастает лишь в присутствии небольших количеств добавок. Так, например, при использовании вышеуказанных ультрадисперсных порошков АХК и глиноземистой смеси оптимальное количество их составляет 1-5 % (рис. 2.10). При этом структурирование ангидритовой матрицы происходит по поверхности частиц ультрадисперсных порошков и достигается переход матрицы из объемного состояния в пленочное (отличающееся упорядоченностью структуры, повышенной плотностью и прочностью). При дальнейшем увеличении содержания ультрапорошков прочность снижается, что связано с дефицитом вяжущего для обеспечения покрытия всей поверхности вводимых добавок.

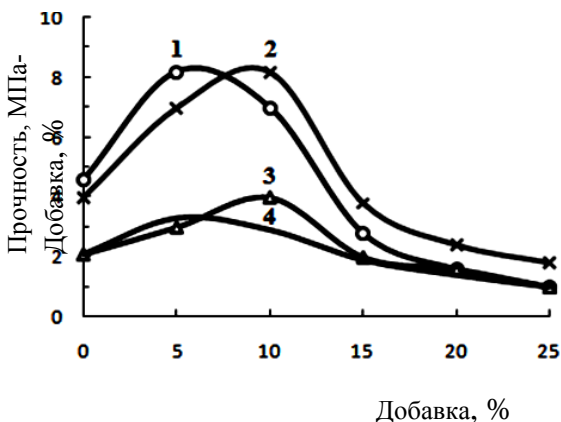


Рис. 2.10. Прочность изделий на основе ангидритового вяжущего:

- 1 —  $\sigma_{СЖ}$  (глиноземистая смесь, 28 сут,;);
- 2 —  $\sigma_{СЖ}$  (АХК, 14 сут);
- 3 —  $\sigma_{ИЗГ}$  (АХК, 14 сут);
- 4 —  $\sigma_{ИЗГ}$  (глиноземистая смесь, 28 сут)

*Водостойкость* гипсовых изделий, полученных на основе наномодифицированных гипсовых вяжущих, значительно выше (примерно на 20-60 % в зависимости от вида добавки), следовательно, при этом эквивалентно снижается величина *водопоглощения*.

*Структура наномодифицированных гипсовых материалов* может весьма существенно отличаться от структуры не модифицированных материалов. Для изучения структур новообразований в продуктах затворения наномодифицированных вяжущих используются различные физико-химические методы исследований, основными из которых являются *электронная микроскопия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы (РСА, РФА), дифференциально-термический анализ (ДТА), инфракрасная спектроскопия (ИКС)* и некоторые другие.

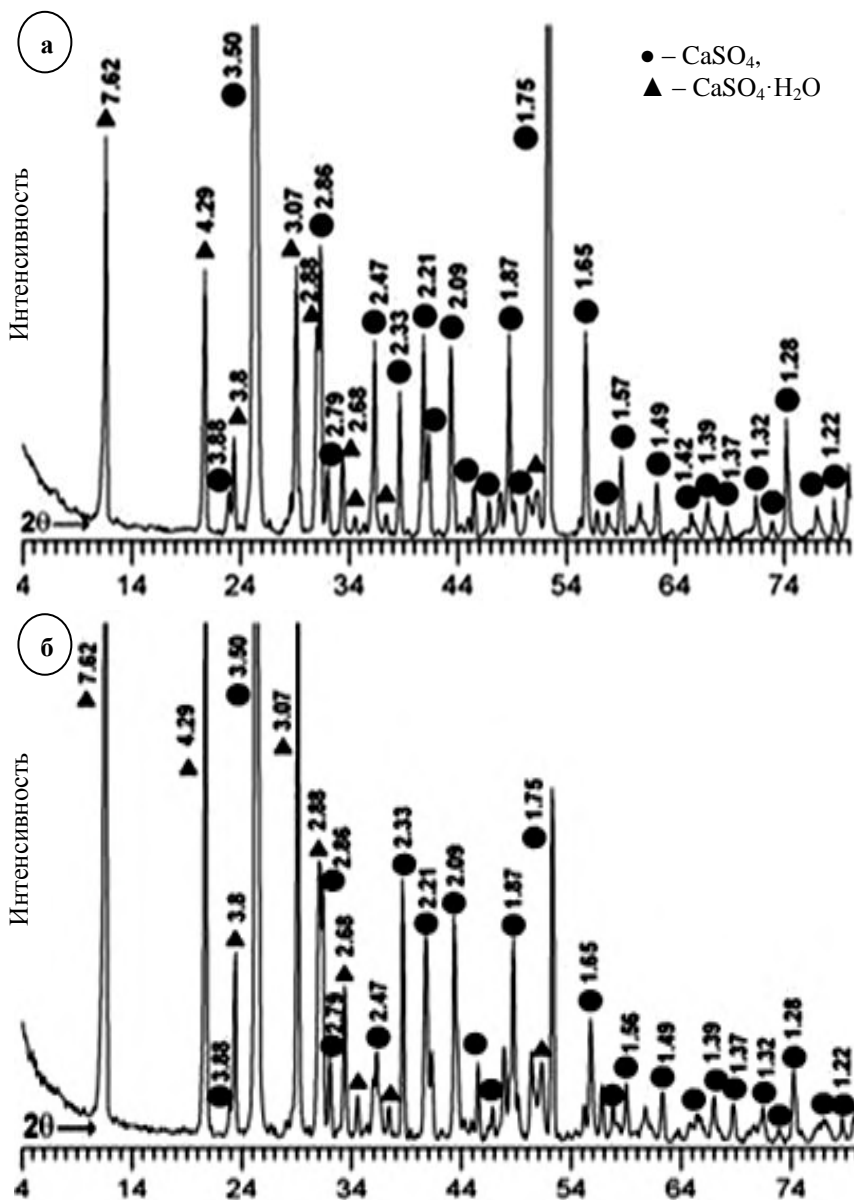
*Влияние ультрадисперсных модификаторов* на состав и структуру наномодифицированных гипсовых вяжущих показано на рис. 2.11-2.13.

*Данные РФА* (рис. 2.11) при этом показывают, что в ангидритовых композициях без добавки и с введением ультрадисперсных добавок алюмохромового катализатора (АХК) имеются как  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , так и  $\text{CaSO}_4$ , что связано с неполной гидратацией ангидрита, которая продолжается во времени. В присутствии АХК значительно снижается интенсивность дифракционных отражений, соответствующих  $\text{CaSO}_4$ , и увеличивается интенсивность линий  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что позволяет говорить об ускорении гидратации.

Аналогичные изменения происходят также при введении других ультрадисперсных добавок (глиноземистой смеси и ставролита).

*Кривые ДТА* этих же образцов (рис. 2.12) существенно отличаются друг от друга. Дериватограмма ангидритовой матрицы без добавок имеет 3 эффекта: эндоэффект при  $140^\circ\text{C}$  (удаление  $\text{H}_2\text{O}$ ), экзоэффект при  $350^\circ\text{C}$  (перестройка кристаллической решетки с образованием нерастворимого  $\text{CaSO}_4$ ), эндоэффект при  $700^\circ\text{C}$  (начало диссоциации  $\text{CaSO}_4$ ). При введении модификатора АХК вместо четкого эндоэффекта при  $140^\circ\text{C}$  появляется расширенный двойной эндотермический эффект в интервале  $140\text{--}150^\circ\text{C}$ :  $140^\circ\text{C}$  – удаление 1,5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $150^\circ\text{C}$  – удаление оставшейся влаги. Общая потеря массы в контроле составляет 8,2 %, при добавлении АХК увеличивается до 11,4 %.

*ИК-спектр* исходной ангидритовой матрицы (рис. 2.13) имеет полосы поглощения  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов ( $595$ ;  $671$ ;  $1139\text{ см}^{-1}$ ), примесей  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $728$ ;  $879$ ;  $1436\text{ см}^{-1}$ ) и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания;  $3200$ ;  $3800\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания  $\text{OH}^-$ -групп).



Угол рассеивания  $2\Theta$ , градус

Рис. 2.11. Дифрактограмма ангидритовой матрицы: а – без добавок; б – в присутствии АХК

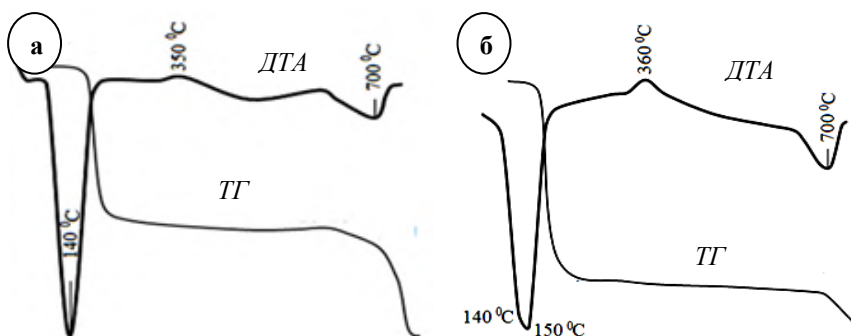


Рис. 2.12. Дериватограмма ангидритовой матрицы:  
 а – без добавок; б – в присутствии АХК

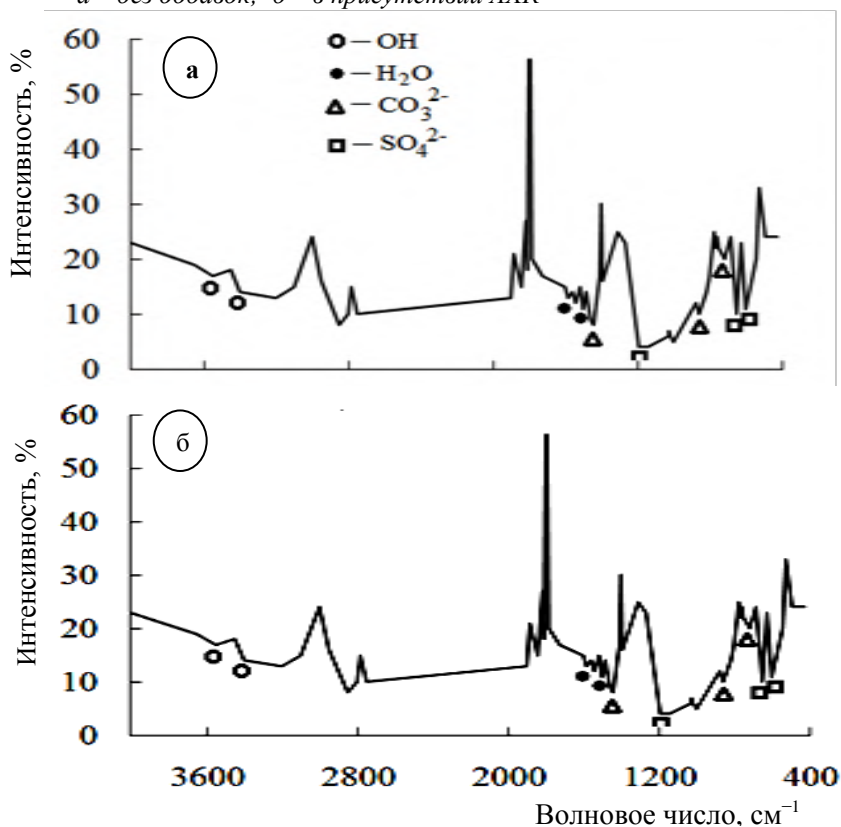


Рис. 2.13. ИК-спектр ангидритовой матрицы: а – без добавок;  
 б – в присутствии АХК

При добавлении АХК на ИК-спектре происходит смещение полос в ту или иную сторону, а также увеличивается их относительная интенсивность (аналогичная картина наблюдается при добавлении глиноземистой смеси и ставролита). Сдвиг частот  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов при добавлении АХК (597; 669 и 1139  $\text{см}^{-1}$ ) объясняется изменением длины связей с участием  $\text{OH}^-$ -групп, т.к. добавка принимает непосредственное участие в формировании кристаллогидратных структур. Учитывая, что при добавке АХК увеличивается содержание кристаллизационной  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов (увеличивается интенсивность их колебаний), можно сделать вывод о возрастании общего содержания  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Электронно-микроскопические снимки микроструктуры исходной ангидритовой матрицы и матрицы, модифицированной ультрадисперсными добавками, показывают, что в отсутствие добавок образуется неупорядоченная структура из *крупноразмерных* кристаллов гипса с контактами срастания в отдельных точках (рис. 2.14, а).

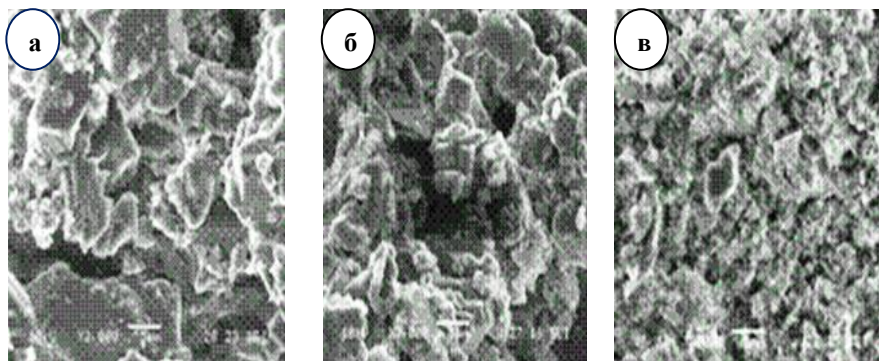


Рис. 2.14. Микроструктура ангидритовой матрицы (увеличение 3000): а – без добавок; б – в присутствии ультрадисперсного АХК, в – в присутствии ультрадисперсной глиноземистой смеси

Формирование крупных кристаллов приводит к повышению *пористости* структуры образца, это способствует к дополнительному снижению количества контактов между новообразованиями и, следовательно, низкой прочности изделий. При добавлении ультрадисперсных порошков АХК и глиноземистой смеси (рис. 2.14, б, в) образуется мелкокристаллическая структура ангидритовой матрицы, состоящая из высокодисперсных аморфных новообразований с размером  $\sim 100$  нм. Плотность упаковки кристаллов возрастает, что обеспечивает увели-



чение площади контактов между кристаллическими структурами и, следовательно, увеличивается прочность матрицы (в 1,5-2 раза).

*Влияние нанодисперсных модификаторов* (многослойные углеродные нанотрубки) на состав и структура наномодифицированных гипсовых вяжущих показаны на рис. 2.15, 2.16. При этом углеродные нанотрубки предварительно диспергируют (обычно в среде ПАВ) с помощью различных диспергаторов – например, в ультразвуковом диспергаторе (рис. 2.15).

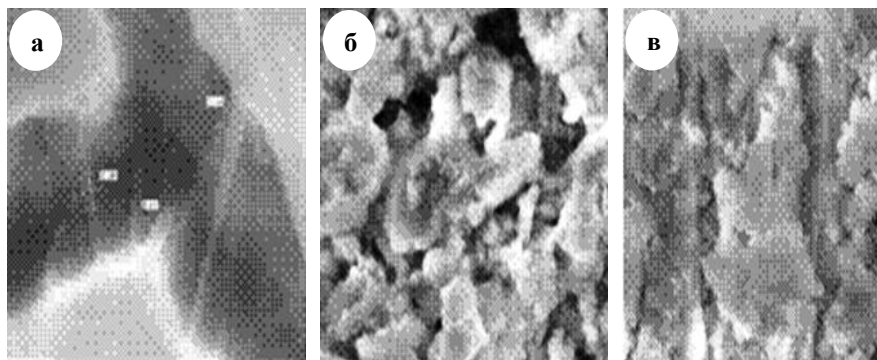


Рис. 2.15. Микроструктура ангидритовой композиции, модифицированной углеродными нанотрубками: а – углеродные нанотрубки (Graphistrength TM) на подложке в разрывах пленки ПАВ после его высыхания и усадки; б – без добавок; в – в присутствии углеродных нанотрубок

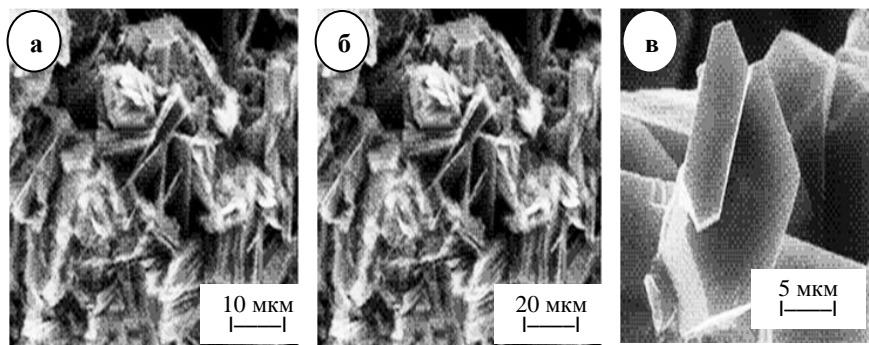


Рис. 2.16. Микроструктура ангидритовой композиции, модифицированной нанотрубками «Таунит»: а – без добавок; б – в присутствии нанотрубок; в – уплотнение межкристаллитных связей



Как видно из рис. 2.15, а, углеродные нанотрубки расположены в трещинах, образовавшихся в пленке ПАВ после ее высыхания и усадки на поверхности подложки. Микроструктура образцов ангидритовой композиции без модифицирующей добавки (рис. 2.15, б) является рыхлой и имеет значительное количество пор, а введение диспергированных углеродных наноструктур приводит к образованию мелкокристаллической структуры повышенной плотности (рис. 2.15, в).

Нанодисперсные добавки играют роль «центров кристаллизации», по поверхности которых происходит структурирование более прочной ангидритовой матрицы. Кроме того, нанотрубки способствуют армированию гипсового камня, что приводит к дополнительному усилению ангидритовой матрицы.

*Электронно-микроскопические снимки* микроструктуры исходной ангидритовой композиции и композиции, модифицированной нанотрубками «Таунит» (рис. 2.16, а, б), показывают, что в присутствии этих нанотрубок меняется морфология кристаллов – из *пластинчатой* в *ромбовидную* с более плотной упаковкой (при этом дефектность кристаллов уменьшается). Упрочнение связей между кристаллами приводит к уплотнению структуры (рис. 2.16, в), и, как следствие, прочность материала при этом возрастает.

*Квантово-химическое моделирование* исследуемой системы *гипс–графен–вода* подтвердило возможность взаимодействия  $\text{CaSO}_4$  с нанougлеродом (рис. 2.17). Возможность взаимодействия молекул при этом оценивали по изменению *длины связей* в молекулах в результате оптимизации геометрии. Расчеты показали, что в данной системе формируется структура, обеспечивающая повышение плотности кристаллогидратных новообразований. Установлено, что при этом молекулы  $\text{CaSO}_4$  приводят к сворачиванию графеновой плоскости (рис. 2.18). Благодаря тому, что молекулы  $\text{CaSO}_4$  обволакивают искривленные графеновые плоскости, вокруг этих графеновых плоскостей создаются вогнутые кристаллы новообразований.

ИК-спектры модифицированной композиции подтверждают увеличение длины связи между атомами  $\text{O}-\text{Ca}$  (смещение линий поглощения с  $670,4 \text{ см}^{-1}$  до  $669,3 \text{ см}^{-1}$  и с  $600,8 \text{ см}^{-1}$  до  $603,9 \text{ см}^{-1}$ ).

Основные *особенности модифицирования* гипсовых вяжущих нанодисперсными порошками следующие:

- структура материала на основе наномодифицированных вяжущих отличается более плотной упаковкой (вследствие упорядочивания

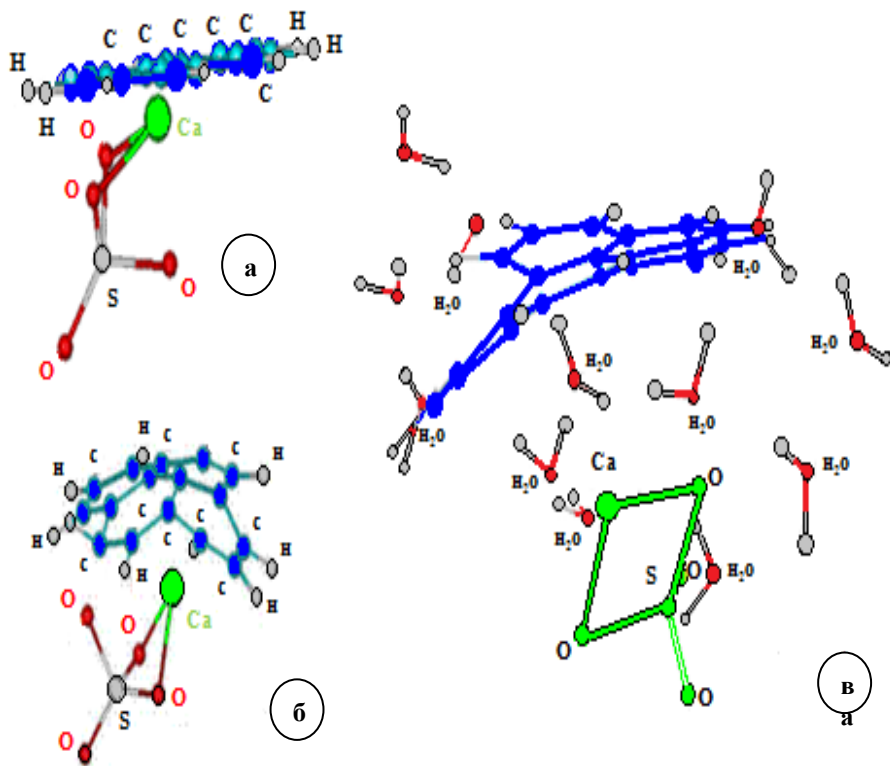
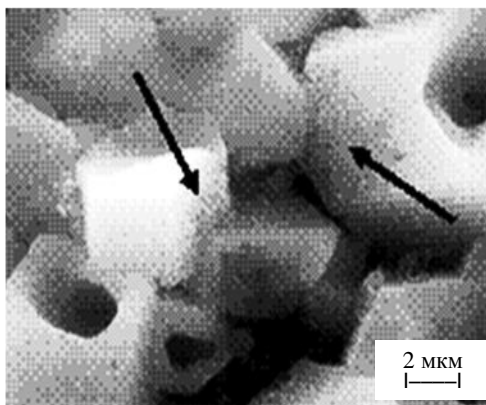


Рис. 2.17. Модель графеновой плоскости и молекулы  $\text{CaSO}_4$ : а – до оптимизации их взаимодействия; б – после оптимизации геометрии; в – молекулы  $\text{H}_2\text{O}$

Рис. 2.18. Кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с вогнутыми гранями (стрелками отмечено формирование кристаллов из аморфной фазы)



структуры и формирования новообразований с измененной морфологией кристаллогидратов);

- образование кристаллогидратов по поверхности углеродных нанотрубок приводит к формированию дополнительной *надмолекулярной структуры*, повторяющей поверхность нанотрубок.

Основной показатель качества гипсовых вяжущих – прочность изделий – увеличивается в 2-3 раза даже при введении мизерных количеств нанопорошков ~ 0,001-0,003 %, в случае ультрадисперсных порошков для существенного возрастания прочности требуется значительно больше добавок (примерно до 1-5 %).

Можно с уверенностью сказать, что прочность гипсового вяжущего будет возрастать и при модифицировании его другими ультра- и нанопорошками различного состава и происхождения (природные, промышленные отходы и т.д.). В настоящее время уже предложено достаточно большое количество новых эффективных ультра- и нанодисперсных модификаторов, разработаны также и способы их диспергации. При этом в качестве модификаторов используются неорганические и органо-минеральные композиции, получаемые различными способами (в частности, например, совместной механохимической активацией портландцемента, кремнеземистых и химических добавок).

*Основные научные достижения в технологии наномодифицированных гипсовых вяжущих следующие:*

- *при модифицировании гипсовых вяжущих ультра- и нанодисперсными добавками экспериментально подтверждена возможность структуризации гипсовой вяжущей;*

- *установлено, что эти добавки изменяют размер и морфологию кристаллических новообразований, способствуя тем самым формированию упорядоченной, более плотной и однородной мелкокристаллической структуры композиционного материала;*

- *показано, что изменение морфологии новообразований обусловлено синергетическим эффектом от совместного воздействия на структуру продуктов твердения ультра- и нанодисперсных добавок в сочетании с диспергирующими ПАВ;*

- *установлены основные факторы, влияющие на структурную модификацию и свойства гипсовых вяжущих: природа порошков, метод диспергации, способ введения, их концентрация и т.д.*

Технологии наномодифицированных гипсовых и ангидритовых вяжущих в настоящее время внедрены на многих различных предприятиях практически по всей стране (завод строительных мате-

риалов и изделий ООО «Фоника-Гипс» в Татарстане, производство модифицированных гипсовых сухих строительных смесей в Волгограде, производство гипсовых плит и пеногипсобетонных стеновых блоков в Самаре, Уфе, Краснойрске, Дагестане и т.д.).

## 2.2 Технология и модификация нанонаполненных известковых вяжущих

*Известь* – технический термин, относящийся к  $\text{CaO}$  и его производным, получаемым обжигом известняка ( $\text{CaCO}_3$ ), а также других природных карбонатов (магнезит –  $\text{MgCO}_3$ , доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ).

*Известь кальциевая* ( $\text{CaO}$ ) представляет собой продукт обжига известняка, *известь магниальная* или *магнезия* ( $\text{MgO}$ ) – соответственно продукт обжига магнезита.

*Известковые и магниальные вяжущие*, в отличие от гипсовых, при затворении водой превращаются не в камнеобразное тело, а в порошок гидроксидов –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Для получения камнеобразных строительных материалов кальциевую известь преимущественно смешивают с кварцевым песком, формуют и подвергают гидротермальной обработке (при этом образуется силикат кальция), а кальциевую известь затворяют растворами солей магнезия, например,  $\text{MgCl}_2$ , при этом образуется цемент Сореля (рис. 2.19).



Рис. 2.19. Известковые вяжущие и изделия на их основе

Основные области использования кальцевой извести – производство строительных материалов (изветково-гипсовые, легкобетонные камни, силикатный кирпич и т.п.), черная металлургия, химическая, пищевая и другие отрасли промышленности (рис. 2.20).



Рис. 2.20. Основные области применения кальцевой извести

Основные области использования магнезиальной извести – производство строительных и теплоизоляционных материалов в смеси с древесными заполнителями (ксилолит, фибролит и т.п.); в последнее время активно изучаются и другие их свойства (бальнеологические, антирадиационные и т.д.) и возможные области применения.

Производство извести в России в настоящее время составляет ~ 2 млн т/год (для сравнения: 1990 г. – 4 млн т, 2000 г. – 1,2 млн т).

Сырьем для производства кальцевой извести является в основном известняк (а также другие осадочные горные породы: известковый туф, известняк-ракушечник, мел, мрамор и т.д.), для магнезиальной извести – магнезит (табл. 2.5).

Добыча карбонатного сырья осуществляется в горном цехе, расположенном непосредственно в карьере, где осуществляется дробление добытого материала и классификация (рис. 2.21). Обиций вид известкового завода представлен на рис. 2.22.





Рис. 2.21. Горный цех: а – карьер известняка; б – производство щебня

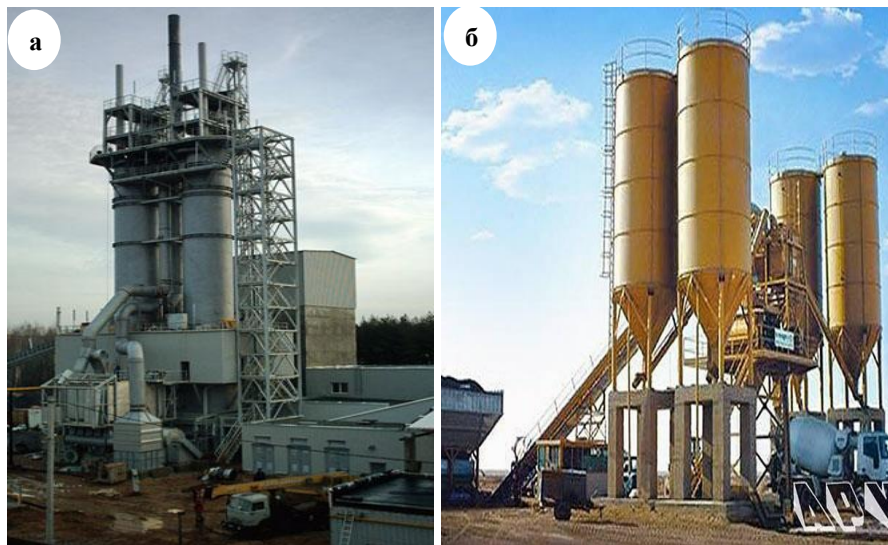


Рис. 2.22. Предприятие по производству извести: а – общий вид; б – силосы для хранения извести

Классификация карбонатного сырья по химическому составу представлена в табл. 2.6, при этом, например, известь для производства силикатного кирпича получают обжигом карбонатных пород классов А и Б (А – маломagneзиальная жирная известь, Б и В – маломagneзиальная известь, Г – доломитовая, Д – гидравлическая).

Таблица 2.5 – Карбонатное сырье для известковых вяжущих



Минерал	Кальцит	Магнезит	Доломит
Внешний вид			
Формула	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Сингония	Тригональная	Тригональная	–
Цвет	Бесцветный, белый, розовый, жёлтый, сероватый		
Плотность	2,71 г/см <sup>3</sup>	2,9-3,1 г/см <sup>3</sup>	2,9-3 г/см <sup>3</sup>
Твердость	3	3,5-4,5	3,5-4

Таблица 2.6 – Классы карбонатного сырья

Содержание карбонатов	Класс карбонатных пород				
	А	Б	В	Г	Д
$\text{CaCO}_3$ , н.м.	93	90	85	47	72
$\text{MgCO}_3$ , н.б.	4	7	7	45	8
Глинистые примеси ( $\text{SiO}_2$ , $\text{R}_2\text{O}_3$ ), н.б.	3	3	8	8	30

Классификация известняка по размерам кусков следующая: крупные (40-20 см), средние (20-8 см) и мелкие куски (8-3 см).

Примерный состав известняков некоторых месторождений представлен в табл. 2.7. Некондиционный известняк при этом обычно используют в строительстве дорог (наполнитель в асфальте для дорожных покрытий) или перерабатывают в известняковую муку, которую используют в сельском хозяйстве для удобрения кислых почв.

Таблица 2.7 – Состав известняков некоторых месторождений (%)

Месторождения	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	ППП
Добрятинское (Владимирская обл.)	0,7	0,2	0,1	54,9	0,3	43,2
Подольское	1,1	1,3	0,8	51,2	1,9	43,2
Елецкое	3,2	1,2	0,8	52,9	—	41,6

Классификация известковых вяжущих осуществляется по содержанию  $\text{MgO}$ , виду основного вещества, пластичности и т.д.

Классификация известковых вяжущих по содержанию  $MgO$ :

- кальцевая известь ( $MgO < 5 \%$ );
- магнезальная известь ( $MgO = 5-20 \%$ );
- доломитовая известь ( $MgO = 20-40 \%$ ).

Кальцевую известь классифицируют также и по виду основного вещества:

- известь негашеная (воздушная) –  $CaO$ ;
- известь гашеная (гидратная) –  $Ca(OH)_2$ .

Негашеную известь подразделяют на комовую (известь-кипелка) и молотую, а гашеную известь – на известь-пушонку, известковое тесто и известковое молоко.

В зависимости от пластичности различают известь жирную и тощую (мелкие зерна на ощупь).

Основные показатели качества кальцевой извести – активность, дисперсность, равномерность изменения объема при твердении и некоторые другие (табл. 2.8).

Таблица 2.8 – Основные показатели качества кальцевой извести

Показатели	Сорта негашеной извести			Сорта гашеной извести	
	1	2	3	1	2
Сумма $CaO_{\text{АКТ}} + MgO_{\text{АКТ}}$ (%), н.м.	90	80	70	67	60
Непогашенные частицы, %	7	10	12	–	–

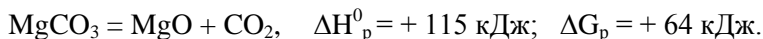
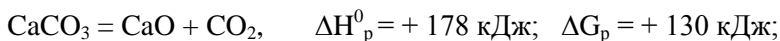
*Активность* – способность к химическому взаимодействию с водой (чем выше активность, тем выше ее вяжущие свойства).

*Равномерность изменения объема* при твердении – способность изделий сохранять свою форму, не разрушаясь (неактивная, т.е. пережатая часть медленно гидратируется в уже затвердевшем тесте, и увеличение объема может вызвать образование трещин).

*Прочность изделий* из воздушной кальцевой извести незначительна (0,5-1 МПа через 28 сут) и поэтому не регламентируется.

### 2.2.1 Физикохимия процессов получения известковых вяжущих

Получение известковых вяжущих основано на реакциях:

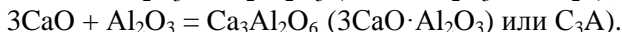
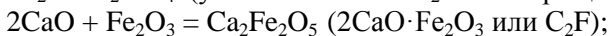
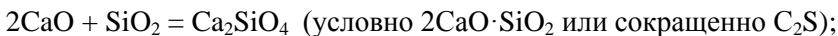




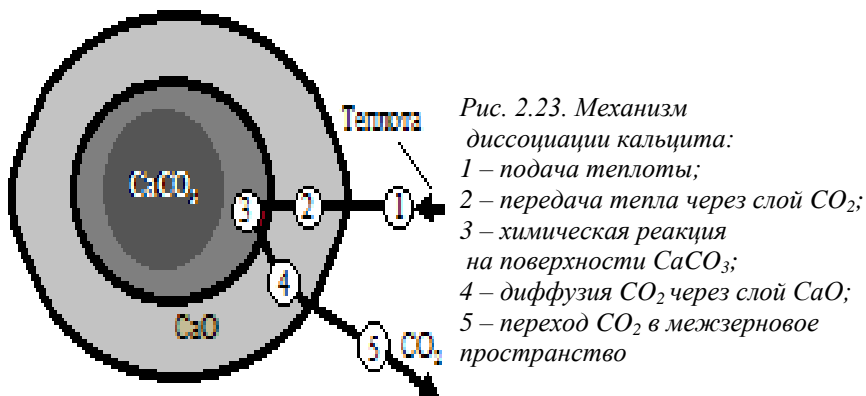
Однако в зависимости от температуры конечные продукты обжига карбонатов имеют различные технические наименования:

900-1100 <sup>0</sup> C	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ Известняк «кальциевая известь»
600-650 <sup>0</sup> C	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ Магнезит «магнезиальная известь»
700-800 <sup>0</sup> C	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \rightarrow (\text{CaCO}_3 + \text{MgO}) + \text{CO}_2$ Доломит «каустический доломит»
800-900 <sup>0</sup> C	$[\text{CaCO}_3 + \text{MgO}] \rightarrow (\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{CO}_2$ «Каустический доломит» «доломитовая известь»

Примеси карбонатного сырья реагируют с образованием различных силикатов и алюминатов:



Основные стадии механизма термического разложения известняка изображены на рис. 2.23.



Основные параметры обжига известняка – температура (оптимальная – 1050-1200<sup>0</sup>C), время и размер кусков (зерен). Продолжительность обжига при этом зависит как от температуры обжига, так и от размеров кусков. При температуре 900<sup>0</sup>C средняя скорость перемещения зоны разложения  $\text{CaCO}_3$  по куску составляет ~ 2 мм/ч, а при 1100<sup>0</sup>C – 14 мм/ч (следовательно, время обжига зерен размером 1 см составляет 2,5 ч и 20 мин, соответственно).

*Оптимальные параметры обжига известняка* определяются также видом сырья, типом печи, плотностью известняка и т.д.

*Качество кальцевой извести* определяется содержанием всех форм СаО:

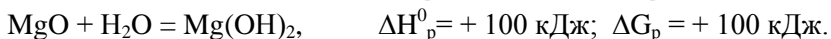
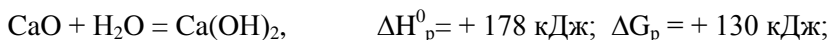
$$\text{СаО}_{\text{ОБЩ}} = \text{СаО}_{\text{СВ}} + \text{СаО}_{\text{СВЯЗ}} = (\text{СаО}_{\text{АКТ}} + \text{СаО}_{\text{НЕАКТ}}) + \text{СаО}_{\text{СВЯЗ}}.$$

При этом, как уже отмечалось выше, СаО<sub>АКТ</sub> представляет собой часть свободного СаО<sub>СВ</sub>, способного к химическому взаимодействию с водой, СаО<sub>НЕАКТ</sub> – «пережог» – инертная к воде кристаллическая часть СаО<sub>СВ</sub>, образовавшаяся в результате продолжительного обжига, а СаО<sub>СВЯЗ</sub> – «недожог» – неразложившаяся часть карбонатов (СаСО<sub>3</sub>).

*Основные требования к качеству кальцевой извести:*

- максимальное количество общего СаО;
- максимальное количество СаО<sub>АКТ</sub>;
- минимальное количество примесей (СаО<sub>НЕАКТ</sub>; СаО<sub>СВЯЗ</sub>; MgO<sub>СВ</sub>).

В некоторых случаях на предприятиях наряду с воздушной известью производят и гидратную известь. Получение гидратной (гашеной) извести основано на реакциях:



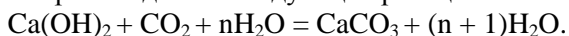
При этом в зависимости от количества подаваемой воды получают соответственно различные виды гашеной извести:

- *известь-пушонка* (гашение стехиометрическим количеством воды: 0,32 г/г СаО и 0,18 г/г MgO);
- *известковое тесто* (2-3-кратный избыток воды);
- *известковое молоко* (избыток воды в десятки раз).

Основными стадиями механизма гидратации СаО являются:

- *абсорбция воды порошком и его уплотнение с образованием оксигидрата СаО·2Н<sub>2</sub>О;*
- *разложение оксигидрата СаО·2Н<sub>2</sub>О → Са(ОН)<sub>2</sub> + 2Н<sub>2</sub>О;*
- *образование пушонки (появление агрегатов Са(ОН)<sub>2</sub> вследствие взаимного притяжения отдельных его кристаллов).*

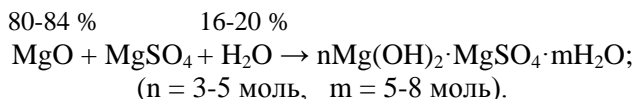
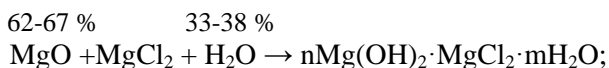
*Твердение известковых вяжущих* в зависимости от вида исходной извести происходит по различным механизмам. *Твердение кальцевой извести* происходит по следующей реакции:



При этом в процессе удаления свободной влаги частицы Са(ОН)<sub>2</sub> сближаются и, медленно взаимодействуя с СО<sub>2</sub> воздуха, сра-

стаются, что приводит к образованию прочного камня  $\text{CaCO}_3$ . Реакция идет достаточно интенсивно лишь в присутствии воды (растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 5,5 \cdot 10^{-6}$  г/100г  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3 - 3,8 \cdot 10^{-9}$  г/100г  $\text{H}_2\text{O}$ ). Образовавшаяся на поверхности  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  прочная пленка  $\text{CaCO}_3$  препятствует процессу карбонизации, поэтому эта реакция идет долгие годы. При высыхании известковое тесто может растрескиваться, поэтому к нему добавляют 2-4 части песка (он служит скелетом раствора, препятствующий усадке и растрескиванию теста при высыхании).

*Твердение магнезиальной извести* происходит лишь в растворах солей магния ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) с образованием цемента Сореля переменного состава ( $\text{ГОХ} - \text{гидроксидхлорид}$ ,  $\text{ГОС} - \text{гидроксидсульфат}$ ):



### **2.2.2 Технологические схемы производства известковых вяжущих**

*Схемы производства извести* (рис. 2.24) определяются ее видом (Д – дробление, О – обжиг, П – помол, Г - гидратация):

- комовая известь –  $\text{Д} \rightarrow \text{О}$ ;
- молотая воздушная известь –  $\text{Д} \rightarrow \text{О} \rightarrow \text{П}$ ;
- гидратная известь –  $\text{Д} \rightarrow \text{О} \rightarrow \text{Г}$ .

Карбонатное сырье (известняк, магнезит, доломит и т.д.) дробят и классифицируют обычно на фракции: 0-6 см, 6-20 см и т.д. (узкий фракционный состав обеспечивает более равномерный обжиг сырья). Крупные куски направляют в шахтную печь в смеси с твердым топливом (могут работать и на газу), мелкие – во вращающуюся печь. Комовую известь шахтных печей охлаждают и герметично упаковывают.

Технологические схемы производства извести в шахтных и вращающихся печах представлены на рис. 2.25, 2.26.

*Технологическая схема производства молотой извести* по схеме  $\text{Д} \rightarrow \text{О} \rightarrow \text{П}$  включает лишь дополнительную операцию измельчения комовой извести. При необходимости молотую известь классифицируют и также герметично упаковывают, а крупный остаток на сите направляют в печь на повторный обжиг.

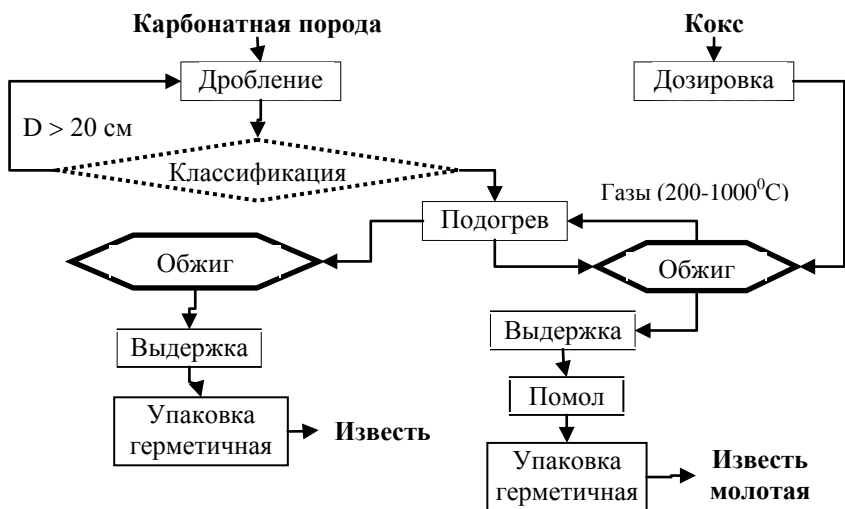


Рис. 2.24. Блок-схема получения молотой воздушной извести (Д → О → П)

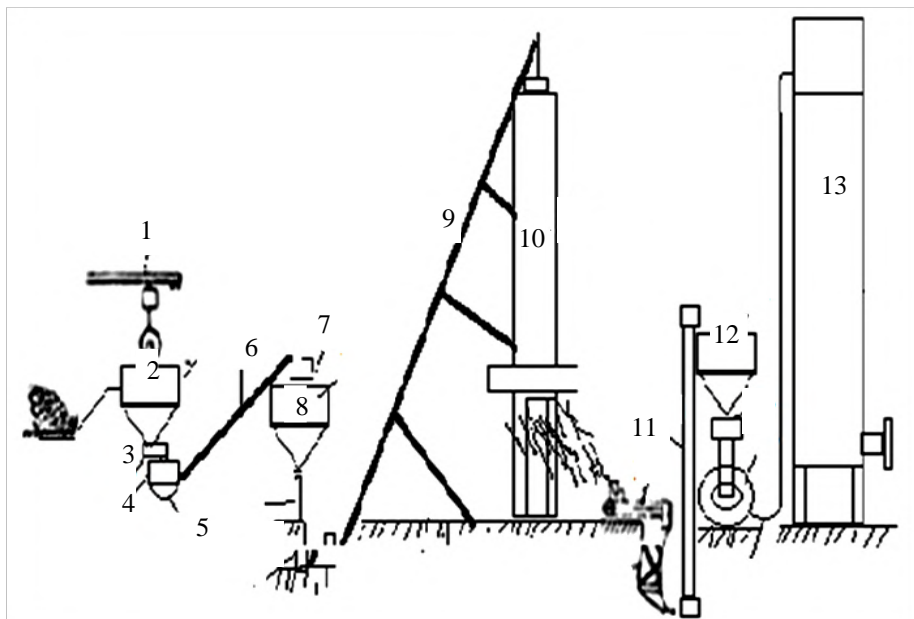


Рис. 2.25. Технологическая схема производства комовой извести в шахтных печах: 1 – кран; 2 – бункер; 3 и 7 – питатели; 4 – дробилка; 5, 8 и 12 – сито; 6 – конвейер; 9 – подъемник; 10 – шахтная печь; 11 – элеватор; 13 – силос

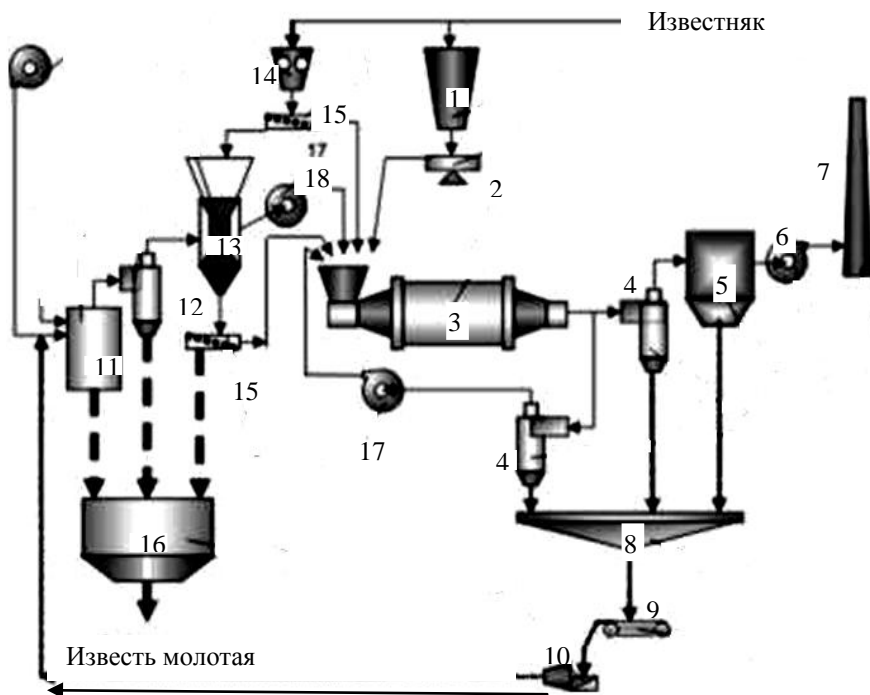


Рис. 2.26. Производство молотой извести во вращающихся печах: 1 – бункер известняка; 2 – питатель; 3 – печь вращающаяся; 4 – циклон; 5 – бункер извести; 6, 17, 18 – вентилятор; 7 – труба; 8 – емкость для известковой пыли; 9 – питатель; 10 – измельчитель; 11 – бункер молотой извести; 12 – пылеулавливатель; 13, 14 – бункер; 15 – питатель; 16 – хранилище молотой извести

Оптимальная температура обжига зависит прежде всего от вида карбонатного сырья (известняк –  $900-1100^{\circ}\text{C}$ , магнезит –  $600-700^{\circ}\text{C}$ , доломит –  $700-800^{\circ}\text{C}$ ), а также от некоторых других факторов (типа печи, плотности материала и т.д.). Продолжительность обжига определяется размером кусков: например, известняк размером 0-1 см обжигается  $\sim 0,5$  ч, 3-4 см – 1-2 ч, при 15 см – около 20 ч.

Технология гидратной извести предполагает гашение комовой извести холодной водой, т.к. реакция экзотермическая и идет с выделением большого количества тепла (рис. 2.27). Конечными продуктами при этом, в зависимости от количества воды, могут быть известь-пушонка, известковое тесто или известковое молоко (рис. 2.28).

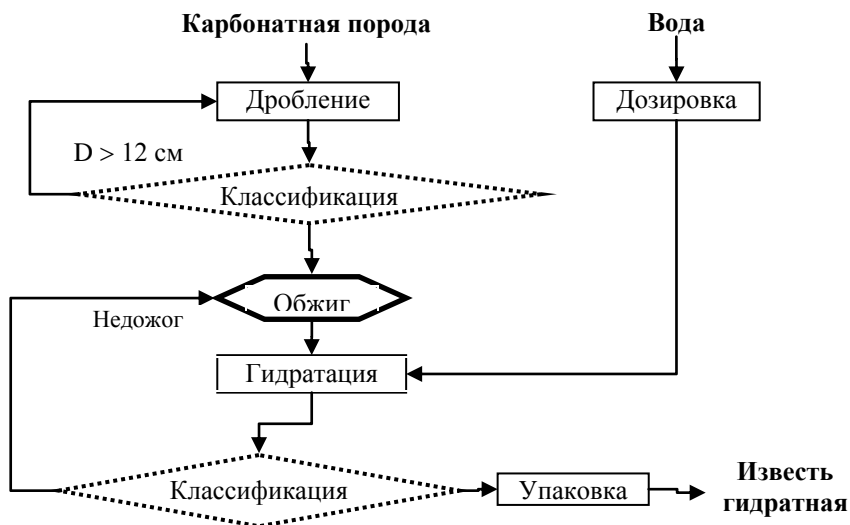


Рис. 2.27. Производство гидратной извести по схеме  $D \rightarrow O \rightarrow Г$

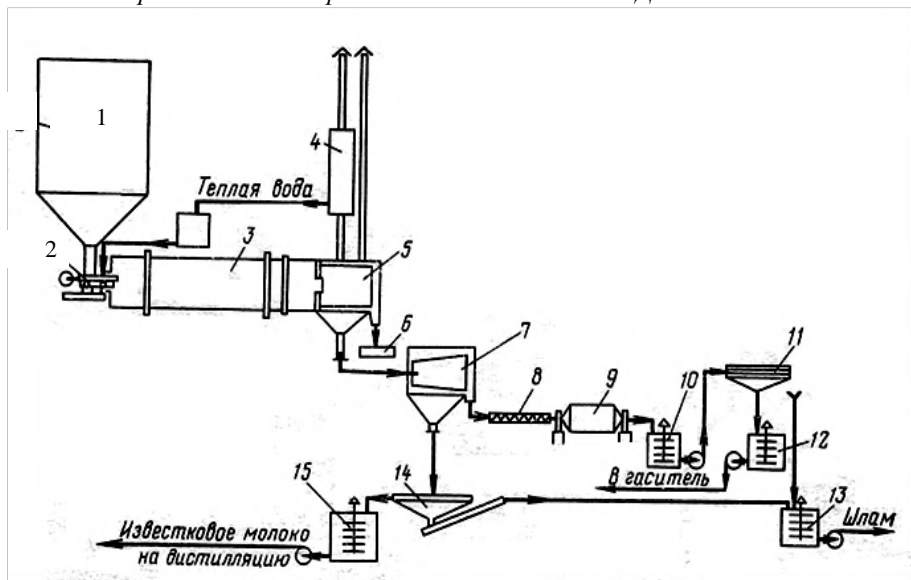


Рис. 2.28. Технологическая схема производства известкового молока:  
 1 – бункер; 2 – питатель; 3 – гаситель; 4 – конденсатор; 5 – сортировочный барабан для недожога; 6 – транспортер; 7 – сортировочный барабан для известкового молока; 8 – шнек; 9 – мельница мокрого помола; 10, 12 – мешалка известкового молока; 11 – классификатор; 13 – мешалка шлама

Технология изделий на основе известковых вяжущих (прежде всего различных строительных материалов) заключается, в основном, в затворении извести различными добавками. В случае получения строительного раствора, например, известь лишь смешивают с песком. Для получения силикатного кирпича эту смесь (иногда с добавкой гипса) формуют и подвергают гидротермальной обработке с целью получения силикатов кальция (рис. 2.29).

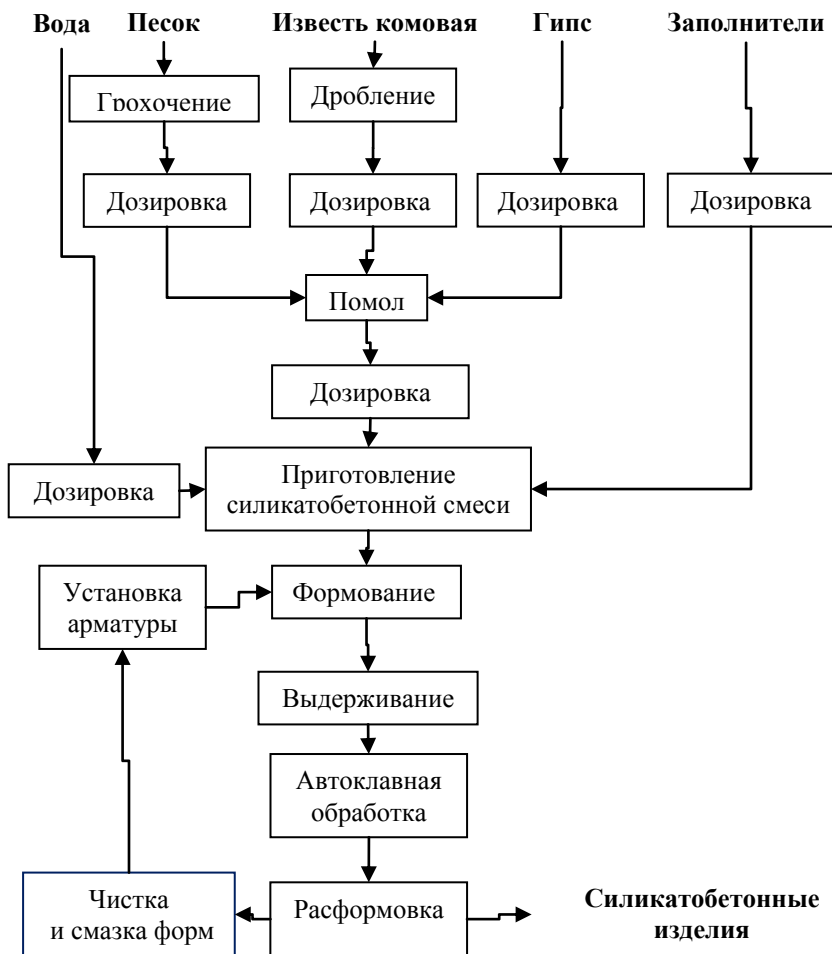


Рис. 2.29. Блок-схема производства силикатобетонных изделий на основе известковых вяжущих

Основные аппараты в технологии известковых вяжущих и изделий на их основе – печь обжига (для крупных кусков – шахтная, для мелких – вращающаяся), гаситель извести и автоклав (для гидротермальной обработки формованных изделий).

Шахтная печь представляет собой шахту, сверху которой загружают шихту, т.е. смесь известняка с углем (рис. 2.30).

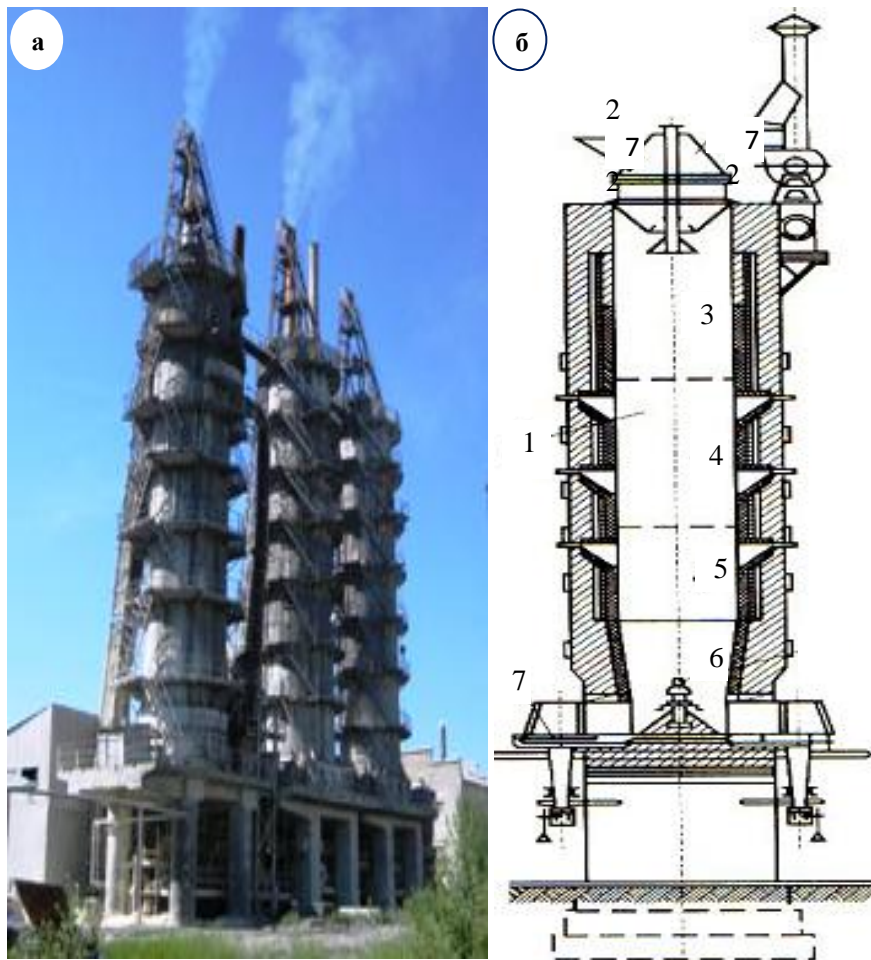


Рис. 2.30. Шахтная печь: а – общий вид; б – схема печи (1 – шахта печи; 2 – загрузочный механизм; 3 – зона подогрева; 4 – зона обжига; 5 – зона охлаждения; 6 – гребень; 7 – улитка)



Для равномерного горения угля снизу шахты подается воздух, а готовая известь непрерывно выгружается снизу печи с помощью выгружающего устройства («улитка»). Условно выделяют 3 зоны печи: 1 – зона подогрева сырья (~ 50 % длины печи); 2 – зона обжига; 3 – зона охлаждения извести. Производительность печи (кг/ч) зависит от размеров шахты, размеров сырья и т.д.:

$$Q = 0,785 D^2 H \rho / \tau,$$

где  $D$  – диаметр, м;  $H$  – высота, м;  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $\tau$  – время, ч.

*Вращающаяся печь* представляет собой барабан, состоящий из обечайек, соединенных методом сварки (рис. 2.31).

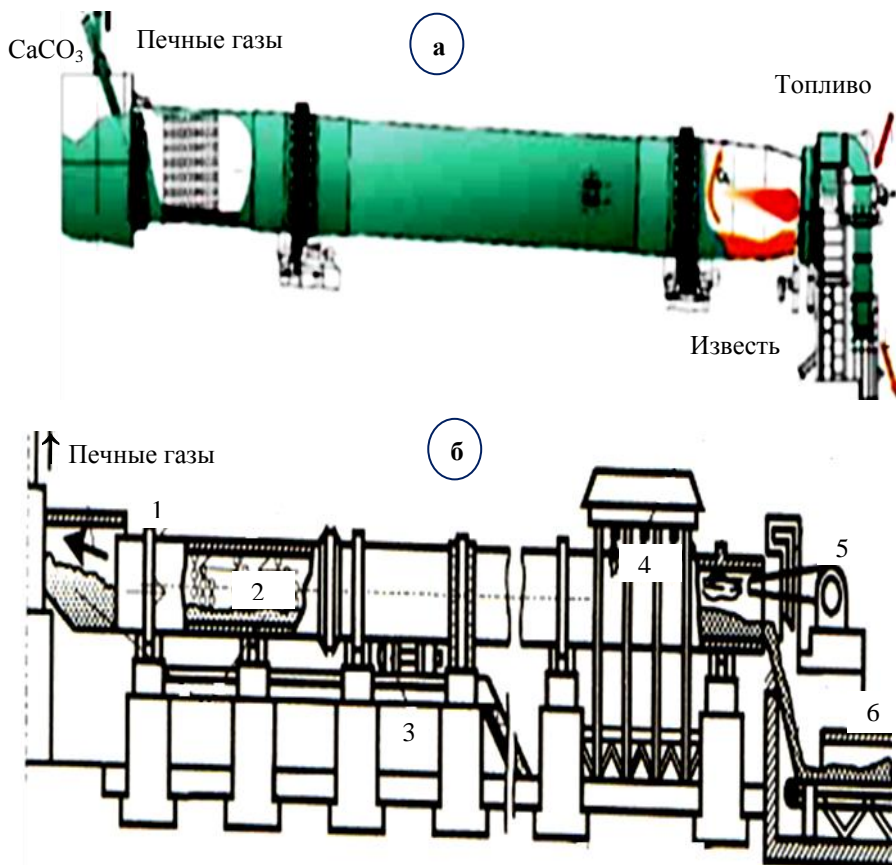


Рис. 2.31. Вращающаяся печь: а – общий вид; б – схема печи: 1 – опоры; 2 – цепи; 3 – электродвигатель; 4 – устройство охлаждения; 5 – форсунка; 6 – холодильник извести

Печь футерована изнутри огнеупорным кирпичом, угол наклона составляет 3-4 градуса, частота вращения – 0,5-1,5 об./мин. Габариты печи для обжига мелочи (до 3 см):  $D = 2,5-4$  м,  $L = 70-150$  м.

Обжиг осуществляется противотоком, время пребывания материала в печи определяется видом сырья и температурой (например, в печи размером 5x185 м время обжига ~ 2 ч).

*Гидратор* – основной аппарат при производстве гидратной извести; представляет собой емкость, в которой происходит гашение извести. В зависимости от вида получаемого продукта различают гасители различных конструкций и принципа работы (периодического или непрерывного действия, многобарабанный гидратор и т.д.), среди которых наиболее простым является гаситель периодического действия, используемый для получения извести-пушонки (рис. 2.32).

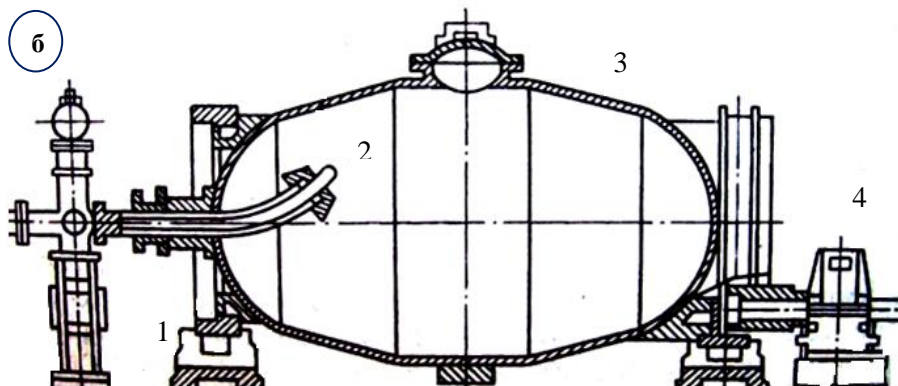


Рис. 2.32. Гаситель извести: а – общий вид; б – схема гасителя периодического действия для получения извести-пушонки (1 – опорные катки; 2 – устройство для введения пара; 3 – барабан; 4 – привод)

Оптимальные параметры гидратации определяются видом гидратной извести. Так, например, при получении извести-пушонки продолжительность процесса обработки паром для кусков 3-5 мм составляет 30-40 мин (средняя производительность ~4-5 т/ч). При получении известкового теста сначала известь гасят холодной водой, после отделения суспензии пережог далее окончательно гасят теплой водой (40-50<sup>0</sup>С) и снова отфильтровывают образовавшуюся суспензию в железобетонных емкостях в течение ~ 10-15 ч.

Некоторые другие виды наиболее важных аппаратов, используемых в производстве известковых вяжущих и изделий на их основе, представлены на рис. 2.33.

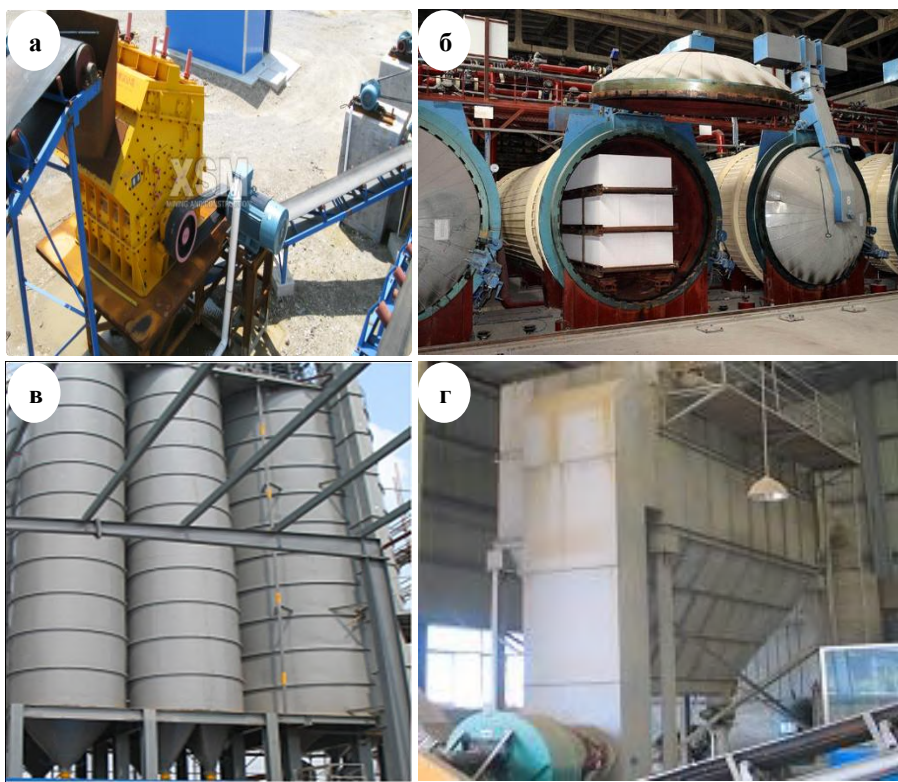


Рис. 2.33. Современное оборудование предприятий по производству воздушной и гидратной извести: а – дробилка карбонатного сырья; б – автоклав для производства силикатного кирпича; в – емкости для хранения извести; г – система пылеулавливания

### 2.2.3 Технология сухих строительных смесей

Известковые вяжущие из-за низкой прочности изделий применяются лишь в смеси с другими вяжущими.

*Сухие строительные смеси (ССС)* – это смеси вяжущих веществ с различными добавками, приготовленные в заводских условиях и оптимизированные по составу. В отличие от классической простой смеси *вяжущее+кварцевый песок* современные многокомпонентные сухие строительные смеси за счет подбора различных добавок *позволяют получить совершенно иные качественные результаты.*

*Преимущества* современных сухих строительных смесей состоят в следующем:

- *широкая номенклатура составов;*
- *стабильность составов;*
- *всесезонность и длительные сроки хранения;*
- *значительное повышение производительности труда (примерно в 2-5 раз).*

*Основные виды сухих строительных смесей:*

- *штукатурные смеси* (цементные, гипсовые);
- *клеи или адгезивы* (для приклеивания керамических плиток);
- *кладочные смеси* (системы для устройства полов);
- *шпатлёвки и заполнители* (затирки для швов).

*Модифицированные сухие строительные смеси* – это сухие строительные смеси, содержащие различные функциональные добавки (преимущественно до 2-5 %).

В настоящее время разработано и выпускается промышленностью огромное количество новых видов СССР различного назначения и применения. Следует подчеркнуть, что в условиях достаточно жесткой конкуренции производителей, точный состав большинства СССР представляет коммерческую тайну.

Современные предприятия по производству СССР имеют приятный внешний облик, они весьма компактны благодаря оснащению современным компактным и в то же время высокопроизводительным высокотехнологичным оборудованием, в первую очередь – мельницами, позволяющими получать ультра- и нанодисперсные порошки необходимых материалов. На этих предприятиях созданы хорошие условия труда для персонала, они относительно безопасны и не представляют большой угрозы окружающей среде благодаря наличию современных систем улавливания пыли и газа (рис. 2.34).





Рис. 2.34. Предприятия по производству сухих строительных смесей:  
а, б – общий вид; в – компьютеризованный центр управления

Классификация ССС осуществляется по различным принципам: состав смесей, условия и область их применения и т.д.

Классификация ССС по виду вяжущего:

- ССС на минеральных связующих;
- ССС на органических связующих;
- ССС на полимерцементных связующих.

*Классификация ССС по области применения:*

1) *общестроительные* (немодифицированные растворные и бетонные сухие смеси, кладочные растворные смеси, штукатурные смеси, шпатлёвки для стен, смеси для устройства полов и др.);

2) *специальные строительные* (гидроизоляционные смеси, клеи и затирки для керамических настенных и напольных плит, ремонтные составы, сухие грунтовки, сухие краски и т.д.);

3) *нестроительные* (жаростойкие, огнеупорные составы и огнезащитные составы; кислотоупорные, буровые растворные, тампонажные и литейные формовочные смеси и др.).

*Классификация ССС по условиям применения:*

- для внутренних и наружных работ;
- применение в условиях низких и отрицательных температур;
- использование при повышенных и высоких температурах;
- применение в условиях водопритока и т.д.

Состав модифицированных ССС включает в себя 4 основные группы компонентов:

- минеральные вяжущие;
- инертные наполнители;
- модифицирующие добавки для получения специальных свойств (в т.ч. водоудерживающие);
- полимерные связующие.

*Минеральные вяжущие вещества* используются в составе ССС как отдельно, так и в комбинации друг с другом. *Известь* в качестве основного вяжущего используется очень редко (лишь в специализированных составах для реставрации исторических зданий). Сухая строительная смесь в виде композиции *гипс+портландцемент* также используется мало (только для устройства безусадочных полов с жесткой поверхностью, т.к. при их совместной гидратации образовавшийся *этtringит* может привести к разрушению получаемых изделий). Композиция *известь+портландцемент* (5-30 % извести) обычно способствует значительному улучшению основных физико-химических свойств строительного раствора.

*Наполнители* – природные материалы определенного состава и дисперсности, добавляемые в ССС для сокращения расхода вяжущих (без заметного уменьшения прочности) и уменьшения усадочной деформации. Основные наполнители – это преимущественно *известняковая мука* и *кварцевый песок*. В теплоизоляционных штукатурных ССС используются также пористые наполнители (керамзит, перлит,

вермикулит, пенополистирол и т.д.). Наполнители должны иметь определенный размер фракций. Особые требования предъявляются к содержанию примесей, в первую очередь – глинистых (даже незначительные примеси глины существенно уменьшают адгезию раствора, соединения алюминия способны влиять на процесс гидратации цемента, а некоторые другие примеси инициируют разрушение дорогостоящих органических добавок). С целью обеспечения стабильности качества ССС обычно используют наполнители из одного месторождения.

*Модифицирующие добавки* (модификаторы), вводимые в ССС, предназначены для получения определенных технических и технологических характеристик этих материалов (в первую очередь – потребность удержания воды в затворенном растворе). Это связано с тем, что в результате впитывания некоторой части воды в основание (а также испарения), время пребывания цемента в фазе геля существенно сокращается, следовательно, степень гидратации уменьшается и, как следствие, снижается прочность. При введении, например, даже небольших количеств (0,02-7 %) *водорастворимых эфиров целлюлозы* (каждая молекула полимера может удерживать до 20000 молекул воды) вода в растворе фактически заменяется гомогенным желеобразным раствором метилцеллюлозы, в котором частички цемента и заполнителя находятся во взвешенном состоянии. Высокая водоудерживающая способность такой системы способствует полной гидратации цемента и позволяет раствору набирать необходимую прочность (полимер после ухода воды остается в виде тончайшей пленки на поверхностях между цементным камнем и наполнителем).

*Полимерные связующие* в составе ССС – это дисперсионные порошки полимерных частиц (на основе сополимеров винилацетата и этилена, винилхлорида, стирол-акрилата и т.п.), используемые для получения конечных материалов с теми или иными свойствами, которые недостижимы при использовании только традиционных минеральных вяжущих. Как и минеральные вяжущие, они предназначены для упрочнения изделий, но имеют совершенно иной механизм действия. Этот механизм заключается в следующем: *полимерные связующие* при диспергировании водой образуют двухфазные системы, а в процессе гидратации по мере расходования воды ее остатки концентрируются в порах цементного камня. В этих порах концентрируются и полимерные частицы, образуя эластичные «мостики», которые работают на растяжение и изгиб несравненно лучше, чем цемент. В итоге комбинация минеральных и полимерных вяжущих дает возможность произ-



водства ССС с повышенной прочностью конечных изделий и улучшенной адгезией (в т.ч. и к металлу, дереву, пластику, глазурированной плитке), а также с управляемыми характеристиками (пластичность, гидрофобность, текучесть и т.д.).

Основные требования к вяжущим и добавкам, используемым для производства ССС, зависят от ее вида и назначения (табл. 2.9).

Таблица 2.9 – Основные требования к вяжущим и добавкам

Группа	Наименование компонентов (состав)	Основные требования
Минеральные вяжущие	Гипсовые вяжущие (Г-2 ÷ Г-22) в составе ССС (70-90 % масс.)	Быстрое схватывание
	Известь гидратная кальциевая высокодисперсная ( $d < 0,6$ мм, $MgO < 5$ %, непогасившиеся зёрна – 2-3 %, влажность – менее 5 %)	– Замедление начала схватывания; – повышение трещиностойкости
	Портландцемент высокопрочный бездобавочный (ПЦ Д-0 марки «500»), быстротвердеющий (прочность через 2 сут. $> 25$ МПа), высокодисперсный ( $S_{уд} > 4500$ см <sup>2</sup> /г)	– Быстрое схватывание; – ранняя прочность
	Глинозёмистый цемент	– Быстрое схватывание; – ранняя прочность
Заполнители и наполнители	Заполнители – в основном известняковая мука и кварцевый песок (до 80 % объёма смесей) заданного состава, дисперсности, плотности и влажности	– Сокращение расхода вяжущих; – уменьшение усадочной деформации (~ в 10 раз)
	Наполнители – высокодисперсные минеральные (перлит – $d < 1$ мм, $\rho = 0,01-0,1$ г/см <sup>3</sup> ) и органические материалы $d \sim 0,05-0,16$ мм (стекло-, полипропиленовые и др. волокна до $\sim 1,5$ кг/м <sup>3</sup> раствора)	– Улучшение фракционного состава заполнителя (прочность изделий возрастает, хотя доля вяжущего остается прежней)
Модифицирующие добавки	Инертные вещества – вещества, не реагирующие с компонентами ССС, способные к гомогенному распределению в объеме смеси, негигроскопичные, быстро растворимые и быстро диспергируемые (2-10 мин)	– Получение конечных изделий с заданными характеристиками; – ускорение или замедление схватывания; – ускорение твердения; – уменьшение усадки; – биостойкость и т.д.

Наиболее важной задачей в технологии модифицированных ССС является подбор модификаторов для увеличения прочности изделий, регулирования сроков схватывания и т.д. (табл. 2.10).

Таблица 2.10 – Составы модифицирующих добавок

Модификаторы	Состав	Страна
Водо-удерживающие	– Метилцеллюлоза (МЦ-100) и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ); – этилоксиэтилцеллюлоза (ЭОЭЦ); – метилгидроксиэтилцеллюлоза (МГЭЦ)	Россия, Швеция, Германия, США
Воздухововлекающие	– Анионоактивные ПАВ; – сульфонат олефина	Россия. Германия
загущающие	– На основе эфира крахмала; – на основе бентонитовых глин	Россия. Германия
Пластифицирующие	– Нафталинформальдегидные (С-3); – меламинформальдегидные и поликарбоксилатные	Россия. Германия
Редиспергируемые полимерные порошки (РПП)	– На основе сополимеров винилацетата; – на основе бутадиенстирольного латекса; – на основе акрилата	Германия, Швейцария, США. Франция
Пеногасители	– Углеводороды; – полигликоли на аморфном кремнеземе	Россия

При этом многие модификаторы являются достаточно дорогими импортными материалами, и составы их представляют собой коммерческую тайну (хотя вполне возможно, что они могут быть лишь тонкоизмельченными дешевыми и доступными материалами, производимыми также и на отечественных предприятиях).

Технология сухих строительных смесей достаточно проста и включает следующие основные стадии:

- сушка и фракционирование заполнителей (песков);
- сушка и размол минеральных наполнителей;
- дозировка вяжущих компонентов (гипс, известь, цемент);
- дозировка модифицирующих добавок;
- смешение вяжущих с модифицирующими добавками;
- герметичная упаковка (в основном в бумажных мешках).

Блок-схема и принципиальная технологическая схема производства ССС представлены на рис. 2.35 и 2.36.

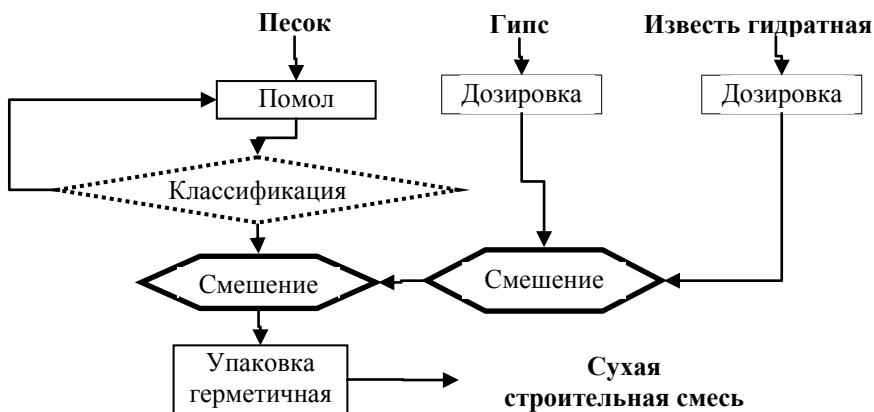


Рис. 2.35. Блок-схема получения сухих строительных смесей

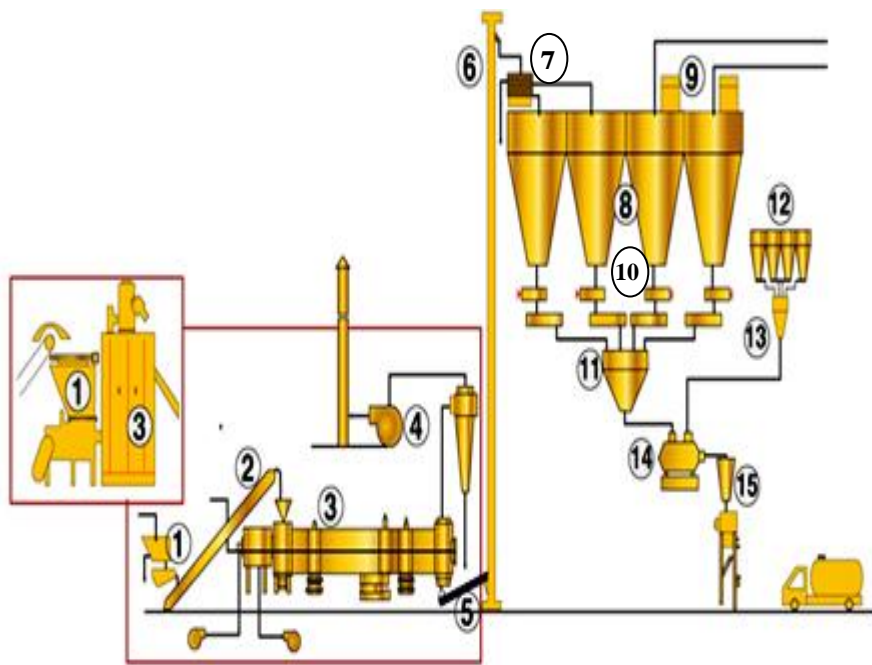


Рис. 2.36. Принципиальная технологическая схема производства ССС: 1 – узел загрузки; 2 – конвейер; 3 – сушилка; 4 – узел аспирации; 5 и 10 – питатели; 6 – элеватор; 7 – вибросито; 8 и 12 – бункеры; 9 – фильтр; 11 и 13 – дозаторы; 14 – смеситель; 15 – фасовочная машина

При этом основные компоненты (гипсовое и известковое вяжущие) из узла загрузки (1) попадают по наклонному конвейеру (2) в сушильный барабан (3), где и сушатся до минимального содержания остаточной влажности. Высушенные компоненты по элеватору (6) поступают на сито (7), подситовая фракция далее – в бункеры (8). С помощью питателей компоненты перемещаются в дозатор (11). Модифицирующие добавки из бункера добавок (12) также поступают в дозатор (13), далее – в смеситель (14), где смешиваются с основными компонентами. Смесь расфасовывается в мешки с помощью фасовочной машины (15).

Технологическая схема производства гипсо-известковой сухой строительной смеси на ООО «Бергауф Лаишево» (Татарстан) на основе Аракчинского гипсового вяжущего представлена на рис. 2.37.

Предприятие выпускает смеси десятков наименований, в которых основными компонентами являются вяжущие (гипсовые и известковые) и песок. Одна из марок смесей, например, имеет следующий ориентировочный состав, %: *гипс:песок:известняк:перлит:гидратная известь:модификаторы* = 50:37:11:1:1:(0,01-0,2). При этом кварцевый песок и известняковая мука служат заполнителями, перлит предназначен для уменьшения плотности, модификаторы (опагель, «Samsung», винная кислота) – для регулирования тех или иных свойств раствора смеси (для замедления схватывания, увеличения водоудержания раствора и т.д.). Начало схватывания раствора смеси составляет более 1 ч, прочность изделий на сжатие и изгиб – 6,1 и 2,5 МПа, водопоглощение – 22 %.

Следует отметить, что предприятия компания «Бергауф» являются одними из самых современных и высокотехнологичных. Они выпускают более 40 наименований продуктов для всех видов отделочных работ: *клеи для плитки, штукатурки, шпатлевки, наливные полы, грунтовки* и т.д. Компания, кроме того, имеет в своем арсенале один из лучших в стране научно-исследовательских центров по разработке инновационных продуктов, у которых нет аналогов на рынке.

Основными аппаратами в производстве сухих строительных смесей являются *смеситель, сушилка для компонентов, классификатор* и некоторые другие (рис. 2.38). При этом отличительной чертой смесителей является их способность достаточно быстро гомогенизировать порошки исходных компонентов, которые существенно отличаются как по размеру (преимущественно до 5 мм), так и по плотности (от 0,5 до 4 г/см<sup>3</sup>).

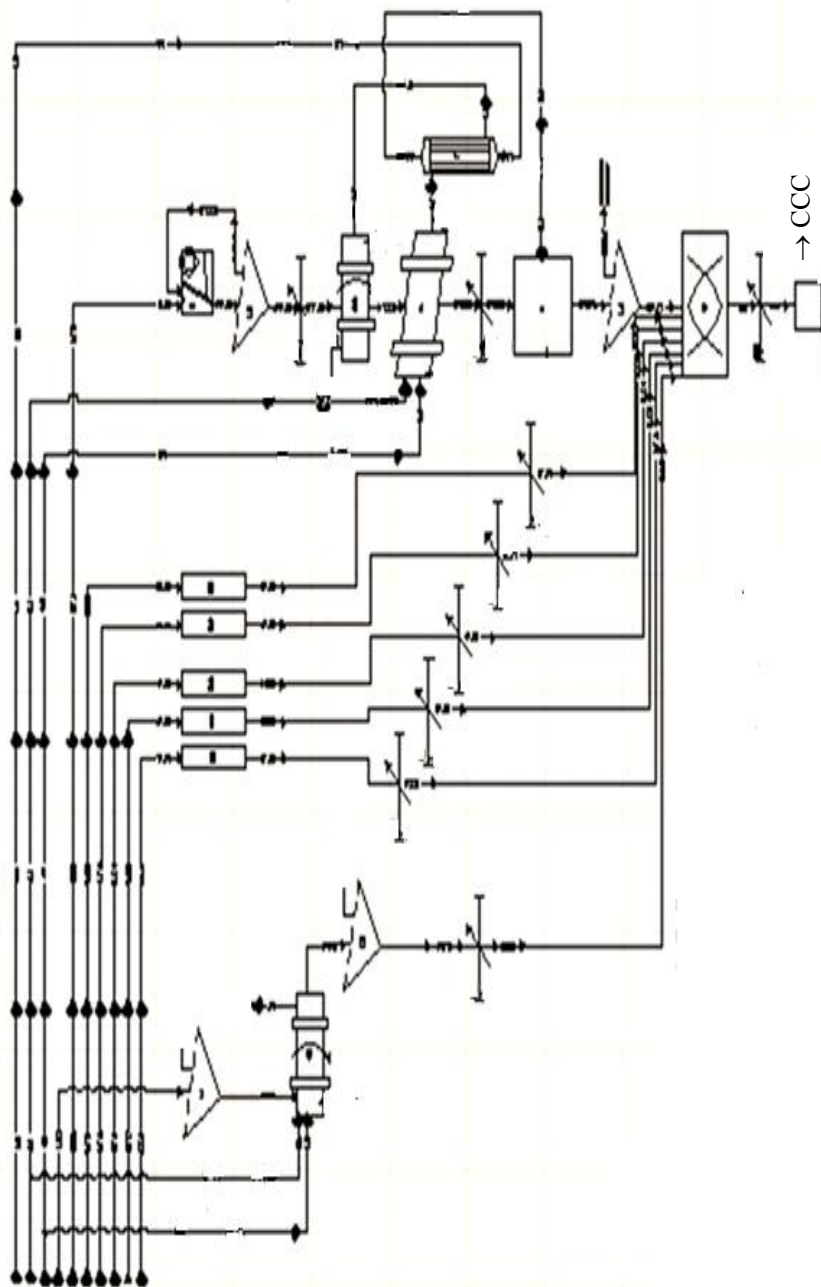


Рис. 2.37. Технологическая схема получения ССС (ООО «Бергауф Лашичево», Татарстан)

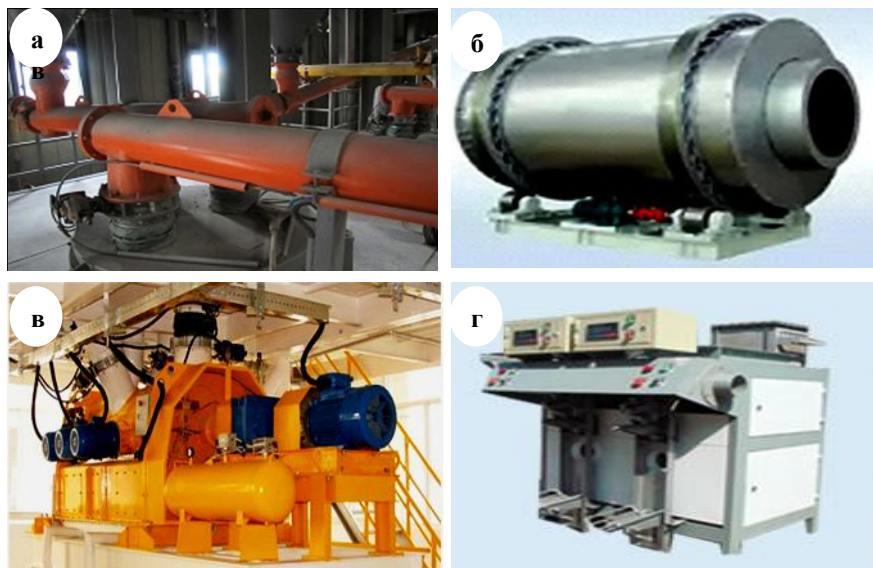


Рис. 2.38. Основное оборудование предприятий по производству ССС: а – дозатор, б – барабанная сушилка, в – смеситель компонентов, г – машина упаковочная

Основные показатели качества сухих строительных смесей определяются их видом и назначением:

- *растворные смеси* (ГОСТ 28013): подвижность, водоудерживающая способность (90-95 %), расслаиваемость (не более 10 %), плотность (тяжелые –  $\rho > 1500 \text{ кг/м}^3$ , легкие –  $\rho < 1500 \text{ кг/м}^3$ );
- *штатлевки* (ГОСТ 10277): цвет, внешний вид, условная вязкость, способность шлифоваться, прочность при ударе;
- *плиточной клей*: остаток на сите (н.б. 0,5 %); прочность на отрыв (н.м. 5 МПа); образование засыхающей пленки (не ранее 10 мин); сползание плитки (н.б. 0,5 мм); время для корректировки (н.м. 10 мин);
- *изделия*: прочность при сжатии (М4-М200), морозостойкость (F10-F100), средняя плотность.

#### **2.2.4 Технология наномодифицированных сухих строительных смесей**

Наномодифицированные сухие строительные смеси – это смеси, содержащие различные функциональные добавки ультра- и нано-

размеров, причем в значительно меньшем количестве, которые в значительной степени улучшают основные свойства готовых изделий.

*Наномодифицирование в технологии ССС* подразумевает применение наномодифицированных порошков хотя бы одного из используемых минеральных вяжущих (гипсовых, известковых). Основное достоинство использования наномодифицированных порошков вяжущих – повышение прочности конечных изделий, хотя при этом возможно существенное увеличение и других важных показателей (в первую очередь – повышение водостойкости).

*Основные факторы, препятствующие* в настоящее время повсеместному широкому внедрению технологии наномодифицированных сухих строительных смесей:

- *значительная дороговизна модификаторов;*
- *зависимость от импортных поставок;*
- *относительно высокий расход модификаторов* (до 15 %), причем только для решения одной из задач (например, гидроизоляции).

Кроме того в индустрии ССС основное внимание уделяется созданию новых и совершенствованию имеющихся модификаторов на основе эфиров крахмала и целлюлозы, которые малоэффективны по ряду причин. Прежде всего, частицы минеральных вяжущих (известь, цемент или гипс), а также присутствующие в смеси наполнители при замесе с водой покрываются «клеевой» пленкой, которая в той или иной степени сдерживает и замещает их рабочие возможности, превращая значительную часть вяжущего в дополнительный наполнитель.

*Технология наномодифицированных сухих строительных смесей* аналогична технологии обычных ССС и состоит из тех же основных стадий:

- *тонкое измельчение компонентов;*
- *дозировка модификатора;*
- *перемешивание до получения гомогенной массы.*

Блок-схема производства наномодифицированных ССС на основе гипсовых и известковых вяжущих представлена на рис. 2.39.

Стадия перемешивания компонентов до образования гомогенной массы ССС при кажущейся своей простоте является одной из наиболее сложных. При этом возможны 2 основных варианта:

- *предварительное смешение компонентов модификаторов с вяжущими и последующее перемешивание с песком;*
- *смешение песка с вяжущими и последующее перемешивание с наномодификаторами.*



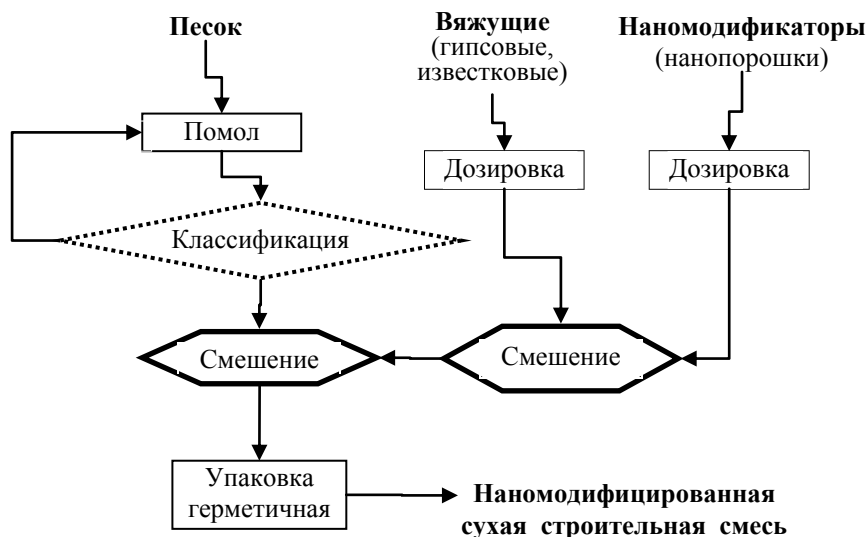


Рис. 2.39. Блок-схема получения наномодифицированных ССС

Технология наномодификации известковых вяжущих нанобиоактиваторами – пример использования биомодификаторов, изготовленных из природных биокomпонентов. Основной целью при этом, наряду с увеличением прочности изделий, является достижение пожизненного противодействия их различным видам плесени.

Основные достоинства биомодификаторов – экологичность, низкая стоимость, низкая потребность. Так, например, нанобиомодификатор БэСТ позволяет в небольших концентрациях (0,4-2,3 % – в зависимости от назначения изделий) существенно увеличить прочность изделий.

Принцип действия биомодификаторов заключается в том, что они в присутствии воды «включают» механизм саморегенерации дефектов изделий, образующихся в результате внешнего разрушающего воздействия природной или искусственной среды, и в конечном итоге приводят к восстановлению «кожного» покрова. Эффект саморегенерации заимствован у моллюсков, т.к. материал их раковин состоит из наноразмерных частиц  $\text{CaCO}_3$ , связанных между собой клеящим составом на основе смеси белков, и такой тип наноструктур обеспечивает чрезвычайно высокую прочность раковины, а также блокирование возникающих трещин.

Изделия с трещиной (или даже расколотое), например, полученные затворением известково-цементной ССС, при помещении в них воду в начальный момент впитывают воду в микротрещины, но через некоторое время эти микротрещины «залечиваются».

Опыт «заживления» дефектов заключается в следующем: чашу, изготовленную из известково-цементной смеси, сначала раскалывают пополам, затем аккуратно складывают эти половинки точно по линии раскола, привязывают (чтоб чаша не развалилась при наполнении водой) и наполняют водой (рис. 2.40).

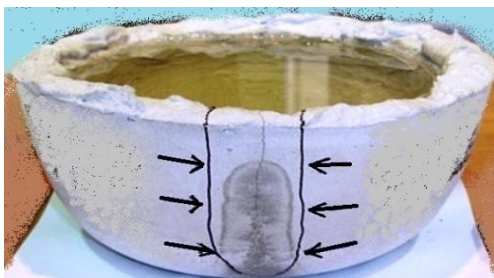


Рис. 2.40. Демонстрация эффекта «заживления» поврежденного изделия, изготовленного из известково-цементной смеси

При этом вода в начальный момент (10-15 мин) достаточно интенсивно просачивается через трещину (ее доливают в чашу). В последующие 5-7 ч штукатурная масса продолжает набирать необходимое количество влаги для процесса саморегенерации (при этом вода еще просачивается через трещину). В дальнейшем примерно через 30-40 ч просачивание прекращается и целостность изделия полностью восстанавливается (на месте трещины остается лишь темное пятно и пограничный ореол). Опыт продолжался в течение года, причем даже при минусовых температурах, и при этом лед не разрывал чашу, а после таяния льда вода через трещину не просачивалась.

Технология наномодификации известковых вяжущих наночастицами серебра призвана решать проблему антигрибковой защиты зданий и сооружений. Данная проблема особенно остра в регионах с влажным климатом. Следует подчеркнуть, что при этом поражаются не только помещения, но и человеческий организм (в Санкт-Петербурге, например, грибковыми заболеваниями страдают ~ 20 % жителей), что ведет к ослаблению иммунитета, аллергическим реакциям и т.д.).

Отличительная особенность данной технологии заключается в том, что в известковые вяжущие вводят *нанобиомодификаторы с наночастицами серебра* размером 5-15 нм (серебро способно противостоять воздействию практически всех разновидностей патогенных микробов, вирусов и грибов, которых насчитывается около 700).

*Серебро* в ультрадисперсном состоянии даже при естественной влажности генерирует  $\text{Ag}^+$ -ионы, которые подавляют патогенные микроорганизмы (общеизвестно, что для развития грибка необходима более влажная среда). Следовательно, серебро изначально является эффективным антисептиком, и чем выше его концентрация, тем больше бактерицидный эффект (например, кишечная палочка при концентрации  $\text{Ag}^+ \sim 0,05$  мг/кг погибает через 2 ч, а при  $\text{Ag}^+ \sim 0,5$  мг/кг – через 20 мин).

*Биомодифицированные сухие строительные смеси* можно использовать для производства «экологических» стройматериалов.

### 2.3 Технология и модификация нанонаполненных гидравлических вяжущих

*Гидравлические вяжущие*, в отличие от воздушных вяжущих (*гипсовые и известковые вяжущие*), твердеют в водной среде.

Различают *гидравлические вяжущие*, в первую очередь, по виду клинкера и вещественному составу:

- *гидравлические вяжущие на основе портландцементного клинкера* (портландцемент, портландцемент с добавками и т.д.);
- *гидравлические вяжущие на основе глиноземистого клинкера*.

Цементная промышленность выпускает в качестве строительного материала преимущественно *портландцемент* на основе известняка и глины, а *глиноземистый цемент* на основе *бокситов* производится лишь в небольших количествах для специальных целей.

*Портландцемент* – основной вид строительного гидравлического вяжущего, получаемого совместным тонким измельчением портландцементного клинкера и гипса.

*Клинкер* – продукт обжига до спекания (размером 10-60 мм) сырьевого состава, состоящего из известняка и глины, обеспечивающего преобладание силикатов кальция (*гипс* служит для регулирования сроков схватывания и добавляется лишь в небольших количествах: обычные цементы – 1-3,5 %, высокопрочные быстротвердеющие – 1,5-4 %).

*Основные соединения портландцемента:*

- «алит» –  $C_3S$  ( $Ca_3SiO_5$  или условный состав –  $3CaO \cdot SiO_2$ );
- «белит» –  $\beta-C_2S$  ( $Ca_2SiO_4$  или  $2CaO \cdot SiO_2$ );
- *трехкальциевый алюминат* –  $C_3A$  ( $Ca_3Al_2O_6$  или  $3CaO \cdot Al_2O_3$ );
- *алюмоферриты* – от  $C_8A_3F$  ( $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) до  $C_2F$  ( $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ).

Суммарное содержание «алит+белит» в клинкере должно быть более 67 % (от массы клинкера), а отношение ( $CaO/SiO_2$ ) > 2,0.

*Условно-оксидный состав портландцемента (%)*:  $CaO$  – 62-76,  $SiO_2$  – 20-23,  $Al_2O_3$  – 4-7,  $Fe_2O_3$  – 2-4 (в виде силикатов, алюминатов и т.д.). *Предельно допустимые содержания свободных  $CaO$  и  $MgO$  регламентированы в пределах*:  $CaO_{CB} < 1 \%$ ,  $MgO_{CB} < 5 \%$ .

Портландцемент выпускают без добавок и с различными добавками (для экономии цемента и регулирования его свойств).

*Классификация гидравлических вяжущих* (наряду с классификацией по виду клинкера) осуществляется по виду и содержанию добавок (ГОСТ 31108-2003):

- 1 тип – ЦЕМ I – портландцемент;
- 2 тип – ЦЕМ II – портландцемент с минеральными добавками;
- 3 тип – ЦЕМ III – шлакопортландцемент;
- 4 тип – ЦЕМ IV – пуццолановый цемент;
- 5 тип – ЦЕМ V – композиционный цемент.

По содержанию добавок цементы подразделяют на подтипы: подтип А – 6-20 % добавок и подтип В – 21-35 %.

*Классификация цементов по другим показателям* (прочность, скорость твердения, сроки схватывания) представлена в табл. 2.11.

*Таблица 2.11 – Классификация гидравлических вяжущих (Н – нормально твердеющий, Б – быстротвердеющий)*

Класс прочности	Прочность на сжатие, МПа			Начало схватывания, мин	Равномерность изменения объема, мм
	2 сут.	7 сут.	28 сут.		
22,5Н	—	н.м. 11	22,5-42,5	н.м. 75	н.б. 10
32,5Н 32,5Б	— н.м. 10	н.м. 16 —	32,5-52,5		
42,5Н 42,5Б	н.м. 10 н.м. 20	— —	42,5-62,5	н.м. 60	
52,5Н 52,5Б	н.м. 20 н.м. 30	— —	н.м. 52,5	н.м. 45	

*Примеры условных обозначений различных типов цемента:*

- *портландцемент ЦЕМ I 42,5Б ГОСТ 31108-2003* (клинкер (95-100 %) + добавки (0-5 %), класс прочности 42,5, быстротвердеющий);

- *портландцемент с добавками ЦЕМ II/A-II 32,5Н ГОСТ 31108-2003* (клинкер (80-94 %) + известняк (6-20 %) + добавки (0-5%), класс прочности 32,5, нормальнотвердеющий);

- *шлакопортландцемент ЦЕМ III/A-III 32,5Н ГОСТ 31108-2003* (клинкер (80-94 %) + шлак (6-20 %), класс прочности 32,5, нормальнотвердеющий);

- *пуццолановый цемент ЦЕМ IV/A (П-3-МК) 32,5Н ГОСТ 31108-2003* [клинкер (65-79 %) + пуццоланы, золы, микрокремнезем (21-35 %), класс прочности 32,5, нормальнотвердеющий].

Наряду с этими обозначениями в настоящее время сосуществуют и старые обозначения цемента, где виды добавок не уточняются, и все они обозначаются буквой *Д* (добавка) и *М* (марка), например: ПЦ М500 Д20 для ЦЕМ II/A-К (Ш-П) 42,5 Н.

*Портландцемент и глиноземистый цемент* имеют много разновидностей (*белый портландцемент, цветной портландцемент, гипсоглиноземистый цемент* и др.), каждая из которых применяется в виде различных изделий практически повсюду вокруг нас.

*Основное сырье* для производства гидравлических вяжущих – *известняк и глина*.

*Глина* – осадочная тонкообломочная горная порода, состоящая в основном из глинистых минералов каолинитовой, монтмориллонитовой и гидрослюдистой групп ( $d < 0,001$  мм, доля частиц с  $d > 0,2$  мм должна быть меньше 10 %). *Условный оксидный состав глин*:  $\text{SiO}_2$  – 60-80 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5-20 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3-15 %. *Каолинит* –  $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  – условно  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – является основным минералом глин. *Монтмориллонит* –  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (иначе – *намоглина*) – обладает способностью к сильному набуханию и имеет ярко выраженные сорбционные свойства. *Гидрослюды* – группа минералов класса силикатов (иллит, вермикулит, глауконит), отличаются большим содержанием связанной воды, легко удаляющейся при нагревании).

Глины характеризуются по величине *огнеупорности* (свойство противостоять действию высоких температур, не расплавляясь): *огнеупорные* – более  $1580^\circ\text{C}$ , *тугоплавкие* –  $1350$ - $1580^\circ\text{C}$ , *легкоплавкие* – менее  $1350^\circ\text{C}$ .

*Наполнители* – инертные материалы, добавляемые к портланд-цементному клинкеру с целью уменьшения расхода и регулирования усадочных характеристик изделий – это прежде всего дешевые и доступные минеральные неорганические материалы, в частности, тонкоизмельченный известняк ( $\text{CaO} > 75\%$ , содержание илистых и глинистых примесей менее 1 %) и песок (в том числе микрокремнезем).

*Корректирующие добавки* – вещества, добавляемые в шихту *известняк+глина* для оптимизации состава клинкера:

- при нехватке  $\text{SiO}_2$  – кварцевый песок, опока, трепел и т.п. (содержание  $\text{SiO}_2 > 70\%$ );
- при нехватке  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – пиритные огарки (отходы производства  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
- при нехватке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – боксит, маложелезные глины и др. (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 30\%$ ).

*Активные минеральные добавки – АМД* (минеральные добавки составляют до 20 % – для экономии цемента) – это не вяжущие тонкомолотые вещества, которые при смешивании с вяжущими и водой образуют тесто, способное после твердения на воздухе продолжать твердеть и в воде. Активные минеральные добавки классифицируют, в основном, по происхождению: природные, искусственные и отходы промышленности. Природные активные минеральные добавки делятся на *вулканические* (различные алюмосиликаты – пепел, пемза, туф и др.), образовавшиеся при извержении вулканов, и *осадочные* (в основном активный кремнезем – диатомиты, трепел, опоки), образованные при осаждении в водоемах остатков растений. Искусственные активные минеральные добавки и отходы промышленности представляют собой преимущественно доменные и топливные шлаки, нефелиновый (белитовый) шлам и т.п.

*Специальные и технологические добавки* – это незначительные количества органических или неорганических веществ или материалов (не превышающих 1 %), добавляемых в цемент для регулирования тех или иных его свойств (при этом предельное количество сухих органических добавок не должно превышать 0,5 % мас).

Изделия, изготавливаемые на основе портландцемента, а также его смеси с другими вяжущими, весьма многообразны, и мы живем в их окружении (рис. 2.41).

Общий вид предприятий по производству *портландцемента и бетона* на основе портландцемента (с добавлением инертных наполнителей и модификаторов) представлен на рис. 2.42.



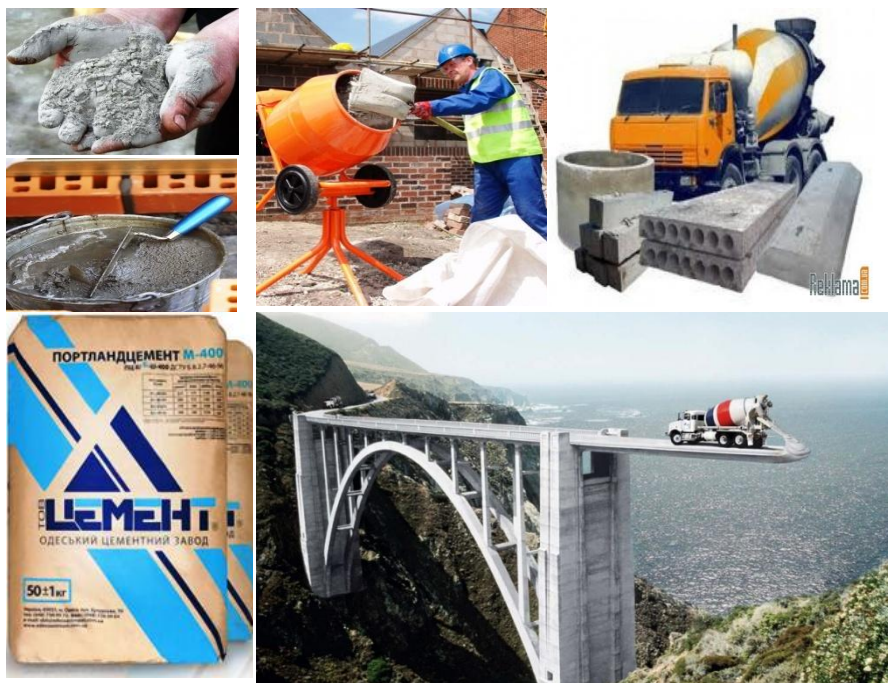


Рис. 2.41. Гидравлические вяжущие и изделия на их основе

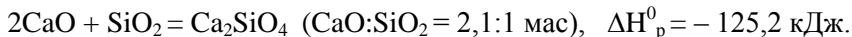
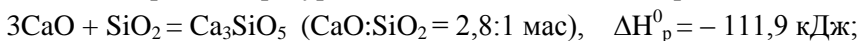


Рис. 2.42. Общий вид предприятий по производству цемента и бетона



### 2.3.1 Физикохимия процессов получения гидравлических вяжущих

Получение портландцемента путем спекания шихты известняка с глиной при температуре 1300-1400<sup>0</sup>С основано на реакциях:



*Протекание реакций при высоких температурах* между твердыми частицами CaO и SiO<sub>2</sub> обусловлено тем, что в данном случае колебательные движения атомов и ионов в кристаллических решетках твердых веществ становятся очень интенсивными. Благодаря этому происходит «отрыв» ионов (атомов) от положения равновесия в данном узле решетки и переход их в новое положение (как внутри решетки, так и вне ее), в результате чего происходит обмен атомами и ионами между веществами с образованием новых соединений.

*Оптимальные соотношения оксидов в клинкере* характеризуются величиной коэффициента насыщения (KH = 0,88-0,92), силикатным (кремнеземным) модулем (n = 1,9-2,6) и глиноземистым (алюминатным) модулем (p = 0,9-1,6):

$$\text{KH} = \frac{\% \text{CaO} - 1,65 \cdot \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35 \cdot \% \text{Fe}_2\text{O}_3}{2,8 \cdot \% \text{SiO}_2};$$

$$n = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}; \quad p = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

*Оптимальные соотношения компонентов* цемента составляют:

- C<sub>3</sub>S:C<sub>2</sub>S = 52-62 %:14-24 % (Σ = 75-78 %);

- C<sub>3</sub>A:C<sub>4</sub>AF = 1:2 мас (Σ = 18-22 %) – плавляная часть соединений, необходимых для образования гранул клинкера.

Для образования необходимого количества легкоплавких соединений в шихту добавляют полевые шпаты (K<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> – ортоклаз, Na<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> – альбит, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> – анортит).

*Спекание клинкера* можно разделить на несколько стадий:

- *плавление и растворение* (переход продуктов твердофазных реакций из твердой фазы в жидкую);

- *диффузия ионов* (перемещение в растворе ионов реагирующих компонентов к местам образования новых твердых фаз);

- *кристаллизация алита* и образование твердых фаз из расплава.

При получении клинкера условно выделяют 6 зон, в каждой из которых происходят те или иные превращения (табл. 2.12).

Таблица 2.12 – Зоны обжига шихты (известняк+глина) и основные процессы в них

Зона	Процессы	Затрата тепла	Длина печи, %
1. Испарение (100-200 <sup>0</sup> C)	Удаление гигроскопической влаги	~ 35 %	50-60
2. Подогрев (200-600 <sup>0</sup> C)	Сгорание органики, дегидратация и разложение глин, распад водных алюмосиликатов		50-60
3. Декарбонизация (900-1200 <sup>0</sup> C)	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	~30-35 %	20-25
4. Экзотермические реакции (1200-1300 <sup>0</sup> C)	$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5$ $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ $4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$		7-10
5. Спекание (1300-1450 <sup>0</sup> C)	Частичное плавление материала		10-15
6. Охлаждение (1300-1000 <sup>0</sup> C)	Кристаллизация клинкера, образование стекла		2-4

Портландцементный клинкер состоит из кристаллов  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ , между которыми размещаются кристаллы  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$  («промежуточное вещество»), а также из стекловидной фазы (рис. 2.43).

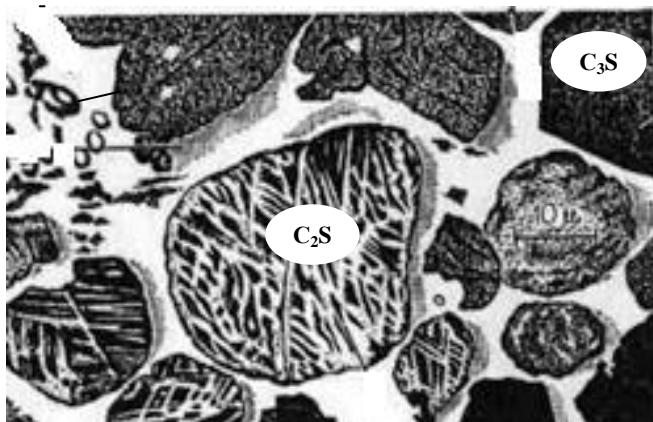
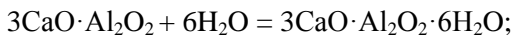
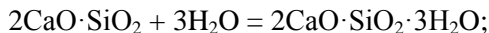


Рис. 2.43.  
Структура цементного клинкера

*Схватывание портландцемента* является результатом образования различных гидросиликатов переменного состава:



*Твердение портландцемента* можно разделить условно на три периода:

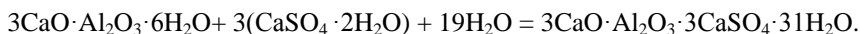
1) *период растворения* (химическое взаимодействие компонентов до получения насыщенного раствора новых соединений);

2) *период коллоидации* (выделение новых соединений в виде геля);

3) *период кристаллизации или твердения*: сближение гелеобразных новообразований и превращение их в кристаллов, что сопровождается увеличением прочности (рис. 2.44).

При этом в начальный период наблюдается образование  $Ca(OH)_2$  (до ~15 % от массы цементного камня) и длинноволокнистых гидросиликатов, примерно через 3-7 мин проявляется гидросульфат алюмината кальция («эттрингит»). В дальнейшем длинноволокнистые гидросиликаты перекристаллизуются в коротковолокнистые, а спустя примерно неделю в системе начинается образование гидроалюмоферритов.

*Роль гипса при твердении цемента* заключается в регулировании скорости гидратации. В отсутствие гипса из-за высокой скорости гидратации  $C_3A$  образовавшийся  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  кристаллизуется в течение 1-2 мин, что приводит к быстрому схватыванию цементного теста. Следовательно, работать с таким тестом становится невозможным, т.к. за это время практически нельзя даже успеть перемешивать смесь, а ведь нужно еще время для ее транспортирования, укладки и уплотнения в форме. В присутствии гипса (3-5 % в зависимости от количества  $C_3A$ ) процесс гидратации протекает еще быстрее с образованием эттрингита:



Из-за малого количества добавки гипса количество эттрингита тоже относительно невелико, его хватает лишь для обволакивания це-

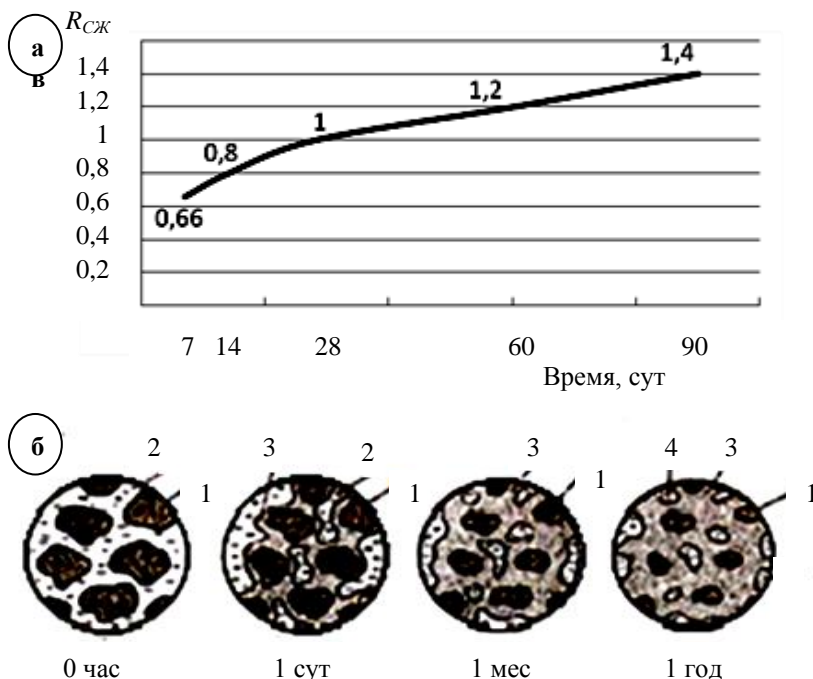


Рис. 2.44. Твердение цемента: а – рост прочности цемента во времени ( $R_{сж}$ ); б – схема взаимодействия зерен цемента с водой в различные сроки твердения: 1 – зерно цемента, 2 – вода; 3 – гидратные новообразования; 4 – воздушные поры

цементных зерен (а не каждой частицы цемента). Кристаллизуясь, эттрингит образует на поверхности агрегатов трудно растворимую корку (пленку), что препятствует проникновению воды к еще непрореагировавшим частицам цемента. Из-за нехватки воды процесс гидратации  $C_3S$  и  $C_2S$  замедляется, следовательно, уменьшается и время твердения всей массы цемента (на 3-5 ч).

Оптимальная добавка гипса для каждого вида цемента может быть установлена только на основе данных экспериментальных помоллов в заводских мельницах до оптимального гранулометрического состава.

Прочность продуктов гидратации максимальна в случае алита и минимальна для  $C_3A$  (продукты гидратации белита в начальный момент имеют небольшую прочность, однако потом практически достигают прочности продуктов гидратации алита). Эттрингит в даль-

нейшем, по мере роста кристаллов  $\text{CaO}_{0,8-1,5} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{2,2-1}$ , постепенно разрушается.

*Основные показатели качества гидравлических вяжущих:*

- *тонкость помола* (остаток на сите №008 мм – не более 15 %);
- *удельная поверхность* (2500-3000  $\text{см}^2/\text{г}$ );
- *скорость гидратации* (7 сут. – 2-3 мкм, 28 сут. – 4-6 мкм);
- *водопотребность* (количество  $\text{H}_2\text{O}$  для гидратации ~ 21-28 %);
- *скорость схватывания* (не ранее 45 мин и не позднее 10 ч);
- *равномерность изменения объема при твердении*.

*Размер частиц цементного порошка* является одним из наиболее важных показателей его качества: для большинства видов из них  $d \approx 20-40$  мкм, следовательно, при средней плотности  $\rho \approx 3 \text{ г/см}^3$  эквивалентная удельная поверхность  $S_{\text{уд}} = 6/\rho \cdot d = 500-1000 \text{ см}^2/\text{г}$  (для достижения наноразмерного цемента  $d \approx 0,1$  мкм его необходимо измельчать до достижения  $S_{\text{уд}} = 6/\rho \cdot d \approx 200000 \text{ см}^2/\text{г}$  или  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

*Скорость схватывания различных видов цементов* различна (зависит от состава и размеров частиц) и оценивается по времени начала и конца схватывания (для нормальноотвердевающих цементов ориентировочно от 1-1,5 ч до 4-5 ч, соответственно).

*Равномерность изменения объема при твердении* – способность «лепешек» (полученных затворением цемента водой и их затвердевания) при выдержке в воде в течение суток сохранять форму, не образуя каких-либо трещин.

### **2.3.2 Технологические схемы производства гидравлических вяжущих**

*Основные способы* получения портландцемента, отличающиеся стадией измельчения компонентов шихты, следующие (табл. 2.13):

- *сухой* – сухое измельчение (шихту затем гранулируют водой до 10-14 %);
- *мокрый* – измельчение в водной среде (шлам влажностью до 30-50 %);
- *комбинированный* – измельчение в водной среде и частичное обезвоживание шлама до 16-18 % (обжигают в виде полусухой массы).

Сухой способ предпочтителен для стран с сухим климатом (из-за отсутствия необходимости дополнительной сушки сырья себестоимость цемента существенно уменьшается), при этом шихту известняк+глина увлажняют, полученные гранулы обжигают в печи.

Таблица 2.13 – Достоинства и недостатки различных способов производства портландцемента

Способ производства	Достоинства	Недостатки
1. Сухой	– Низкий расход тепла ( 3-4 МДж/кг); – малый объема выбросов; – высокая производительность	– Сложность достижения однородности; – поэтапная стабилизация состава
2. Мокрый (при высокой влажности)	– Упрощение измельчения; – высокая однородность сырьевых компонентов; – улучшенные санитарно-гигиенические условия	– Большой расход тепла (6-7 МДж/кг); – увеличение габаритов оборудования; – низкая производительность
3. Комбинированный	– Уменьшение расхода тепла; – высокая однородность сырьевых компонентов	– Усложнение технологии

Блок-схема сухого способа производства портландцемента представлена на рис. 2.45.

Принципиальная схема комбинированного (полусухого) способа производства портландцемента представлены на рис. 2.46. При этом тонкоизмельченный известняк смешивают с кусками (зернами) глины, смесь распускают в воде, далее шлам фильтруют и полученный влажный кек (~ 16-18 % воды) направляют в печь для обжига.

*Мокрый способ* производства портландцемента предпочтителен для условий России с ее преобладающим влажным климатом (рис. 2.47, 2.48).

*Основные стадии* мокрого способа производства портландцемента:

- *дробление известняка;*
- *тонкое измельчение известняка и различных добавок;*
- *смешение компонентов с корректирующими добавками;*
- *смешение измельченных компонентов с кусками (зернами) глины;*
- *распускание полученной смеси;*
- *обжиг шлама с получением портландцементного клинкера;*
- *совместный помол клинкера с гипсом.*

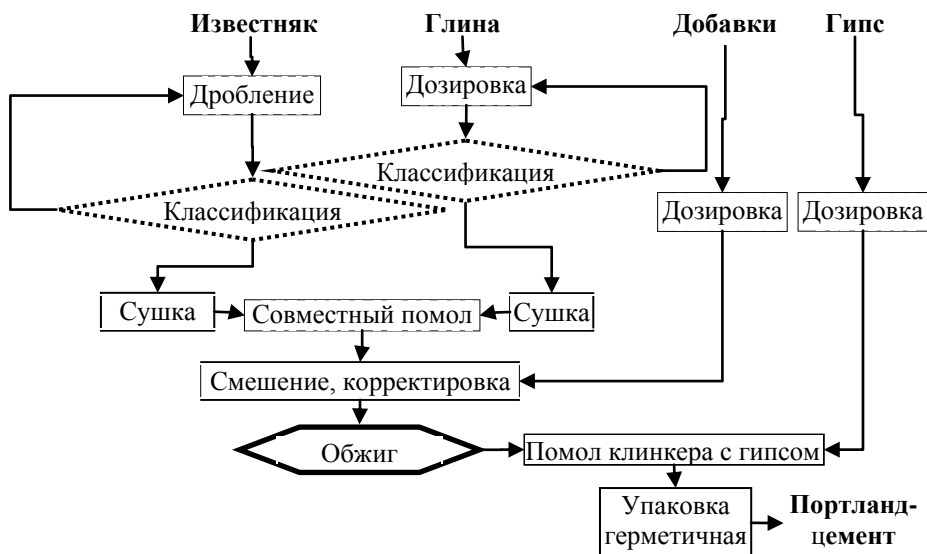


Рис. 2.45. Блок-схема сухого способа производства портландцемента

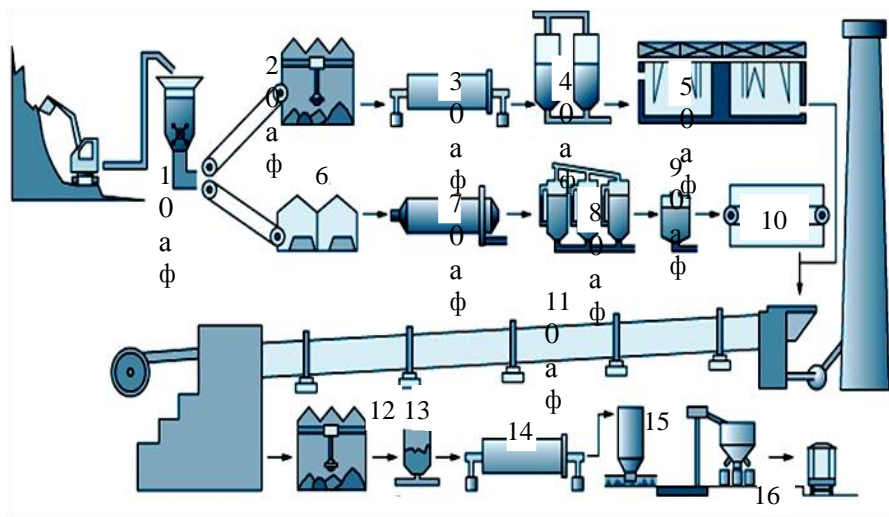


Рис. 2.46. Полусухой способ производства портландцемента: 1 – дробилка известняка; 2 – увлажнитель; 3 и 7 – мельницы; 4 – дозатор; 5 – бункер шлама; 6 и 8 – гомогенизаторы; 9 – гранулятор; 10 – сушилка; 11 – печь; 12 – бункер клинкера; 13 – бункер добавок; 14 – мельница цемента; 15 – бункер цемента; 16 – упаковочная машина



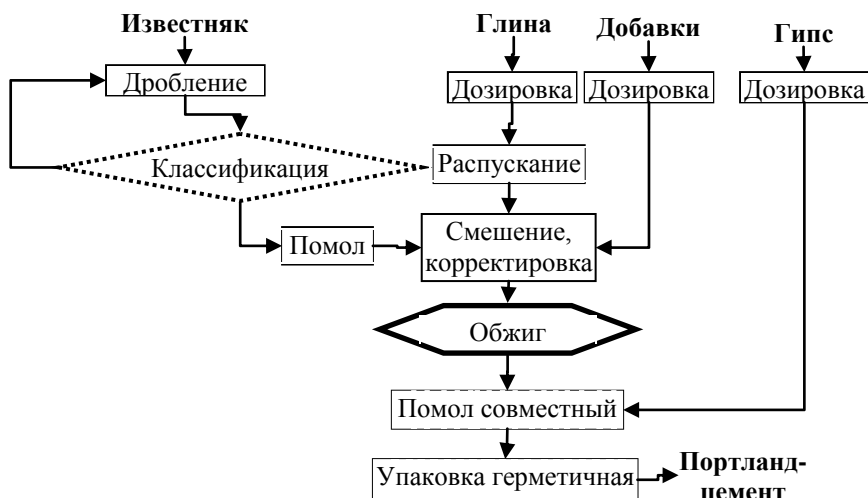


Рис. 2.47. Блок-схема мокрого способа производства портландцемента

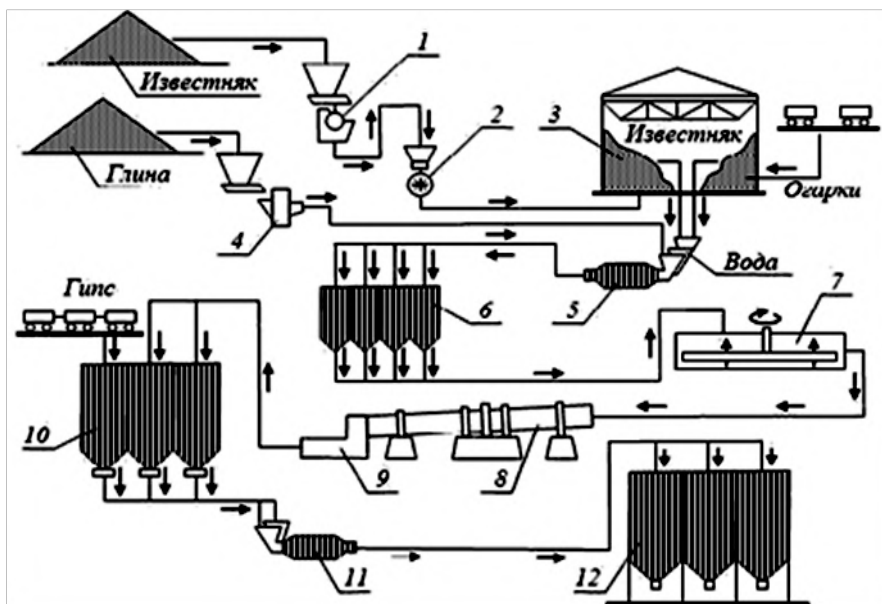


Рис. 2.48. Мокрый способ производства портландцемента: 1 – дробилка известняка; 2 – мельница известняка; 3 – бункер известняковой муки; 4 – дробилка глины; 5 – смеситель; 6 – бункер для смеси; 7 – болтушка; 8 – печь; 9 – холодильник; 10 – бункер клинкера; 11 – мельница; 12 – бункер цемента

Известняк из склада дробят в дробилке (1), измельчают в мельнице (2) и направляют в бункер известняковой муки (3). Глину предварительно дробят в дробилке (4) и направляют в смеситель (5), далее – в бункер для хранения смеси (6). Необходимое количество смеси направляют в болтушку (7) для «распускания» глины (диспергирования), полученный известняково-глинистый шлам затем подают в печь для обжига (8). Клинкер охлаждается на выходе из печи в холодильнике (9), затем поступает в бункер клинкера (10), куда подают и гипс. Смесь клинкера с гипсом измельчают в мельнице (11), полученный тонкоизмельченный цементный порошок поступает на хранение в бункер (12).

### ***2.3.3 Технология наномодифицированных гидравлических вяжущих***

*Гидравлическое вяжущее* – это лишь промежуточный продукт, поэтому его качество проявляется лишь в конечных изделиях, основным из которых является *бетон* (композиционный материал, получаемый затворением водой смеси портландцемента с инертными наполнителями – гравием, песком и т.д.).

*Наномодификаторы* – небольшие количества различных добавок, обладающих способностью управлять процессами фазообразования на наноуровне и на определенных стадиях синтеза способствующих получению материалов с уникальным комплексом свойств.

*Наномодифицированное гидравлическое вяжущее* – гидравлическое вяжущее, содержащее в своем составе наномодификаторы различного назначения (упрочняющие, структурообразующие, регуляторы водопотребления и т.д.).

*Изделия классифицируют по виду вяжущего*: гипсовые, цементные, известково-цементные, известково-гипсо-цементные изделия и т.д.

*Строительный раствор* – это промежуточный продукт между вяжущими и конечными твердыми изделиями, он представляет собой тщательно усредненную смесь *вяжущее+наполнитель+вода* (ориентировочно при соотношении 1:3:0,4 мас.).

*Классификация строительных растворов:*

- по назначению (кладочные, отделочные, специальные);
- по составу (простые, сложные, воздушные, гидравлические);
- по плотности (тяжелые и легкие).

*Свойства строительного раствора* включают в себя свойства растворной смеси и затвердевшего цементного камня:

- *подвижность* (марка от П<sub>к</sub>, П<sub>к</sub> 2, П<sub>к</sub> 3, П<sub>к</sub> 4);
- *водоудерживающая способность* (90-93 %);
- *расплаиваемость* (не более 10 %);
- *температура применения*;
- *средняя плотность* (при  $\rho > 1500 \text{ г/см}^3$  – тяжелые растворы);
- *влажность* (для сухих растворных смесей – не более 0,1 %);
- *прочность* затвердевшего строительного раствора на сжатие (марка М4÷М200);
- *водоудерживающая способность*.

*Марка гидравлического вяжущего* – это предел прочности на сжатие стандартных образцов-балочек (40х40х160 мм), полученных из смеси с песком (1:3) при затворении водой  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ц} = 0,4 \text{ мас.}$

*Марка строительного раствора* – предел прочности при сжатии образцов (40х40х160 мм), изготовленных из рабочей растворной смеси, через 28 ч после затвердения водой (через 3 сут. достигается примерно 25 % прочности от марочной, 7 сут. ~ 50 %, 90 сут. ~ 130 %).

Составы некоторых марок строительного раствора (П – песок, И – известь в виде пушонки, теста или известкового молока):

*М300* (смесь ПЦ М500:И:П = 1:0,15:2,1 или ПЦ М400:И:П = 1:0,07:1,8);

*М100* (смесь ПЦ М500:И:П = 1:0,5:5,5 или ПЦ М300:И:П = 1:0,2:3,5).

*Условное обозначение* строительного раствора: *смесь сухая, легкая, штукатурная на цементном вяжущем, марки по прочности М50, по подвижности – П<sub>к</sub> 3, средней плотности D900*;

или другой вариант: *смесь сухая растворная штукатурная, цементная, М50, П<sub>к</sub> 3, D900, ГОСТ 28013-98*.

*Основные показатели качества* цементного камня (бетона):

- *прочность* (на сжатие, изгиб, разрыв и т.д.);
- *водостойкость*;
- *морозостойкость* (от F10 до F200 в зависимости от вида и назначения изделий).

Изделия на основе портландцемента являются наиболее прочными по сравнению с изделиями из гипсовых и известковых вяжущих. Несмотря на это, прочность бетонов на сжатие остается относительно низкой (50-60 МПа) по сравнению с теоретически возможной прочностью (250-350 МПа). К тому же очень низкая прочность на изгиб – меньше примерно в 10 раз (это связано с тем, что при изгибе коротко-

волоконистые гидросиликаты кальция выдергиваются из переплетенной массы).

*Модифицирование гидравлических вяжущих* путем введения в них различных добавок является наиболее перспективным направлением решения проблемы упрочнения бетонов, а также получения изделий с заданными свойствами.

*Эффект упрочнения бетонов* при введении добавок может быть достигнут за счет:

- *армирования волокнистыми наполнителями* (в т.ч. наноразмерными);
- *развития в цементном камне волокнистых форм гидросиликатов кальция*;
- *уменьшения водопотребности* (при большой водопотребности бетон получается пористым, следовательно, непрочным).

*Основные способы модифицирования вяжущих для повышения прочности бетонов:*

- *модифицирование механоактивацией*;
- *модифицирование ультрачастицами* (например, микрокремнезем);
- *модифицирование наночастицами* (например, наноуглерод);
- *модифицирование природными наноматериалами* (например, хризотил-асбест);
- *модифицирование наноразмерными промышленными отходами*.

*Модификация портландцемента механоактивацией* – наиболее простой способ повышения качества бетонов путем уменьшения размера частиц цемента. У обычного портландцемента  $S_{уд} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$  (при  $\rho \approx 3 \text{ г/см}^3$  условный диаметр  $d \sim 10 \text{ мкм}$ ), и он вступает в химическую реакцию с водой лишь на четверть своего объема. Следовательно, можно было бы ожидать, что при уменьшении размера частиц до  $d \approx 2\text{-}3 \text{ мкм}$  ( $S_{уд} \sim 10000 \text{ см}^2/\text{г}$ ) будут возрастать как скорость, так и конечная степень гидратации (следовательно, прочность увеличится).

Недостатком данного способа является то, что из-за гигроскопичности цемент имеет высокую степень агломерации и поэтому измельчение его до микрочастиц (особенно перед приготовлением бетона) является весьма дорогостоящим и экономически невыгодно.

*Модификация портландцемента ультрачастицами* является одной из технологий, осуществляемых в промышленном масштабе уже достаточное долгое время. При этом в качестве модификатора

применяют ультрачастицы кремнезема (коллоидный  $\text{SiO}_2$  – побочный продукт при производстве ферросилиция и металлического кремния). Повышение прочности конечного бетона при этом достигается благодаря повышению степени уплотнения строительного раствора в период его твердения: мелкие инертные частицы кремнезема занимают пространство, образованное между зернами крупного наполнителя (песок), которое заполнено жидкой фазой, и, следовательно, количество воды эквивалентно уменьшается, а прочность – возрастает. При замене части кварцевого песка кремнеземом каких-либо особых проблем его введения и гомогенизации смеси не возникает.

*Модификация портландцемента наноуглеродом* приводит к существенному увеличению прочности бетонов даже при незначительном содержании. При этом для производства крупнотоннажных материалов, к числу которых относятся вяжущие, особое место занимают фуллероиды (одно- и многослойные нанотрубки), которые значительно более дешевые. Упрочнение цементных растворов и бетонов при введении фуллеренов заключается в том, что гидратированный фуллерен  $\text{C}_{60}$   $\text{H}_y\text{Fn}$  прочно удерживает на своей поверхности слой ориентированных молекул воды толщиной 20-80 нм, а также оказывает структурирующее действие. Так, например, с использованием бетона, модифицированного наноуглеродом (производства фирмы «Байер» г. Леверкузен, Германия) построен пешеходный мост через небольшую реку (при этом толщина моста получилась значительно меньше аналогичных).

*Недостатком* данного способа в настоящее время является относительно высокая стоимость наночастиц. Несмотря на небольшую концентрацию их в портландцементе, с учетом больших объемов производства бетонов общая потребность в наночастицах получается весьма значительной и, следовательно, себестоимость конечных изделий – также высокой.

*Модификация портландцемента техногенными отходами* также является перспективным направлением в технологии производства высокопрочных строительных материалов с заданными свойствами, т.к. большинство отходов представлены наноразмерными частицами. Учитывая, что доля активных минеральных добавок в цементе достигает 40 %, использование, например, 1 т шлака с удельной поверхностью  $\sim 4000 \text{ см}^2/\text{г}$  в среднем экономит 0,7-0,8 т цемента (для сравнения – при использовании минеральных добавок типа трепела или опоки экономия значительно меньше и составляет лишь  $\sim 0,5 \text{ т}$ ).

*Недостаток* данного способа – непостоянство состава отходов (химического и фракционного), наличие большого количества примесей, которые могут проявлять свое отрицательное воздействие на прочность (водостойкость, морозостойкость и т.д.) изделий уже в период их эксплуатации.

Среди научно-технических центров, активно занимающихся технологией бетонов, наномодифицированных техногенными отходами, можно выделить Самарский государственный архитектурно-строительный университет, научно-технический центр «Прикладные нанотехнологии», (г. Санкт-Петербург) и некоторые другие.

*Модификация портландцемента природными наноматериалами* (хризотил-асбестом, антигоритом, таурином и т.д.) является относительно новым направлением в нанотехнологии вяжущих.

Хризотил-асбест ( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) благодаря своему свойству оказывать упрочняющее действие и повышать эластичность (прочность на изгиб) уже давно используется в производстве различных *асбестоцементных изделий*. Эффект возрастания прочности изделий не только на сжатие, но и на изгиб связан с нановолокнистой структурой хризотила, являющегося основным минералом асбеста. Он структурно относится к слоистым силикатам, тетра- и октаэдрические слои его структуры из-за их несоизмерности закручены в трубочки с внешним диаметром около 20 нм. Хризотил практически разделяется на пучки волокон диаметром 1-10 мкм, прочность которых на разрыв составляет 600-800 МПа, что соизмеримо с лучшими марками стали (рис. 2.49).

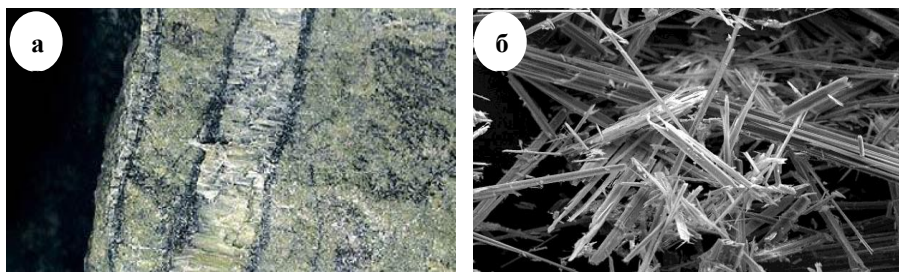


Рис. 2.49. Природные наноматериалы: а – серпентинит; б – волокна асбеста (электронно-микроскопический снимок)

Кроме того хризотил-асбест после измельчения до наноразмерного состояния используется для изготовления ремонтно-восстановительных составов (для восстановления изношенных метал-

лических трущихся поверхностей в различных механизмах). При этом реализуется новый принцип повышения ресурса движущихся механизмов, а именно – *самоорганизующаяся нанотехнология микромодифицирования поверхности* основного материала во время его работы. Сущность его заключается в следующем: серпентинит, введенный в смазку ремонтно-восстановительных составов, под воздействием выделяемой при трении энергии образуют на своих частицах активные центры зарождения и роста нанокристаллических структур в виде микропокрытий. Это приводит к сглаживанию поверхности трения и восстановлению первоначальных размеров деталей. В конечном итоге исчезают биения и вибрации в узлах трения, после чего процесс внедрения серпентинита в детали прекращается.

*Месторождение асбеста* – крупнейшее в мире – находится близ г. Асбест (Свердловская обл.), а Россия – мировой лидер добычи асбеста – 1 млн т (Китай – 0,4 млн т, Бразилия – 0,3 млн т.).

Несмотря на то, что асбестовая пыль является канцерогенным веществом при попадании в дыхательные пути (в соответствии с требованиями СанПиН 1.2.2353-08 «Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности») строительные асбестосодержащие изделия безопасны, и во многих странах он разрешен к применению в строительстве и промышленности.

### **2.3.4 Технология наномодифицированных бетонов**

Бетоны, синтезируемые в гидротермальных условиях, имеют гетерогенную структуру с дисперсностью фаз ориентировочных размеров ~ 10-1000 нм, поэтому с точки зрения материаловедения можно было любое производство силикатного изделия отнести к *нанотехнологии*.

Однако более корректным является другое определение *нанотехнологии бетона*– это направленный синтез материала с комплексом заданных свойств на всех этапах и уровнях синтеза (от сырья и до готового изделия).

В настоящее время термин «нано» в технологии цемента и бетона во многих случаях используется для привлечения инвестиций и рекламирования товаров, которые якобы обладают новыми необычными свойствами, с целью сбыта их по завышенным ценам («нанобетон», «нанораствор» «наногрунтовка» и т.п.)



*Наномодифицированный бетон* – конечный продукт твердения смеси наномодифицированных гидравлических вяжущих и наполнителей при затворении водой (раствором или суспензией с различными добавками).

*Наномодификаторы*, в отличие от простых модификаторов, позволяют улучшить те или иные свойства конечных изделий на порядок и выше (в случае бетонов, например, это позволит на практике достичь теоретической прочности, равной 300-350 МПа).

Как уже отмечалось выше, твердение и упрочнение бетонов определяется двумя основными взаимосвязанными процессами: *структурообразование* цементного камня и *уплотнение*.

Структурообразование при гидратационном твердении цемента и бетонов на их основе происходит за счёт развития полидисперсного, полиминерального искусственного конгломерата, в основе формирования которого лежит эволюция геометрической структуры. Она обусловлена увеличением объема кристаллогидратов по отношению к объему исходных цементных минералов, затворённых водой. При твердении портландцемента и его разновидностей происходит *двукратное увеличение объёма* (обусловленное химическим связыванием воды с образованием пористых высокодисперсных продуктов гидратации более низкой плотности по сравнению к исходному продукту).

*Уплотнение развивающейся системы* является следующим этапом твердения и сопровождается кристаллизационным срастанием отдельных кристаллитов и флокул поризованной гидратирующей массы. Следовательно, для упрочнения бетона необходимо повышение *степени уплотнения цементного камня* с помощью всевозможных добавок различного направленного действия, включая нанообъекты.

*Нанотехнология в производстве бетонов и стройматериалов* в настоящее время – это лишь преимущественно использование нанодобавок и нанопримесей.

*Технология наномодифицированных бетонов* отличается от технологии немодифицированных как составом сухой смеси (*вяжущее+наномодифицирующие добавки*), так и составом жидкости затворения (*вода+наномодифицирующие добавки*), а также способом их приготовления.

Варианты модифицирования бетонов:

- *производство бетонов, модифицированных наноэмульсией полимеров;*
- *производство самоочищающихся бетонов (на основе  $\text{TiO}_2$ );*

- *производство бетонов, модифицированных очень малым количеством наномодификаторов ( $\sim 10^{-6}$ - $10^{-7}$  по отношению к цементу);*
- *производство бетонов, модифицированных природными материалами, содержащими нанокремнезем (шунгит, шунгитсодержащие минералы).*

*Технология бетона, модифицированного наномодификаторами полимеров, разработана для получения нанобетона-консерванта (контейнеры радиоактивных отходов). Основные отличительные особенности защитного бетона-консерванта:*

- *газопроницаемость* (для отвода продуктов радиационного разложения воды);
- *водонепроницаемость* (препятствующая процессам проникновения радионуклидов в окружающую среду после их захоронения).

Установлено, что использование древесной омыленной смолы для образования нанопор (эта смола применяется также для производства полистиролбетона) позволяет получить бетон с требуемыми характеристиками. Указанный нанобетон-консервант отличается абсолютной водонепроницаемостью.

В технологии бетонополимеров реализуется идея улучшения свойств бетона на основе *модифицирования пористости*, например, методом пропитки бетона мономером с последующей его полимеризацией в порах бетона. Резкое снижение общей пористости цементного камня приводит к существенному улучшению всех основных показателей качества бетонов (прочности, морозостойкости и т.д.).

Недостатком данного способа является то, что в пенобетоне полимер блокирует и консервирует значительную часть непрогидратировавшегося клинкера (до 20-30 % цементных зёрен). Метод пропитки трудно применять для изготовления крупноразмерных несущих конструкций, поэтому он используется лишь при производстве изделий и конструкций для зданий и сооружений с агрессивными средами, а также для изделий с повышенными требованиями по водонепроницаемости и долговечности.

*Модификация нанобетонов путем предварительного введения в воду затворения очень малых количеств наномодификаторов (около  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  по отношению к цементу) – еще одно из перспективных направлений в нанотехнологии бетонов. Данный способ позволяет существенно снижать вязкость цементной смеси и сохранять её в течение продолжительного времени, при этом также возрастают прочность, водонепроницаемость изделий и т.д. Из-за малой потребности добавок*

вопрос увеличения себестоимости в данном случае практически не возникает, поэтому становится возможным производство бетонных изделий в больших объемах даже при высокой цене добавок.

*Технология нанобетонов с легкоочищающимися поверхностями* является необычным направлением, т.к. легкоочищающимися или самоочищающимися стараются делать стеклянные поверхности. *Сущность метода* заключается во введении в вяжущее частиц наноразмерного  $\text{TiO}_2$  (модификации рутила). Рутит при этом играет роль фотокатализатора, который при освещении солнечным светом окисляет на своей поверхности частицы органических веществ (т.е. компонентов загрязнений, обычно оседающих на поверхности фасадов зданий) до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, рутит способен окислять автомобильные выбросы (молекулы бензина, альдегидов,  $\text{CO}_2$ ), разрушать тела микроорганизмов и т.д. Это способствует не только к самоочищению бетонной стены, но и оздоровлению воздуха в населенном пункте. Производство бетонных изделий с фотокатализатором в настоящее время уже начато за рубежом (в России с использованием таких фотокатализаторов производят очистители и обеззараживатели воздуха).

*Технология магнезиально-цементного бетона, модифицированного* природным материалом, содержащим наночастицы углерода – *шунгитом* (единственный фуллеренсодержащий минерал) разработана также для получения нанобетона-консерванта. Следует сказать, что разработка и усовершенствование технологий с использованием этого уникального в своем роде минерала, в настоящее время осуществляется во многих областях (строительство, производство, медицина и т.д.).

Шунгит впервые открыл в конце XVIII в. академик Н.Я. Озерецковский в районе Онежского и Ладожского озер Карелии близ поселка Шуньга. Минерал представляет собой переходную стадию от каменного угля к графиту, основные элементы шунгита – углерод (до 90 %) и кремний ( $\text{SiO}_2$ ), а также примеси многих других химических элементов, которые и придают камню различные уникальные физико-химические и биохимические свойства (рис. 2.50).

По некоторым данным возраст минерала составляет более двух миллиардов лет (однако при этом ответ на вопрос о происхождении углеродистого минерала с примесями органики остается открытым, т.к. на планете в то время не было ни растительности, ни даже кислорода). Более достоверной является гипотеза его образования в более поздний период из органических донных отложений – *сапропеля*.

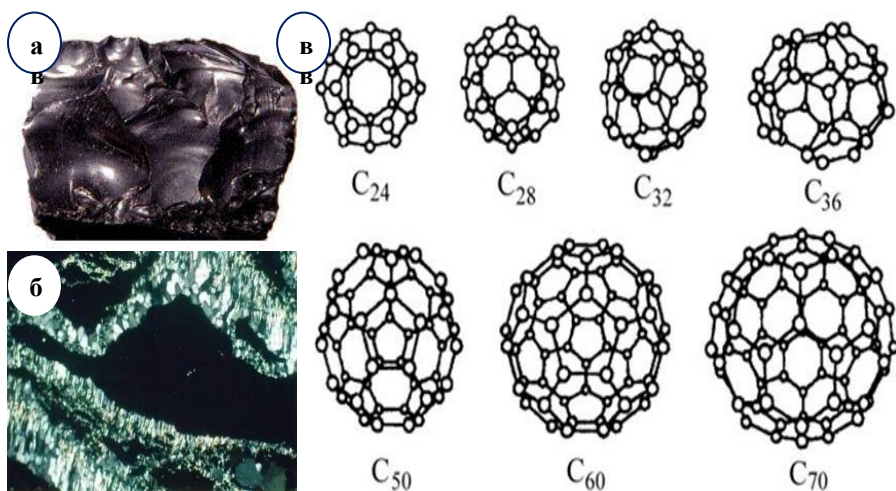


Рис. 2.50. Шунгит: а – внешний вид минерала; б – микрофотография шлифа Зажогинского шунгита при 300-кратном увеличении (черные прожилки – шунгит, беловатые – кварц; в – виды шунгитовых фуллеренов

*Месторождение шунгита* (единственное в мире с прогнозными запасами ~ 1 млрд т) находится близ с. Зажогино в Карелии, где попутно добывается и кремний (рис. 2.51). Состав шунгита: ~ 30 % углерода, остальное –  $\text{SiO}_2$  и различные силикаты с суммарным содержанием  $\text{C} + \text{SiO}_2 \approx 80-90\%$  (для изготовления водных фильтров считают пригодным только данную породу). Особый интерес к шунгиту в последнее время обусловлен именно наличием в нем фуллеренов (считается, что целебные свойства шунгита связаны с фуллеренами).

*Основные области применения шунгита:*

- *строительство сооружений* (тонкий плитняк 15-30 мм – для декоративной облицовки зданий и как напольные покрытия, например, полированные не тускнеющие плиты смоляно-чёрного цвета с редкими белыми прожилками в интерьерах метро и соборов гг. Москва, Санкт-Петербург);

- *дорожное строительство* (дорожные поребрики, щебенка);

- *ландшафтный дизайн* (шунгитовый плитняк с его высокой прочностью, гладкостью, морозоустойчивостью, низкой водопоглощаемостью является идеальным материалом для мощения дорожек);

- *очистка питьевой воды* (шунгитовый фильтр для очистки жидкостей и газов, минерализованная «шунгитовая вода»);



Рис. 2.51. Шунгит в природе и производстве: а – шунгитовая порода (Карелия); б – шунгитовое озеро; в – переработка шунгита на строительные плиты; г – шунгитовый плитняк в ландшафтном дизайне

- производство стойких противопожарных красок (необычайно стойкую черную шунгитовую краску – «олонецкая чернедь» – использовали еще на Александровском оружейном заводе для окрашивания пушечных стволов);

- очистка сточных вод (очистка ливневых вод вдоль дорог, покрытия бассейнов);

- медицина (первый в России курорт «Марциальные воды» под г. Петрозаводском на шунгитовых залежах по указу Петра Великого, производства медицинских изделий разного назначения, косметические мази и т.д.).



*Перспективные направления применения шунгита:*

- *топливо для доменных печей, а также углеродный восстановитель в металлургии* (при производстве чугуна, SiC и некоторых других, что обусловлено наличием углерода и аморфного SiO<sub>2</sub>);
- *сырье для получения легкого бетона* (на основе некоторых видов шунгитовых камней, обладающих способностью вспучиваться при высоких температурах);
- *наполнители в различных отраслях производств* (технология резины, пластмасс, красок и т.д.);
- *высокоэффективное экологически чистое минеральное удобрение* (благодаря наличию большого количества микрокремнезема, а также различных макро- и микроэлементов);
- *добавки к кормам животных и птиц* (в сельском хозяйстве при производстве мяса, молока, яиц и т.д.);
- *защитный материал от электромагнитного излучения* (при производстве электронной техники – компьютеров, телефонов и т.д.);
- *природный наноматериал* (в качестве тонкоизмельченной модифицирующей добавки в производстве минеральных вяжущих).

В области медицины, биологии и сельского хозяйства ведутся исследования по оценке различных свойств шунгита. Отмечается, что, например, добавка шунгитового зерна (~1-2 мм в количестве 1-1,5 %) в комбикорма кур способствует существенному увеличению (до 15 %) их сохранности, яйценоскости; кроме того, наблюдается возрастание массы яиц и толщины скорлупы. Перспективы применения шунгита в медицине связаны с его бактерицидными свойствами (изделия, изготовленные из шунгитосодержащих материалов, стойки против биопоражений). Указывается, что минерал обладает способностью оказывать нормализующее воздействие на организм человека даже в сверхмалых дозах (снимает болевые ощущения, способствует восстановлению ослабленных функций мышц и т.д.).

*Технология портландцементного и магнезиально-цементного бетона*, модифицированного природным материалом, содержащим наночастицы – одно из наиболее перспективных направлений в производстве *защитного бетона-консерванта*. При этом основное преимущество магнезиального цемента (цемент Сореля) перед портландцементным бетоном заключается в значительно большем содержании кристаллогидратной воды в его составе, главная задача которой – поглощение нейтронов, т.е. ослабление нейтронного излучения, сопутствующего гамма-излучению (табл. 2.14).

Таблица 2.14 – Количество воды, химически связанной с цементом

Цемент	Гидратная вода, % от массы цемента	
	в течение 1 мес	в течение 12 мес
Портландцемент	15	20
Шлакопортландцемент	15	20
Гипсоглиноземистый	28	32
Глиноземистый	25	30
Магнезиальный	35	40

В настоящее время в качестве вяжущего для производства «защитных» бетонов преимущественно используется *портландцемент* (заполнителями служат тяжелые материалы – баритовые, железорудные, чугунные, феррофосфорные и др.). С точки зрения содержания кристаллогидратной воды магнезиальный цемент является наиболее перспективным материалом (в некоторых странах, например, в США, он уже сегодня широко применяется в качестве защитного бетона типа «Брук Хавен»). Среди прочих достоинств магнезиального цемента также можно отметить быстрый темп нарастания прочности (через 1 сут. прочность бетона и растворов достигает 30-50 % от максимального значения, а через 7 сут. – 60-90 %).

*Наномодифицированный шунгитом портландцементный защитный бетон-консервант* (гарантированный срок захоронений радиоактивных отходов – 300 лет), например, имеет следующий состав: ПЦ (М500) : высокодисперсный шунгит : шунгитовый песок: добавки ( $\text{B}_4\text{C}$  и т.д.) : вода = 37:13:32:2:16 мас.

*Наномодифицированный шунгитом магнезиальный защитный бетон-консервант* принципиально отличается от портландцементного и состоит преимущественно из шунгита – до 85 % ( $\text{MgO} \sim 10\%$ ).

В качестве наполнителя преимущественно используют шунгитовые породы, хорошо поддающиеся измельчению (углерод  $\sim 30\%$ , силикатные частицы  $\sim 60\%$ , размеры частиц основных соединений и примесей – в пределах 10-60 нм). Теоретические основы данной технологии разработаны коллективом авторов под руководством академика В. В. Зуева, организовано также производство *магнезиального защитного бетона-консерванта* (например, компанией «Альфапол», г. Санкт-Петербург).

*Защитные свойства магнезиально-шунгитовых строительных смесей обусловлены особенностями их строения.* Магнезиальный це-



мент, как уже отмечалось, содержит значительно больше гидратной воды, а также имеет более высокую адгезию к шунгиту. При затворении *каустического магнезита* ( $\text{MgO}$ ) концентрированным раствором *бишофита* ( $\text{MgCl}_2$ ) вначале кристаллизуется неустойчивое метастабильное соединение  $\text{ГОХ-5}$  ( $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{H}_2\text{O}$  – 27 %), которое постепенно переходит в конечную устойчивую фазу  $\text{ГОХ-3}$  ( $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{H}_2\text{O}$  – 35 %). Высокая прочность этого соединения обусловлена его текстурой, отличающейся взаимным проращением спиралевидных трубчатых нитевидных агрегатов, наблюдаемых в сканирующем электронном микроскопе

*Магнезиальный цемент превосходит портландцемент* также по удельным массовым энергетическим параметрам (удельная энергии атомизации –  $E_m$ ), что сближает его с весьма стабильными минералами, которые являются наиболее устойчивыми природными химическими соединениями. *Коэффициент ослабления гамма-излучения* ( $v_m$ ) модифицированного шунгитом защитного магнезиального бетона (изолирующие панели, штукатурные и напольные смеси) при этом соизмерим с защитными бетонами на основе баритового наполнителя (табл. 2.15).

Таблица 2.15. Показатели защитных свойств различных бетонов

Наименование бетона	$E_m$ , кДж/г	$v_m$ , Тгц
Портландцементный	26	–
Наномодифицированный портландцементный (27 % ПЦ + 45 % шунгита)	36	16
Магнезиальный цемент	36	–
Наномодифицированный магнезиальный цемент (15 % МЦ + 85 % шунгита)	55	23

*Наномодифицированные шунгитом сухие строительные смеси* предназначены для применения в строительстве повсеместно в качестве штукатурки, напольных покрытий и т.д. Эти смеси обладают уникальной комбинацией свойств и способны защитить от различных видов радиационного и электромагнитного излучения (снижение уровня облучения людей радоном и другими природными радионуклидами; защита персонала от воздействия всех видов источников ионизирующих излучений и т.д.).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанотехнология в производстве вяжущих и различных конечных изделий на их основе (в основном строительных материалов) в настоящее время – это лишь преимущественно использование нанодобавок и нанопримесей.

Несмотря на наличие достаточного большого количества разработок по технологии наномодифицированных вяжущих и изделий на их основе, большинство из них реализованы преимущественно лишь в лабораторных или полупромышленных условиях.

Повсеместному широкому внедрению технологий производств наномодифицированных вяжущих препятствуют множество причин, основными из которых являются следующие:

- относительно высокая стоимость синтетических нанопорошков;
- проблемы диспергирования наночастиц (стремящихся к агрегированию за счет высокого значения поверхностной энергии) и стабилизация диспергированного состояния;
- отсутствии эффективного оборудования для гомогенизации малых количеств нанодобавок в большом объеме вяжущих;
- отсутствие надежной информации о возможных отрицательных последствиях их воздействия на здоровье людей и на экосистему в целом;
- длительность традиционных натуральных испытаний эксплуатационных свойств изделий нового поколения в лабораториях научно-исследовательских институтов (большинство из них не готовы выполнять работы на современном уровне и практически перекрыли доступ новым технологиям в строительство).

В настоящее время с учетом относительно высокой стоимости наночастиц, использование их целесообразно преимущественно в тех отраслях, где необходимо сочетание сверхпрочности при сверхлегкости (нанометаллы и наносплавы в авиационной промышленности, строительстве судов и т.д.).

В ближайшей перспективе с учетом увеличения производства наноматериалов во всех регионах (в т.ч. и в Татарстане) можно ожидать существенного снижения их себестоимости и появления возможности применения наноструктур в производстве многих материалов и изделий.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Акимова, Т.Н. Минеральные вяжущие вещества: учебное пособие / Т.Н. Акимова. – М.: МАДИ (ГТУ), 2007. – 98 с.
2. Баженов, Ю.М. Технология сухих строительных смесей: учебное пособие / Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков, Г.А. Денисов. – М.: АСВ, 2003. – 96 с.
3. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. М.: Высш. школа, 1981. – 334 с.
4. ГОСТ 125. Вяжущие гипсовые. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 7 с.
5. ГОСТ 4013. Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 7 с.
6. ГОСТ 8736. Песок для строительных работ. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 8 с.
7. ГОСТ 9179. Известь строительная. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 6 с.
8. ГОСТ 28013. Растворы строительные. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 17 с.
9. ГОСТ 31108. Цементы общестроительные. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 25 с.
10. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
11. Зуев, В.В. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов (включая магнезиальные цементы) / В.В. Зуев. – СПб.: Альфапол, 2006. – 139 с.
12. Кузьмина, В.П. Механоактивация цемента / В.П. Кузьмина // Строительные материалы. – 2006. – № 5. – С. 7-9.
13. Кузьмина В.П. Перспективы совместного применения нанотехнологии, механохимии и химии полимеров в строительстве / В.П. Кузьмина // Строительные материалы. – 2007. – №7. – С. 24-27.
14. Лысцов, В.Н. Проблемы безопасности нанотехнологий / В.Н. Лысцов, Н.В. Мурзин, М.: МИФИ, 2007. – 70 с.
15. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б.М. Балоян [и др.]. – М.: Изд-во Междунар. ун-та природы, общества и человека «Дубна», 2007. – 125 с.
16. Сайфуллин, Р.С. Современная химико-физическая энциклопедия (на рус. и англ. яз.) / Р.С. Сайфуллин, А.Р. Сайфуллин. – Казань: ФЭН, 2010. – 696 с.

17. Структурообразование и разрушение цементных бетонов / В.В. Бабков [и др.]. – Уфа: Изд-во ГУП «Уфимский полиграфкомбинат», 2002. – 376 с.
18. Сулименко, М.В. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе: учебное пособие / М.В. Сулименко. – М.: Высш. школа, 2000. – 304 с.
19. Хузиахметов, Р.Х. Физико-химические основы переработки магниесодержащего карбонатного сырья: монография / Р.Х. Хузиахметов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – 160 с.
20. Хуснутдинов, В.А. Производство извести и диоксида углерода. Добыча солей и очистка рассолов: учебное пособие / В.А. Хуснутдинов, Р.Х. Хузиахметов. – Казань: Изд-во КГТУ, 2007. – 104 с.
21. Шарапова, В. Ю. Использование добавок из фукусковых водорослей и шунгита в кормлении кур-несушек: дис. ... канд. с.-х. наук / В.Ю. Шарапова. – Петрозаводск, 2011. – 162 с.
22. Федеральный портал «Нанотехнологии и наноматериалы» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.portalnano.ru>, свободный.
23. Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве». № 1-2/2009. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanobuild.ru>, свободный.
24. Журнал «Российские нанотехнологии», [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nano.ru>, свободный.
25. Архив. Содержание и аннотации выпусков инженерного журнала «Нанотехника» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanotech.ru>, свободный.
26. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostructures in vitro and in vivo / G.V. Andrievsky [et al] // Free Radical Biology & Medicine. – 2009. – V. 47. – P. 786-793.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

### Основные термины

Термин	Определение
1	2
<b>Активность вяжущих</b>	Технический термин в технологии вяжущих, способность $MgO$ и $CaO$ к химическому взаимодействию.
<b>Активность гидравлическая</b>	Способность порошкообразных вяжущих материалов твердеть при взаимодействии с водой.
<b>Ангидрит</b>	$CaSO_4$ – минерал, образующийся в осадочных толщах в результате обезвоживания отложений гипса ( $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ).
<b>Бетон</b>	Искусственный прочный композиционный материал, получаемый путем затвердевания смеси вяжущего и инертных наполнителей.
<b>Водо-потребность</b>	Минимальное количество воды в тесте, которое обеспечивает его пластичность и удобоукладываемость.
<b>Вяжущее</b>	Порошкообразные материалы, которые при затворении водой (или другими жидкостями) схватываются, твердеют и превращаются в камнеобразное тело.
<b>Гель</b>	Структурированные системы, состоящие из высоко- и низкомолекулярных веществ, в которых наличие трёхмерного полимерного каркаса сообщает им механические свойства твёрдых тел (отсутствие текучести, способность сохранять форму, прочность и способность к деформации).
<b>Гипс</b>	Минерал ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) – сырьё для получения гипса строительного.
<b>Гипс строительный</b>	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ – тонкоизмельченный продукт термообработки гипса, способный после затворения водой схватываться, твердеть и превращаться в камень на воздухе.
<b>Глина</b>	Мелкозернистая осадочная горная порода, пылевидная в сухом состоянии, пластичная при увлажнении, состоящая из минералов группы каолинита

1	2
<b>Гранулы</b>	Комбинированные сухие сыпучие вещества и смеси, спрессованные в виде крупинки различной формы (шарообразной, неправильно кубической, цилиндрической и т.д.).
<b>Заполнители</b>	Инертные непластичные природные или искусственные материалы, вводимые в тесто (песок, щебень, гравий и др.).
<b>Затворение</b>	Процесс смешения порошка вяжущего с водой.
<b>Зерно</b>	Вещества и материалы размером около 2-10 мм.
<b>Золь</b>	Высокодисперсный коллоидный раствор) с жидкой (лиоозоль) или газообразной (аэрозоль) дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде капелек жидкости, пузырьков газа или мелких твердых частиц размером 1-100 нм (туман, дым, пыль и т.д.).
<b>Золь-гель процесс</b>	Технология материалов, в т.ч. наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель
<b>Известняк</b>	Осадочная горная порода органического, реже – хемогенного происхождения, состоящая преимущественно из кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ).
<b>Известь</b>	Технический термин, относящийся преимущественно к $\text{CaO}$ (включая $\text{MgO}$ и примеси).
<b>Известь магнезиальная</b>	Продукт обжига магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ).
<b>Измельчение</b>	Процесс уменьшения размеров частиц твердого тела до требуемых размеров путем разрушения.
<b>Клинкер</b>	Любой спекшийся полуоплавленный материал в химической промышленности и металлургии.
<b>Клинкер цементный</b>	Полупродукт, получаемый в виде гранул при обжиге измельченной смеси известняка и глины.
<b>Кусок</b>	Отделенная, отломленная, отбитая и т.п. часть чего-либо.
<b>Магнезит</b>	Минерал ( $\text{MgCO}_3$ ) – сырье для производства каустического магнезита.
<b>Магнезия</b>	$\text{MgO}$ – продукт термического разложения $\text{MgCO}_3$ .

*Продолжение таблицы*

1	2
<b>Марка</b>	Предел прочности на сжатие стандартного образца, приготовленного из минерального вяжущего по стандартной методике.
<b>Материал</b>	Вещество или смесь веществ, из которых изготавливается что-либо, или которые способствуют какому-либо действию.
<b>Мел</b>	$\text{CaCO}_3$ – осадочная горная порода органического (зоогенного) происхождения, белого цвета, мягкая и рассыпчатая.
<b>Минерал</b>	Природное тело с определённым химическим составом и упорядоченной атомной структурой.
<b>Нанокластер</b>	Наночастицы упорядоченного строения размером менее 5 нм.
<b>Нанокристаллы</b>	Частицы размером менее 40 нм.
<b>Наночастицы</b>	Частицы размером менее 100 нм.
<b>Нанотрубки</b>	Цилиндры, у которых диаметр наноразмерный, а длина – намного больше.
<b>Отход</b>	Вещества (или смеси веществ), признанные непригодными для дальнейшего использования в рамках имеющихся технологий.
<b>Песок</b>	Осадочная горная порода, а также искусственный материал, состоящий из зёрен размером ~ 0,1-2 мм.
<b>Песок кварцевый</b>	Материал, получаемый дроблением и рассевом молочно-белого кварца.
<b>Плотность</b>	Скалярная физическая величина – отношение массы тела к занимаемому этим телом объёму.
<b>Побочный продукт</b>	Дополнительная продукция, образующаяся при производстве основной продукции и не являющаяся целью данного производства.
<b>Помол</b>	Тонкое измельчение в муку.
<b>Пористость</b>	Совокупная мера размеров и количества пор в твёрдом теле (величина от 0 до 1 или 0-100 %).
<b>Порода горная</b>	Природная совокупность минералов более или менее постоянного минералогического состава, образующая самостоятельное тело в земной коре.



*Продолжение таблицы*

1	2
<b>Порошок</b>	Состояние вещества, при котором твёрдое вещество или вещества, входящие в его состав, очень сильно измельчены.
<b>Портланд-цемент</b>	Вид порошкообразного гидравлического цемента, состоящего из силикатов, алюминатов и т.д.
<b>Продукт</b>	Результат различных процессов преобразования (с затратами энергии или без них).
<b>Промежуточный продукт</b>	Изделие или вещество, нуждающееся в дальнейшей, окончательной обработке.
<b>Пыль</b>	Мелкая порошкообразная масса
<b>Сито</b>	Устройство для разделения сыпучих масс по величине их составляющих (зёрен, песка и т. п.).
<b>Ситовой анализ</b>	Определение процентного содержания (по массе) фракций в пылевидном или зернистом материале, состоящих из частиц определенного размера.
<b>Строительный раствор</b>	Тщательно усредненная смесь вяжущего, мелкого заполнителя и воды.
<b>Субмикро-кристаллические частицы</b>	Частицы размером 40-300 нм.
<b>Суспензия</b>	Смесь веществ, где твёрдое вещество распределено в виде мельчайших частичек в жидком веществе во взвешенном (не осевшем) состоянии.
<b>Схватывание</b>	Процесс, в результате которого тесто теряет свою пластичность.
<b>Сырье</b>	Предмет труда, претерпевший воздействие человека и предназначенный для дальнейшей обработки.
<b>Твердое тело</b>	Агрегатное состояние вещества, характеризующееся стабильностью формы и характером теплового движения атомов, которые совершают малые колебания около положений равновесия.
<b>Тесто</b>	Пластичная масса, получаемая при затворении порошка вяжущего с водой.

1	2
<b>Удельная поверхность</b>	Усреднённая характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц раздробленной фазы дисперсной системы (поверхность, отнесенная к единице массы или объема материала).
<b>Фильтрат</b>	Жидкая часть, образующаяся в процессе фильтрации суспензии.
<b>Фильтрация</b>	Движение жидкости или газа сквозь пористую среду.
<b>Фуллерён (бакибёл, или букибёл)</b>	Молекулярное соединение, принадлежащее классу аллотропных форм углерода и представляющее собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода.
<b>Цемент</b>	Вяжущее вещество, твердеющее при смешивании с другим веществом за счет химического взаимодействия.
<b>Цементный порошок</b>	Измельченный цементный клинкер.
<b>Частица</b>	Простейшая, элементарная часть в составе вещества.
<b>Шихта</b>	Смесь сырых материалов, предназначенная для переработки в специальных агрегатах.
<b>Шлам</b>	Отходы продукта, составляющие пылевые и мелочные его части, получаемые в виде осадка при промывке какого-либо рудного материала.
<b>Эмульсия</b>	Дисперсная система, состоящая из микроскопических капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде).

Приложение Б

Основные единицы СИ (Система интернациональная)

Величина		Единица		
Наименование	Размерность	Наименование единицы	Обозначение	
			международное	русское
1. Длина	<b>L</b>	метр	<b>m</b>	<b>м</b>
2. Масса	<b>M</b>	килограмм	<b>kg</b>	<b>кг</b>
3. Время	<b>T</b>	секунда	<b>s</b>	<b>с</b>
4. Сила электрического тока	<b>I</b>	ампер	<b>A</b>	<b>А</b>
5. Температура термодинамическая	<b>Θ</b>	кельвин	<b>K</b>	<b>К</b>
6. Количество вещества	<b>N</b>	моль	<b>mol</b>	<b>моль</b>
7. Сила света	<b>J</b>	кандела	<b>cd</b>	<b>кд</b>

Приложение В

Производные единицы СИ

Величина		Наименование единицы	Обозначение		Выражение через единицы СИ
Наименование	Размерность		международное	русское	
1. Частота	$T^{-1}$	герц	Hz	Гц	$c^{-1}$
2. Сила	$LMT^{-1}$	ньютон	N	Н	$м \cdot кг / c^2$
3. Давление	$L^{-1}MT^{-2}$	паскаль	Pa	Па	$кг / м \cdot c^2$
4. Энергия	$L^2MT^{-2}$	джоуль	J	Дж	$м^2 \cdot кг / c^2$
5. Мощность	$L^2MT^{-3}$	Ватт	W	Вт	$м^2 \cdot кг / c^3$
6. Количество электричества	$TI$	кулон	C	Кл	$с \cdot А$
7. Электрическое напряжение	$L^2MT^{-3}I^{-1}$	вольт	V	В	$м^2 \cdot кг / c^3 \cdot А$
8. Электрическое сопротивление	$L^2MT^{-3}I^{-2}$	ом	$\Omega$	Ом	$м^2 \cdot кг / c^3 \cdot А^2$

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Рифкат Хабибрахманович Хузиахметов*

ТЕХНОЛОГИЯ И МОДИФИКАЦИЯ  
НАНОПОЛНЕННЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*Редактор Е. И. Шевченко*

Подписано в печать 26.02.2016

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

7,67 усл. печ. л.

8,25 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ 32 «С» 24

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Офсетная лаборатория Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68