

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА НАНОЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

М.Я. БИКБАУ, доктор хим. наук, академик РАН, генеральный директор ОАО «Московский ИМЭТ»

В статье приводятся новые данные по свойствам, особенностям строения и морфологии наноцементов и бетонов на их основе, дается объяснение выдающихся строительно-технических свойств новых цементов и бетонов на атомарном и молекулярном уровнях.

Проводимые ОАО «Московский ИМЭТ» многолетние исследования показали, что портландцементный клинкер – сложная полиминеральная, частично остеклованная система с частичками размерами от долей микрон до нескольких десятков микрон. Новейшие данные, полученные с применением современной электронной микроскопии, позволяют установить, что такие частички являются конгломератом еще более мелких поликристаллов трех основных клинкерных минералов: трехкальциевого силиката (алита), двухкальциевого силиката (белита) и трехкальциевого алюмината, омоноличенных тонкими прослойками стеклофазы переменного состава: от $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ до $6\text{CaO Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$, частично кристаллизующейся в зависимости от скорости принудительного охлаждения клинкера.

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

Определение морфологии и идентификации состава клинкерных минералов усложняется полиморфизмом основных цементных фаз – алита и белита, суммарное количество которых в клинкере составляет от 65 до 85% масс. Алиты и белиты кристаллизуются каждый в 7-ми известных кристаллографических модификациях атомных структур [1, 2]; превращения и сохранение которых при нормальных условиях зависят от состава цементных сырьевых смесей,

наличия примесных элементов, скорости спекания и охлаждения клинкера [3, 4].

Современная просвечивающая электронная микроскопия (JEOL, JEM 2100)¹ показала, что зерна частиц портландцемента представляют конгломераты из частиц размерами от нескольких мкм до нескольких десятков мкм, «склеенных» тонкими прослойками стеклофазы, при этом каждая частица имеет мозаичную структуру из более мелких – размером от нескольких десятков до 100 нм – частиц поликристаллов клинкерных минералов, наблюдаемых при просвечивании в виде гетерогенных образований, особенно четко на более мелких, окатанных частичках клинкера (рис. 1а). С увеличением размера частиц более 200 нм просвечивание зерен не удается в связи с высокой плотностью зерен клинкерных минералов, составляющей около 3 г/см^3 , что характерно для более крупных частиц клинкера с угловатой поверхностью (рис. 1б).

Как показывают многочисленные исследования морфологии цементных минералов, в клинкере характерно их блочное строение, с ярко выраженными двойникованием, срастанием, дефектной поверхностью и включениями других фаз. Пористость клинкерных частиц колеблется в пределах 7–10% масс.; ее наличие фиксируется в виде более светлых участков в дисперсных клинкерных зернах (рис. 1а). При измельчении, совмещенном с механохимической активацией портландцемента в присутствии полимерного модификатора до оптимального уровня дисперсий $400\text{--}600\text{ м}^2/\text{кг}$, портландцемент превращается в качественно новый продукт – наноцемент с выдающимися строительно-техническими свойствами (табл. 1).

В табл. 1 приведены результаты независимых сертификационных испытаний наноцементов различного состава на основе модифицированного портландцемента ПЦ-500 Д 0Н, произведенного ЗАО «Осколцемент»,

¹ Автор приносит глубокую благодарность сотрудникам ООО «МЦ РОСНАНО» – А.А. Лизуновой, И.А. Волкову и др., осуществившим впервые в мире достоверные определения морфологии и величины нанооболочек на зернах модифицированного цемента

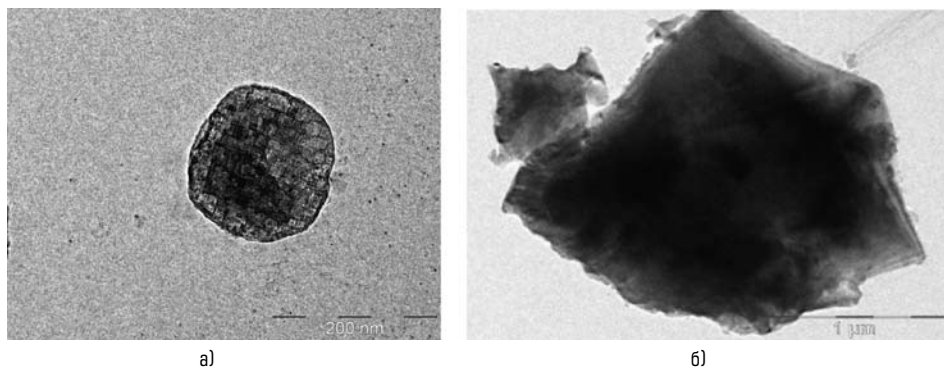


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки типичных зерен портландцемента: а) высокодисперсные; б) крупные. Масштаб – на фото

при вариациях его содержания в наноцементе от 90 до 30% масс., проведенные в 2012 г. ГУП «НИИМосстрой» совместно с АНО «НАНОСЕРТИФИКА».

Результаты сертификационных испытаний наноцементов с применением существующих ГОСТов показали их полное соответствие разработанным ТУ-5733-067-66331738-2012 «Наноцемент общестроительный. Технические условия».

Наноцементы, сохраняя стандартные сроки схватывания, отличаются от базового портландцемента большей удельной поверхностью при полном сохранении равномерности изменения объема и значительно более низкими значениями нормальной плотности цементного теста (в среднем 17-20% вместо 26-27% у базового портландцемента). При столь низкой водопотребности цементно-песчаные смеси характеризуются весьма высокой подвижностью (расплыв конуса у всех составов наноцемента 145-153 мм против 115 мм у исходного портландцемента).

По основным показателям – темпам твердения и прочности на сжатие и изгиб – все исследованные составы

наноцементов превосходят базовый портландцемент по базовым строительно-техническим свойствам, позволяя повысить класс цемента с 42,5-52,5 до 72,5-82,5. Особенно важным является интенсивный набор прочности цементного камня на основе наноцементов в начальные сроки твердения в нормальных условиях. Так, наноцемент-55, имеющий в своем составе только 55% масс. модифицированного в наноцемент портландцемента в 2 сут. нормального

твердения, показал в камне прочность на сжатие 49,3 МПа, а на изгиб 6,3 МПа, достигнув в 28 сут. твердения прочности на сжатие 77,5 МПа и на изгиб 8,2 МПа.

Полученные характеристики марочности наноцементов – наиболее высокие за всю историю мировой цементной промышленности.

Впервые разработанная технология малоклинкерных наноцементов, как показывают расчеты, дает возможность радикального, в 1,5-2 раза уменьшения удельных затрат топлива и выбросов NO_x , SO_2 и CO_2 на тонну цемента за счет снижения содержания портландцементного клинкера в таких малоклинкерных наноцементе до 30% с сохранением строительно-технических свойств бездобавочного портландцемента (табл. 1).

Значительное время феномен выдающихся строительно-технических свойств предшественников наноцементов: ВНВ, ЦНВ, ПЦ ПКЗ и других аналогов долгое время не мог быть осмыслен и объяснен в свете накопленных знаний о физико-химии цементов, пока нами не было доказано сделанное ранее предположение о превраще-

Таблица 1. Характеристики наноцементов, испытанных на соответствие ТУ 5733-067-66331738-2012 «Наноцемент общестроительный. Технические условия» (испытательная лаборатория ГУП «НИИМосстрой», 2012 г.)

№ примера	Тип цемента	Нормальная плотность цементного теста, %	Сроки схватывания, ч-мин		Расплыв конуса, мм	Предел прочности (МПа) образцов нормального твердения						Расчетные удельные показатели на тонну цемента, кг	
			начало	конец		в возрасте 2 сут.		в возрасте 7 сут.		в возрасте 28 сут.		затраты** топлива на тонну цемента	выброс CO_2 на тонну цемента
						при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии		
1	Наноцемент-90*	19	0-40	2-45	145	7,1	53,8	8,0	72,6	8,7	82,7	180	960
2	Наноцемент-75	18	0-45	2-40	145	6,9	54,7	8,0	68,5	8,5	77,8	150	802
3	Наноцемент-55	18,5	0-55	5-30	147	6,3	49,3	7,5	65,4	8,2	77,5	110	588
4	Наноцемент-45	17	1-45	3-50	148	4,8	39,9	6,7	57,4	7,9	68,1	90	481
5	Наноцемент-35	17	2-35	5-40	153	3,9	30,7	5,8	46,6	7,2	61,4	70	374
6	Наноцемент-30	19	2-15	5-40	153	3,0	20,4	5,6	46,4	7,6	52,1	60	321
-	Портландцемент исходный 500 ДОН, ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ»	26,7	2-15	3-50	115	2,9	21,3	-	-	6,4	54,4	200	1070

* Цифра здесь и далее означает количество исходного портландцемента в наноцементе, остальное – тонкомолотый, вместе с цементом, кварцевый песок

** Материалы минеральных добавок для упрощения расчетов считаются сухими, для базового цемента учтен мокрый способ производства

нии ординарного портландцемента в процессе механохимической активации в присутствии модификатора в дисперсный композит в виде зерен портландцемента, покрывающихся наноразмерной оболочкой структурированного модификатора [5]. Такой дисперсный композит был назван нами наноцементом ввиду наноразмерности оболочек на цементных зернах. *Наноцементы – цементы, характеризующиеся наличием сплошной нанокapsулы (оболочки) на зернах цемента толщиной в несколько десятков нанометров из модифицированного полимерного вещества.*

Объемный экспериментальный материал исследований и испытаний, освещенный в различных трудах, позволил доказать формирование в процессе механохимической активации портландцемента, сопровождающей его измельчение, наноболочки на поверхности его частиц за счет прививки и изменения состава, структуры частиц модификатора, при которой функциональные группы полимерного вещества взаимодействуют с кальциевыми и кислородными активными центрами на поверхности

клинкерных частиц, насыщаясь катионами кальция и формируя структурированную ими сплошную наноболочку, предположительно состава:



Современные методы исследования позволили экспериментально идентифицировать оболочки в наноцементе (рис. 2-5). Оптимальные свойства наноцементов достигаются при формировании нанокapsулы толщиной 30-60 нм равномерно на всех клинкерных зернах. Экспериментально определенная толщина наноболочки хорошо совпадает с величиной, рассчитанной по соотношению между толщиной оболочки (d), долей полимерной добавки в массе всей системы (α) и удельной поверхностью дисперсной системы ($S_{уд}$):

$$d = \alpha / D \cdot S_{уд}$$

где D – плотность полимерной добавки.

На полученных электронно-микроскопических фотографиях наноцементов (рис. 2-5) наблюдается равномерное облежание цементных зерен более светлой наноразмерной оболочкой структурированного полимерного вещества.

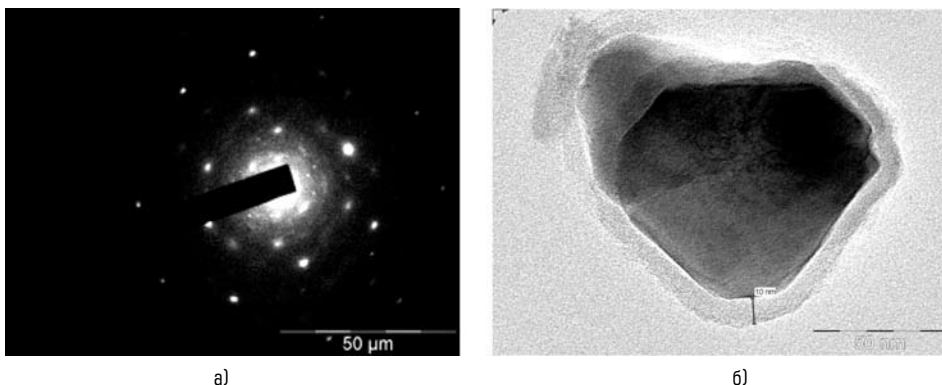


Рис. 4. Слева (а) дифрактограмма зерна кварца диаметром 103 нм, представленного на рис. 3, наноцемент-75. Справа (б) мелкая частичка портландцемента (80 нм), капсулированная сплошной наноболочкой толщиной 10 нм. Наноцемент-90

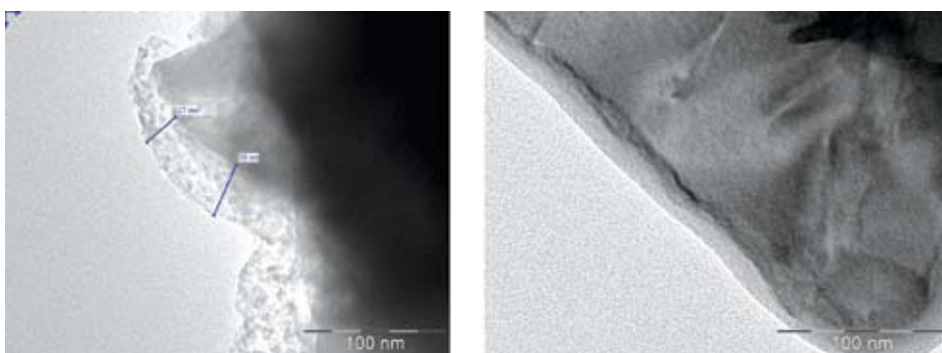


Рис. 5. Крупные частички портландцемента, капсулированные структурированной наноболочкой модификатора. Показаны границы зерен. Масштаб – на фото. Наноцемент-90

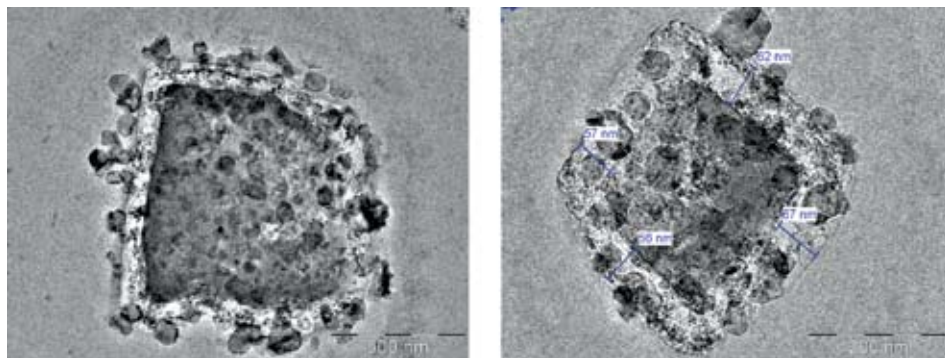


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии зерен капсулированного портландцемента с наноболочками. На фото справа приведены толщины наноболочек. Масштаб – на фото. Наноцемент-75

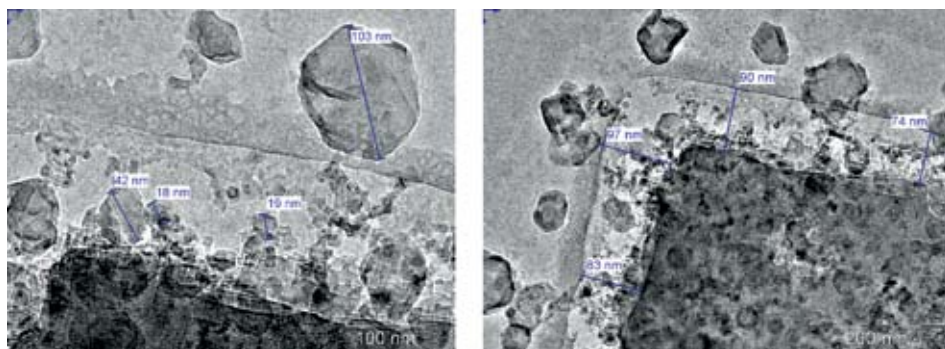


Рис. 3. Наноболочки на зернах портландцемента из структурированного модификатора. Показаны толщины оболочек в нм. Электронно-микроскопические снимки. Масштаб – на фото. Мелкие частички без наноболочек – зерна кварцевого песка, расположенные вне зерен наноцементов. Образец наноцементов-75

Фиксируемая электронно-микроскопическими исследованиями на зернах нанощемян более прозрачная кайма-оболочка толщиной в пределах от 30 до 100 нм относится к веществу существенно меньшему по плотности, чем клинкерные минералы и стеклофаза, плотность которых составляет около 3 г/см³. Таким веществом является структурированный полимерный модификатор, плотность которого около 1 г/см³.

Отдельные микрочастицы нанощемян, наблюдаемые в поле зрения электронного микроскопа, размерами 20-150 нм, относятся к частичкам кварцевого песка, на которых в силу отсутствия на поверхности зерен кварца при механохимической активации областей с положительным зарядом не закрепляется нанощелочка из полимерного модификатора.

Формированием нанощелочки на зернах цемента в процессе его модификации механохимической обработкой в присутствии нафталинсульфонатов натрия объясняются радикально высокие строительно-технические свойства нанощемян, так же как и замечательные свойства оболочковых пигментов.

Аналогичная оболочка (рис. 6, 7) была обнаружена нами при синтезе (впервые в мире) оболочковых пигментов в начале 1990-х [6-9]. Сформулированная закономерность явления нанощелочки дисперсных веществ квалифицирована как открытие [10].

Выдающиеся свойства бетонов на основе нанощемян, определенные в процессе испытаний в течение последних лет в ГУП «НИИМосстрой», позволяют по-новому рассмотреть микроструктуру и морфологию цементного камня на основе нанощемян в различных бетонах. Особенно перспективными для применения в строительстве являются энергосберегающие малоклинкерные нанощемя.

Наблюдение сколов образцов бетона практически всех исследованных составов показало однородную структуру цементного камня с высокоплотной контактной зоной на границе с зернами крупного заполнителя, формирующейся уже в начальные сроки твердения бетонов (рис. 8).

Таблица 2. Минералогический состав песков, по данным РКА, % масс.:

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

Все бетоны на основе портландцемента включают обязательным компонентом кварцевый песок, частички которого играют роль не только «мелкого заполнителя», а реагента, вступающего в химическую реакцию с продуктами гидратации портландцемента с образованием на конечной стадии основных минералов, обеспечивающих прочность и долговечность бетонам, — гидросиликатов кальция.



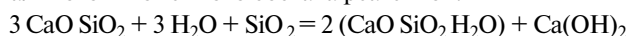
Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки оболочкового жаростойкого пигмента № 180. На поверхности частиц самораспыляющегося носителя — γ Ca_2SiO_4 наблюдается оболочка из волокон игольчатого цветного пигмента. Увеличение в 15000 раз



Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки оболочкового голубого фталоцианинового пигмента. Видны расположенные на поверхности дисперсных частиц силикатного зерна — γ Ca_2SiO_4 нанощелочки из диоксида титана рутильной формы. Масштаб — на фото

Строительный песок в обычных бетонных смесях, применяемый в настоящее время во всем мире, характеризуется наличием весьма крупных частиц кремнезема и кремнеземистых минералов. Размеры подавляющего объема частиц составляют от 300 до 1000 мкм, что делает малопродуктивными реакции образования гидросиликатов на поверхности частичек песка, не превышающей 50-70 кв.м/кг при взаимодействии в присутствии воды со значительно более мелкими частицами цемента размерами 5-20 мкм при средней удельной поверхности портландцемента в России 300 кв.м/кг, а за рубежом — 400 кв.м/кг. Мало того, мелкозернистые пески по существующим в мире стандартам непригодны для производства бетонов в связи с увеличением водопотребления бетонных смесей и снижения прочности бетонов.

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



В современных бетонах при нормальных условиях взаимодействие составляющих в системе «цемент – вода – песок» идет весьма длительно и только в малоразвитых зонах контакта частиц, несмотря на соотношение песка и цемента (обычно 2:1), прежде всего из-за малой реакционной поверхности химически инертных частиц песка. Это объясняет, почему во многих странах ученые приходят к целесообразности ввода молотого кремнезема (а также зол, шлаков, пуццолановых пород) для повышения активности формирования цементного камня при снижении клинкерной составляющей.

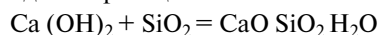
В бетонах на малоклинкерных наноцементе реакции между частичками цемента и песка многократно ускоряются в связи с тем, что размеры их практически совпадают и составляют от нескольких до двух десятков мкм при средней удельной поверхности твердых частиц около 500 кв.м/кг с пониженным количеством воды в системе, активно усваивающейся формирующимися гидросиликатами.

В твердеющем цементном камне присутствует два вида гидратных минералов – гидросиликаты кальция и гидроксид кальция. Соотношение масс указанных фаз цементного камня, % масс.: гидросиликаты кальция – 85, гидроксид кальция – 15.

Казалось бы, содержание гидроксида кальция невелико, но именно его присутствие значительно ослабляет строительно-технические свойства цементного камня (и прежде всего прочность) в связи с пластинчатой, слоевой морфологией кристаллов гидроксида кальция, между слоями которого обычно проходит разлом камня.

В этой связи для повышения прочностных свойств цементного камня желательным является отсутствие в нем гидроксида кальция, но еще более эффективный вариант – связывание гидроксида кальция в главный продукт бетона – более

прочный и долговечный гидросиликат кальция, что происходит по реакции:



Такая реакция происходит в разработанных нами малоклинкерных наноцементе, где она обеспечивается уровнем дисперсий кремнезема (от нескольких до десятков мкм), сопоставимых с размерами частиц цемента. Это подтверждается многолетней практикой работы с малоклинкерными наноцементом в бетонах, на основе которых гидроксид кальция практически не идентифицируется.

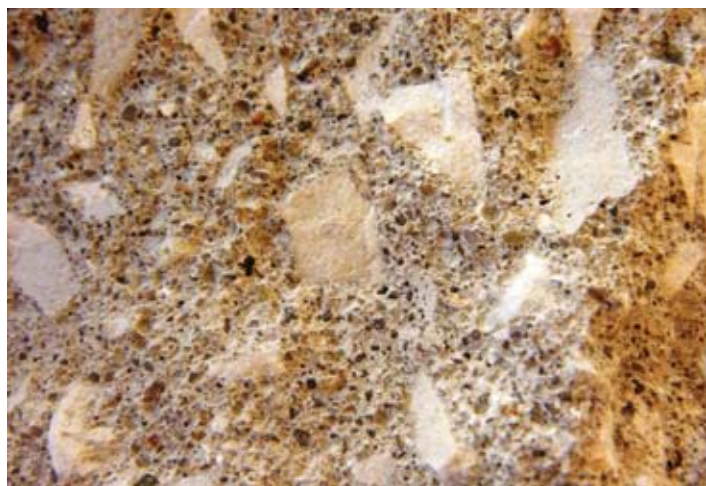
Так, содержание гидроксида кальция в бетонах на обычном портландцементе и малоклинкерных наноцементе составляет в различные сроки твердения, % масс.:

	3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 сут.	60 сут.
Портландцемент	3,2	5,5	6,4	7,1	8,2
Наноцемент-75	1,5	2,5	3,0	2,7	2,4
Наноцемент-50	0,8	1,1	1,6	1,5	1,3
Наноцемент-40	0,5	0,9	1,4	1,2	1,0

В бетонах на основе малоклинкерных наноцементов наблюдается интенсивный рост прочности цементного камня даже при рекордно низком количестве портландцемента в бетонной смеси с одновременным повышением основных показателей цементного камня и бетонов: прочности, водонепроницаемости, морозостойкости и возможностью применения некондиционного сырья, т.к. прочность и остальные свойства определяются не качествами зерен крупного или мелкого заполнителей, а цементным камнем.

Этот факт подтверждается достаточно наглядно тем, что во всех бетонах на наноцементе при их механическом разрушении характерным является разлом частиц крупного заполнителя (рис. 8) и весьма острые, режущие кромки цементного камня в таких бетонах.

В работах [1, 2, 5] с помощью рентгеноструктурного анализа лучших из когда-либо ранее полученных монокристаллов всех известных модификаций алита и белита, выращенных нами по методу «раствор в расплаве», было показано, что алит (C_3S) и белит ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) содержат в своих



а)



б)

Рис 8 . Фотографии сколов образца бетона на некондиционных крупных заполнителях в 7 сут. твердения после механических испытаний: а) с щебнем Каменского карьера М600, F50, в бетоне В30, W20, морозостойкость 300 циклов; б) с щебнем из грунта Южного портала М300, F25 в бетоне В55, W16, морозостойкость 300 циклов

кристаллических решетках кластеры из триад тетраэдров кремнезема $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в кальциево-кислородном окружении в виде повторяющихся в пространстве лент $-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-$ с присутствием части атомов кальция в более высокой (выше обычной шестерной) координации по кислороду.

Более высокая координация атомов кальция в цементных высокоосновных силикатах обеспечивает повышение степени ионности их связей с кислородными атомами, определяя способность минералов к взаимодействию с водой при их гидратации [11].

Развитие указанных представлений позволило автору совместно с Б.Э. Юдовичем предположить, что указанные кластеры могут с минимальными изменениями переходить из безводных фаз в гидросиликатные новообразования, которые структурируются активными молекулами воды, адсорбирующимися внутрь цементных зерен и образующих близкие по строению кластеры гидросиликатов кальция.

С этим, по сути, новым открытием согласуется последнее достижение группы физиков (США, Франция и др.) [12], которые разработали так называемую *реалистическую молекулярную модель* цементного камня на основе новой модели нанокластера гидросиликатов кальция CSH. Основа описанного кластера — кремнекислородный неполносвязанный каркас. Слои атомов кальция привязаны к нему через кислородные мостики с более редкими межслоевыми катионами кальция.

Вода представлена в молекулярной форме в виде слоев вдоль кальциевых полиэдров описанных кластеров и в ее пустотах (рис. 9). В двухмерном пространстве один базовый элемент гидратированного цемента содержит некоторые отклонения, характерные для природного гидросиликата кальция — тоберморита. В новой структуре CSH, в слоях треугольников (кремниевых тетраэдров), каждый 3-й, 6-й и 9-й из них отклонены от горизонтальной оси вверх или вниз (в сторону соседних слоев оксида кальция). В образовавшихся «полостях» (в слоях, сформированных лентами оксида кальция) располагаются молекулы воды, координирующие активные центры на поверхности лент, формирующих из безводных кластеров высокоосновных силикатов оводненные кластеры гидросиликатов кальция, придающие твердеющему цементному камню его прочность и остальные свойства.

Таким образом, гидросиликаты кальция не являются кристаллами в чистом виде, а представляют собой некий гибрид кристаллической и аморфной составляющих. Они соответствуют всем признакам метамиктных структур согласно [13].

Описанная выше модель получена компьютерной стереоподгонкой расположения молекулярных групп — $[\text{SiO}_4]^{4-}$, CaO , H_2O , OH^- — к показателям CSH-фазы: C/S 1,6; плотность (γ) 2,6 г/см³ — весьма близкая к реальным значениям. При создании модели структуры авторы не ориентировались на известные гидросиликатные минералы. Хотя расчетные спектрограммы получились сходными с данными по слоистым тобермориту и дженниту, атомная

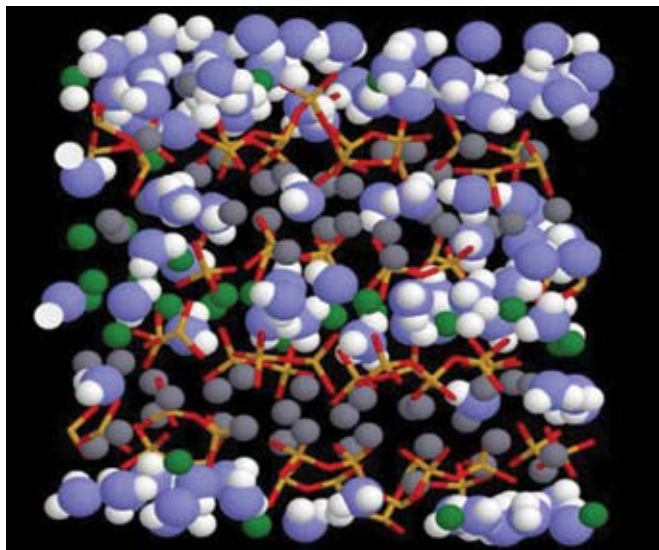


Рис. 9. Молекулярная модель CSH. Голубым и белым цветом показаны атомы кислорода и водорода в молекуле воды, серым и зеленым — ионы кальция (внутрислоевые и межслоевые), желтыми и красными палочками — атомы кремния и кислорода в тетраэдрах

структура модели принципиально иная, чем у упомянутых природных минералов.

Близостью структурных мотивов описанных выше кластеров в безводных высокоосновных силикатах кальция и гидросиликатах кальция в бетоне можно объяснить неподдающиеся ранее пониманию весьма интенсивное и быстрое по времени схватывание цементно-песчаных растворов и твердение цементного камня, особенно ускоренного при затворении водой малоклинкерных наноцементов с тонкоизмельченными минеральными кремнеземистыми добавками, активно участвующими в реакциях формирования гидросиликатов кальция.

При получении бетонов на малоклинкерных наноцементных формирования прочного, водонепроницаемого и долговечного цементного камня происходит на собственной матрице, состоящей из оводненных высокоосновных силикатов кальция и высокодисперсных кремнеземистых фаз с развитой поверхностью массообмена, соизмеримой с удельной поверхностью наноцемента. Только этим механизмом можно объяснить установленное весьма малое влияние природы мелких и крупных заполнителей на выдающиеся характеристики бетонов на малоклинкерных наноцементных, подтвержденные экспериментально на нерудных материалах различных регионов [14, 15].

Выполненные нами электронно-микроскопические исследования показали весьма отличную от всех описанных для портландцементного камня структуру и морфологию цементного камня на основе наноцементов.

С помощью сканирующей зонной микроскопии (СЗМ Ntegra Prima) были фиксированы участки сколов с поверхности бетона на наноцементе после года твердения в нормальных условиях в трехмерном изображении.

На полученных трехмерных изображениях исследованных образцов бетонов на наноцементных наблюдается необычный рельеф цементного камня в виде аморфизированной, «бугорчатой» структуры — практически без

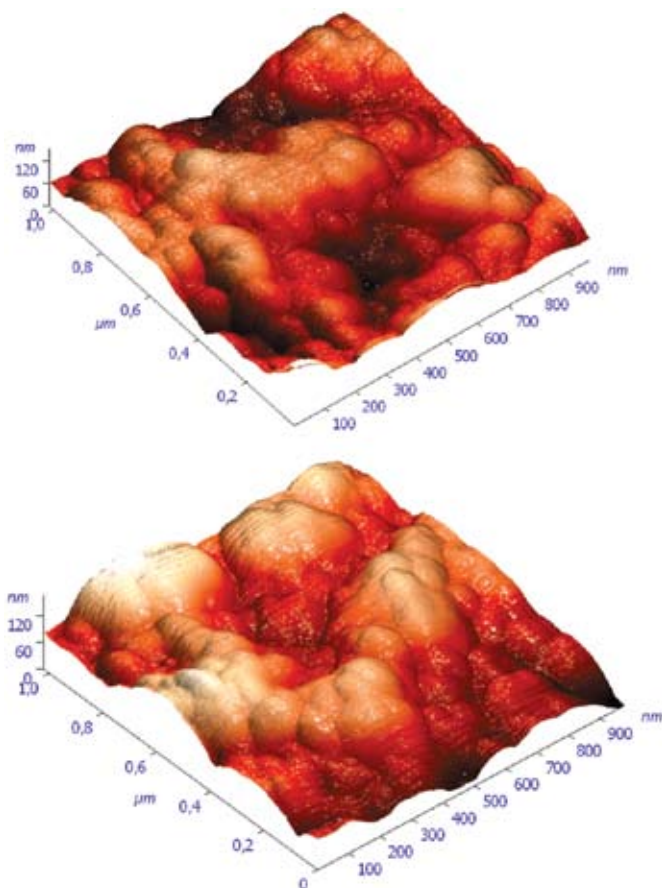


Рис. 10. СЭМ – трехмерные изображения поверхности скола цементного камня в бетоне на основе наноцемента одного года твердения

признаков кристаллических образований, в т.ч. и характерных для гидроксида кальция, всегда наблюдающегося при твердении бетонов на традиционном портландцементе. Высота рельефа достигает 120 нм, а на полученных фотоснимках достаточно отчетливо наблюдается слоистость цементного камня вдоль одной из пространственных осей (рис. 10). Толщина слоев, по нашей оценке, около 10-15 нм, но, конечно, требует уточнения.

Такое радикальное отличие морфологии цементного камня в бетонах на наноцементах с тонко измельченным кремнеземом и, соответственно, все выдающиеся показатели строительно-технических свойств таких бетонов можно связывать с топохимическим механизмом гидратации высокоосновных силикатов кальция, характеризующихся наличием части атомов кальция с большей степенью ионности с кислородными атомами и координацией по кислородным атомам, превышающей шестерную, что вызывает наличие в кристаллических решетках минералов полостей, доступных для диффузии водородных ионов воды и их захвата на нескомпенсированных связях кислородных атомов активной поверхности клинкерных частиц [5, 11].

Развитие указанных представлений позволяет предположить, что вышеописанные кластеры из триад кремнезема, координированных кальцийкислородными комплексами, могут с минимальными изменениями переходить из безводных фаз в гидросиликатные новообразования, которые структурируются активными молекулами воды,

адсорбирующимися вовнутрь цементных зерен, и образуют близкие по строению кластеры гидросиликатов кальция согласно механизму молекулярного наслаивания по Алесковскому В.Б. [16].

Особенно интенсивно такой процесс проходит в присутствии дисперсных частиц кремнеземистых заполнителей и родственных минералов, поставляющих уже в начальные сроки дополнительный кремнезем для структурной перестройки безводных высокоосновных силикатов в гидросиликаты кальция. Такой подход объясняет описанную выше необычную – слоевую морфологию новообразований цементного камня в бетонах на основе малоклинкерных наноцементов.

Библиографический список

1. Бикбау М.Я. Атомная структура и механизм полиморфных превращений трехкальцевого силиката // Цемент и его применение. 2006, июль-август, № 4, с. 71-76.
2. Бикбау М.Я. Кристаллическая структура и полиморфизм двухкальцевого силиката // Цемент и его применение, 2006, № 5, с. 66-67.
3. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцементный клинкер. – М.: Стройиздат, 1967. – 303 с.
4. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент. – М.: Стройиздат, 1974. – 327 с.
5. Бикбау М.Я. Нанотехнологии в производстве цемента. – М., ОАО «Московский ИМЭТ», 2008, – 768 с.
6. Бикбау М.Я., Кузьмина В.П. Патент РФ № 1837610 «Пигмент для красок и эмалей и способ его получения», 1990.
7. Бикбау М.Я., Кузьмина В.П. Патент РФ № 2077545 «Способ получения пигментов», 1991.
8. Бикбау М.Я., Горбачёва М.М. Новые оболочковые пигменты и лакокрасочные материалы на их основе // Лакокрасочные материалы и их применение, 1995, № 7-8, с. 12-16.
9. Бикбау М.Я., Ефимова В.П., Силинг М.И., Коган Л.М. Особенности применения оболочковых пигментов в лакокрасочных материалах // Строительные материалы, 1997, № 5, с. 16-18.
10. Бикбау М.Я. Открытие явления нанокапсуляции дисперсных веществ // Вестник Российской академии естественных наук, серия «Физика», 2012, № 3, с. 27-35.
11. Бикбау М.Я. Особенности кристаллохимического строения и гидратации силикатов кальция и других двухвалентных металлов. Дисс. ... к.т.н., Москва, МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1972. – 237 с.
12. Pellenq R.J.-M., Kushima A., Shahsavari R., van Vliet, K.L., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.-J. A realistic molecular model of cement hydrates // Nat. Acad. of Science. Proceedings, Wash., 2009, v. 106, 38, pp. 16102-16107.
13. Шпильнова Л.Г., Белов Н.В., Чих В.И. О метамиктности гидросиликатов кальция камня C_2S // Доклады АН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1115-1117.
14. Бикбау М.Я., Высоцкий Д.В., Тихомиров И.А. Бетоны на наноцементях: свойства и перспективы // Технологии бетонов, 2011, № 11-12, с. 20-24.
15. Бикбау М.Я. Наноцемент – основа эффективной модернизации заводов сборного железобетона // ЖБИ и конструкции. – 2012, № 1, с. 38-42.
16. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. Санкт-Петербург. Изд. СПбГУ, 1996. – 256 с.