Новые цементы на основе гидросиликатов кальция

РЕФЕРАТ. Новый класс гидравлических вяжущих сходного химического состава на основе гидравлических гидросиликатов кальция (*hydraulic active calciumhydrosilicates, hCHS*), олицетворяет собой новый подход к производству чистых гидравлических вяжущих состава C—S—H. Эта разработка основывается на результатах фундаментального исследования механизмов гидратации чистых силикатов кальция, выполненного в Техническом университете в Карлсруэ (*Karlsruhe Institute of Technology, KIT*). Для реализации данной идеи на промышленном уровне в 2009 году была основана компания *Celitement GmbH*, главным акционером которой стала компания *SCHWENK Zement KG*.

К середине 2016 года разработка технологии была в основном завершена, а на небольшой опытно-промышленной установке получены первые образцы нового материала. Их распространили среди отдельных партнеров-потребителей, чтобы, используя принцип обратной связи, получить информацию о свойствах и качестве продукта.

В ходе разработке этого инновационного цемента стало ясно, что необходимы четкие обозначения входящих в его состав фаз, чтобы лучше передать потребителям информацию о принципиальных особенностях нового класса материалов. Идея трансформировать фазы, относящиеся к уже известному большому семейству CSH-структур, вновь превратив их в стабильный «прекурсор C—S—H», обозначенный как гидравлический гидросиликат кальция (*hCHS*), который способен вступать в реакцию гидратации с образованием желаемого конечного продукта, относящегося к C—S—H-фазам, несколько необычна. На первый взгляд, странно производить что-либо лишь для того, чтобы затем частично разрушить созданное и вернуться к чему-то похожему на исходный материал. Однако именно такой подход увенчался успехом. В статье описаны некоторые из важнейших свойств разработанного продукта.

Ключевые слова: фазы CSH, целитемент, активационное измельчение, гидросиликаты кальция, экологичный цемент, инновационные вяжущие материалы.

Keywords: CSH-phases, Celitement, activation grinding, calciumhydrosilicates, "green" cement, novel cementitious binders.

Введение

В последние десятилетия исследования в области химии и минералогии вяжущих систем выявили много новых важных факторов и данных. Однако возможности современных цементов обусловлены не только все более глубоким пониманием основных принципов фазообразования и протекания реакций, но и пониманием, порой весьма эмпирическим, различных сложных взаимодействий в композициях на основе современного цемента. При традиционной интерпретации экспериментов с гидравлическими вяжущими, такими как цемент, каждой фазе приписывается конкретный механизм гидратации, для которого разрабатываются теории и математические описания, прогнозирующие свойства материала.

Этот подход был довольно успешным, но главная трудность здесь состояла в большом числе исходных фаз. Образование множества новых фаз в ходе гидратации цемента только усиливало проблему. До сих пор многие фазы еще не охарактеризованы до конца. Это особенно актуально, когда речь идет о понимании свойств фаз клинкера при его производстве в промышленных условиях. Поскольку современные производственные процессы трудно или даже невозможно имитировать в лабораторных условиях, сравнимые между собой лабораторные и промышленные образцы встречаются достаточно редко.

Иногда небольшие изменения в сырьевых материалах, в составе топлива или в технологии не оказывают влияния на результаты стандартных испытаний раствора или бетона. Однако они могут существенно влиять на сложные механизмы взаимодействия, когда цемент используется в промышленных масштабах, с применением добавок современной строительной химии для тонкого регулирования определенных свойств при решении различных практических задач. Когда у по-

требителя возникают обусловленные этим проблемы, для выяснения их причин иногда требуется большая научная работа. Подобные ситуации возникают даже с широко распространенными строительными материалами на основе традиционного портландцемента. Таким образом, «стабильность» современных цементирующих строительных материалов — бетонов или растворов — является одной из важнейших ключевых проблем качества.

Практические проблемы, связанные с использованием традиционного цемента, также имеют отношение к различным новым гидравлическим вяжущим системам, которые разрабатываются в настоящее время. Если обычный цемент, который на протяжении многих десятилетий был и является до сих пор предметом интенсивных исследований, все еще остается загадкой для науки, то что говорить о совершенно новых направлениях в технологии вяжущих, которые сегодня пытаются вывести на рынок?

Преимущества гидравлических гидросиликатов кальция (hCHS)

В 2016—2017 годах Celitement GmbH начала распространять среди отдельных партнеров-потребителей первые образцы нового гидравлического вяжущего исключительно на основе гидравлических гидросиликатов кальция. Его коммерческое название — целитемент (Celitement). Цель такой апробации заключалась в том, чтобы, используя принцип обратной связи, получить информацию о практическом опыте использования этого нового типа цемента для дальнейшей оптимизации его химических, минералогических и физических свойств. Отклик рынка также имеет решающее значение при определении момента начала инвестиций в пилотное промышленное предприятие.

Работа с гидравлическими гидросиликатами кальция (они были названы hCHS, чтобы отличать их от фазы C—S—H, известной как продукт классической гидратации цемента) дает возможность создавать чистые простые системы, которые состоят только из оксида кальция, диоксида кремния и воды. Многие их свойства, а также продукт их гидратации (C—S—H), подобны тем, которые известны по исследованиям гидратации портландцемента. Однако структура (рис. 1) и свойства новых систем из-за чистоты последних и высокого содержания в них C—S—H имеют некоторые особенности. Вместе с тем многие прикладные свойства материалов на основе портландцемента зависят не только от C—S—H, но и от других фаз. Значительное число потребителей обычного цемента обладают большим опытом и знаниями, позволяющими управлять этими сложными реакциями. Между тем работа с чистыми hCHS-вяжущими, такими как целитемент, в некоторых случаях может вызывать гораздо большие затруднения, поскольку традиционный опыт здесь оказывается бесполезным. В ходе со-

Рис. 1. Электронные микрофотографии продуктов гидратации целитемента hCHS в возрасте 7 сут (справа), представляющих собой фазу C—S—H типа II и имеющих ячеистую микроструктуру, и продуктов гидратации портландцементного клинкера в течение 360 сут (слева), представляющих собой «обычную» фазу C—S—H типа II и имеющих волокнисто-игольчатую микроструктуру

трудничества с партнерами-потребителями было отмечено, что недопонимание в отношении ключевых особенностей этих новых вяжущих иногда основывалось на неясных или двусмысленных обозначениях, используемых для описания последних. Поэтому необходимо пояснить некоторые обозначения, применяемые в данной статье.

Обозначения, используемые для системы «Целитемент»

Легко идентифицируемые минералы, такие как джафреит, фошагит, ксонотлит, скоутит, α -Ca₂SiO₃OH (α -C₂SH) и др., которые можно получить в автоклавных условиях, будут обобщенно обозначаться «фаза CSH», чтобы отличить их от более трудно определяемых представителей фазы C—S—H, известных по гидратации цементов. Следовательно, α -C₂SH

относится к фазе CSH (рис. 2), хотя в его кристаллической структуре присутствуют только группы OH и нет входящих в структуру молекул воды. Даже фазы типа кристаллического тоберморита, которые содержат и группы OH, и структурированную («гидратную») воду, обычно обозначаются не как «гидраты гидросиликата кальция», а просто как CSH.

Различные типы слабокристаллизованных продуктов гидратации, известные по гидратации кристаллических силикатов кальция в портландцементном клинкере, а также продукты гидратации hCHS (целитемента) в этой статье будут обозначаться «фаза C—S—H».

Разработка этого нового класса вяжущих может служить хорошим примером того, как результаты фундаментальных исследований могут привести к совершенно новым промышленным продуктам. Анализируя механизмы

Рис. 2. Весьма устойчивая и гидравлически неактивная структура α -Ca₂SiO₃H(OH) (обозначенного α -C₂SH), стабилизированная очень сильными водородными связями: а — схема движения атомов при валентных колебаниях ν_1 -OH(Si) и деформационных колебаниях δ -OH(Si); б, в — ИК-спектры α -C₂SH в поляризованном излучении при различных направлениях вектора напряженности электрического поля E; г — схема структуры α -C₂SH

гидратации чистого трехкальциевого силиката C_3S , исследователи Института технологии г. Карлсруэ (Karlsruhe Institute of Technology, KIT) обнаружили, что наиболее важный продукт гидратации цемента — $C-S-H$ — формируется через образование промежуточного продукта (или «прекурсора») близкой структуры, но другого состава. Он был обозначен как гидравлический гидросиликат кальция (hCHS), который не следует путать с упомянутым выше CSH.

Новые возможности hCHS (целитемента)

С общей точки зрения, разработка и оптимизация совершенно новых строительных материалов и их внедрение на рынок — очень трудоемкий и дорогостоящий процесс. Новые вяжущие системы, имеющие лишь один или несколько активных компонентов, обычно выгодны в отношении продвижения на рынке. Простые системы проще понять, а контроль их свойств, как правило, тоже должен быть более простым. Таким образом, малое число активных фаз в современных гидравлических вяжущих системах обуславливает их более высокую «стабильность».

Стабильность — важная особенность новых вяжущих на основе гидросиликатов кальция (целитемента), описанных в этой статье. Их можно получить из довольно простой, в принципе даже однофазной, композиции. Даже в промышленном продукте содержание основной гидравлически активной фазы (hCHS) может составлять 85–90 %. Это больше, чем суммарное содержание C_3S и C_2S в рядовых портландцементе СЕМ I. Помимо реакционноспособной hCHS-фазы, в конечном продукте присутствуют неакционноспособные фазы-примеси (кварц, полевые шпаты, известняк) и в меньших количествах (менее 5 %) — реакционноспособные примеси (портландит, белит). Таким образом, появилась новая гидравлическая вяжущая система, которая в результате реакции с водой образует большие количества чистой $C-S-H$ фазы.

Основополагающая идея hCHS

Идея состояла в том, чтобы использовать образующийся в ходе гидратации силикатов кальция прекурсор $C-S-H$, обнаруженный и идентифицированный в ходе фундаментальных исследований, в качестве самостоятельного гидравлического вяжущего. С этой целью был запатентован способ его производства и стабилизации. Сущность идеи — получить фазу CSH, затем частично «разрушить» или «трансформировать» ее для получения реакционноспособного продукта hCHS. Это вполне осуществимо, если использовать принципы трибохимии, применяя специальное помольное оборудование, позволяющее активировать химические реакции в кристаллическом или аморфном веществе. Удаление некоторого количества структурной воды и/или групп OH из специальным образом син-

Рис. 3. Схема трансформирования фазы CSH (например, $\alpha-C_2SH$) с частичным «разрушением» системы водородных связей, перестройкой структуры и дегидратацией

тезированной фазы CSH приведет к образованию сильно разупорядоченных аморфных субстанций, аналогичных тем, которые образуются в ходе гидратации C_3S .

С самого начала было ясно, что производство этих высокоактивных гидросиликатов кальция путем высокотемпературного синтеза во вращающихся печах неосуществимо. Предполагаемые кристаллические структуры должны содержать и молекулы структурной воды, и группы OH, связанные с атомами Ca и Si. При высоких температурах эти структуры будут полностью обезвоживаться. Поэтому вместо тепловой обработки во вращающейся печи использовали оптимизированную автоклавную технологию, чтобы в условиях давления насыщенного пара при температуре 200 °C можно было в больших количествах получить чистую фазу CSH соответствующего состава, например $\alpha-C_2SH$.

Для предложенного «активационного измельчения» подходит большое число представителей фазы CSH, кристаллических или аморфных, которые могут быть получены автоклавным способом.

Общие принципы автоклавного синтеза фаз CSH и $C-S-H$, давно и хорошо известны, например, в технологии силикатного кирпича или газобетонных блоков. Однако в обоих процессах на основной стадии технологии вяжущее вещество образуется уже в гидратированном состоянии, соотношение вяжущего вещества с остальными компонентами матрицы невелико, при этом не выделяется промежуточный продукт, который можно было бы затем довести до состояния, позволяющего применять его, например в качестве альтернативы портландцементу.

Новый подход должен обеспечить образование монофазного продукта, который при последующем добавлении воды окажется достаточно реакционноспособным, чтобы образовать фазу $C-S-H$, необходимую для связывания компонентов строительных материалов на основе цемента, таких как растворы или бетон.

Идея превратить фазу, принадлежащую к обширному семейству структур CSH, обратно в стабильный «прекурсор $C-S-H$ » (hCHS), который в результате гидратации бу-

дет образовывать желаемый конечный продукт из семейства $C-S-H$ (рис. 3), является новой и оригинальной. Реализация этой идеи может дать многочисленные преимущества. Работа с одной фазой CSH позволяет избежать трудностей, возникающих при работе с многофазовыми цементами. В новом вяжущем отсутствуют свободная известь (CaO), различные силикаты кальция (C_3S и C_2S), алюминаты кальция (например, C_3A), алюмоферриты кальция (C_4AF) и различные формы гипса (например, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и другие).

Если в ходе активационного измельчения трансформация CSH, синтезированной в автоклаве, полностью завершится, в конечном продукте будет присутствовать только чистый hCHS (целитемент). В результате получится достаточно простая и, следовательно, «устойчивая» вяжущая система.

При анализе CSH-структур, например, $\alpha-C_2SH$ или 14А-тоберморита, становится понятным, что должно произойти в результате «управляемого разрушения» или «активационного измельчения» неакционноспособной фазы CSH, синтезированной в автоклаве. Длинные цепи из SiO_4 -тетраэдров, такие как в тоберморите, должны отсутствовать. Предпочтительно, чтобы основной структурный строительный блок hCHS состоял только из мономеров SiO_4 или, возможно, из ди- или тримеров. Поэтому $\alpha-C_2SH$ изначально считался удачной отправной точкой. Сильные водородные связи стабилизируют материал, поступающий из автоклава, делают его гидравлически неактивным. Система водородных связей должна быть ослаблена или, еще лучше, полностью разрушена. Такое «организованное разрушение» достигается в ходе главной стадии производства нового типа вяжущего. Правильными терминами для этой стадии могут быть «трибохимия», «активационное размалывание» либо «реакционное измельчение».

Но какие фазы, получаемые путем автоклавного синтеза, лучше всего подходят для такой технологии? Уже упомянутый $\alpha-C_2SH$ является лишь одним представителем CSH. Он состоит из изолированных друг от друга тетраэдров SiO_4 (см. рис. 2). В ходе измельчения этого минерала в специально спроекти-

рованных мельницах образующаяся система водородных связей может быть ослаблена дегидратацией и формированием многочисленных структурных дефектов; получаемая при этом новая фаза «активируется» и трансформируется, приобретая желаемую гидравлическую активность (см. рис. 3).

Однако не только α -C₂SH (C/S = 2,0) подвержен структурной перестройке путем активационного измельчения. Во время разработки новой технологии стало ясно, что помимо α -C₂SH также можно получить фазы с более низкими соотношениями C/S (особенно в диапазоне C/S = 1,0—1,7) из портландита Ca(OH)₂ и кварца SiO₂ на начальной стадии автоклавного процесса. Эти фазы также обладают очень интересными свойствами после активационного измельчения, приводящего к желаемому структурному разупорядочению и контролируемой дегидратации. Данным путем можно синтезировать чистый hCSH, а не hCSH типа «ядро—оболочка», который образуется при добавлении твердых силикатов во время активационного измельчения α -C₂SH.

Таким образом, в идею hCSH (целимента) закладывается вариативность и состава (соотношения C/S) материала, синтезируемого в автоклаве, и степени структурной перестройки, регулируемой на стадии активационного измельчения. Важны и другие физические характеристики, такие как распределение частиц по размерам и удельная поверхность.

Тщательно контролируя химический состав сырьевой смеси и процедуру измельчения, можно получить практически однофазные гидравлические вяжущие с заданными свойствами. Промышленный процесс, для которого потребовались всего два основных узла производства, а именно — автоклав и установка реакционного измельчения, — был запущен на небольшом опытном предприятии мощностью 100 кг в сутки. Этого количества достаточно для изучения и оценки возможного рынка перспективных применений нового вяжущего. Первые образцы материала hCSH распространялись среди отдельных партнеров-потребителей, начиная с середины 2016 года; с помощью последних продолжается совершенствование свойств продукта. Всего для тестирования выбрано 15 различных областей применения. В любом случае требуется время, чтобы установить, как новый материал должен использоваться и адаптироваться в различных областях практического применения. Это одна из причин задержки создания первого промышленного предприятия, которое ранее предполагалось ввести в эксплуатацию в 2019 году. Начались проектирование и конструирование «образцовой» установки мощностью 50 тыс. т в год. Однако до сих пор окончательное решение по инвестициям не принято; ожидается, что это произойдет к концу 2018 года. Продукция первого «образцового» завода поступит на рынок ориентировочно в 2020—2021 годах.

Рис. 4. Образование и последующее разрушение агломератов

Свойства hCSH (целимента)

После активационного измельчения продукт состоит в основном из аморфных, сильно разупорядоченных фаз с высокой удельной поверхностью в диапазоне значений 10—20 м²/г, в зависимости от условий процесса и состава. То, что продукт в основном аморфный, очень усложняет характеристику вяжущего с помощью традиционных аналитических инструментов, используемых в современных системах контроля качества цемента. В дополнение к хорошо известным методам, таким как рентгеновская дифракция и рентгено-флуоресцентный анализ, термическим и калориметрическим методам, для надлежащей аналитической характеристики этого нового класса веществ необходимо было разработать новые спектроскопические методики, главным образом на основе спектроскопии в ближней инфракрасной области (Near Infra-Red spectroscopy, NIR), инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР).

Даже определить распределение частиц по размерам оказалось непростой задачей из-за образования агломератов и конгломератов во время активационного измельчения (рис. 4). Частицы продукта автоклавной обработки очень мелкие (его удельная поверхность велика). При активационном измельчении размеры частиц целимента растут из-за поверхностных реакций и агломерации. В ходе использования целимента или измерений размера частиц агломераты разрушаются. В связи с этим трудно определить «истинное» распределение частиц по размерам. Механическая стабильность агломератов зависит (и даже в большей степени, чем в случае тонкоизмельченных цементов) от типа лазерного гранулометра и используемой технологии диспергирования. Также необходимо выбрать правильную математическую модель для анализа результатов рассеяния лазерного луча частицами. Методы обработки образцов перед поступлением последних в измерительную ячейку анализатора должны быть оптимизированы. Несмотря на сложности анализа, которые могли стать причиной того, что данные вяжущие системы не были обнаружены ранее, многие из уже определенных свойств новых материалов представляются очень многообещающими.

Крупномасштабные испытания, выполненные, например, в ходе укладки бетонного дорожного покрытия, показали, что hCSH (целимент) можно использовать и применять также, как цемент, выпускаемый по существующей технологии (рис. 5). Например, он может заменить белый цемент во многих областях применения. Тем не менее корректировка оптимального соотношения вода/вяжущее и обеспечение хорошей удобоукладываемости чистого hCSH-вяжущего в некоторых случаях оказались проблемой. Поскольку система уже содержит в своей кристаллической структуре молекулы воды и гидроксильные группы и может рассматриваться как своего рода «предварительно гидратированный» цемент, для ее гидратации требуется значительно меньшее количество воды. Кроме того, в ней не образуются гидраты с большим содержанием воды, прежде всего эттрингит. Таким образом, чувствительность системы к отклонениям от оптимального низкого водоцементного соотношения В/Ц (обычно менее 0,4) велика. При этом абсолютные значения оптимального В/Ц здесь не сопоставимы с аналогичным показателем для систем на основе портландцемента (рис. 6). Из-за особенностей состава они должны быть значительно более низкими и строго постоянными. Если удобоукладываемость достигается путем добавления большого количества воды, это приведет к ухудшению физических характеристик hCSH в гораздо большей степени, чем в случае композиций на основе портландцемента. Таким образом, хотя в отношении стабильности свойств монофазная композиция имеет много преимуществ, она обладает высокой чувствительностью к изменениям в количестве воды затворения. Это в основном справедливо для растворных смесей. Бетонные смеси более удобны в исполь-

Рис. 5. Изделия для дорожного покрытия из бетона на основе целимента

Рис. 6. Доли химически связанной воды, входящей в различные соединения, в цементном камне из цемента CEM I (В/Ц = 0,5) в возрасте 14 мес (по Тейлору), %

Рис. 7. Прочность образцов раствора на основе целитемента, изготовленного на опытно-промышленной установке, в возрасте 1 сут (красный цвет) и 28 сут (синий цвет)

зовании, поскольку механические взаимодействия и энергия перемешивания способствуют разрушению агломератов.

Принципы регулирования удобоукладываемости систем на основе C—S—H, не содержащих сульфатов и соответственно не требующих учета их влияния, нуждаются в определенном пересмотре. Из-за более низкого соотношения В/Ц с самого начала была ясна важность правильного использования пластификаторов. При работе с этим новым видом материалов, заменяющих цемент, требуется полное переосмысление рецептур и составов во многих областях применения. Из-за отсутствия алюминатов не требуются гипс или другие сульфаты в качестве регуляторов схватывания и, следовательно, отсутствует проблема конкуренции между сульфат-ионами и поликарбоксилатами; это лишь один из примеров, показывающих необходимость пересмотра традиционных подходов. Решающее значение при этом имеют химические добавки, наилучшим образом регулирующие удобоукладываемость составов на основе hCHS, прежде всего поликарбоксилаты.

По динамике набора прочности целитемент сравним с портландцементом классов 42,5R и 52,5R (рис. 7). Начались долгосрочные испытания долговечности. Ожидаются и подтверждаются положительные результаты в отношении сульфатостойкости (из-за от-

сутствия алюминатов), щелоче-кремнезёмной реакции (из-за низкого содержания растворимых щелочей), миграции хлоридов или морозостойкости (из-за очень плотной микроструктуры). Некоторые свойства, обусловленные большим количеством образующейся фазы C—S—H в чистом виде, находятся на стадии исследования, например усадка и ползучесть.

Среди наиболее интересных свойств материала, обнаруженных на сегодняшний день, отметим следующие.

1. Совместимость с традиционными цементами. Новый класс вяжущего на 100 % совместим с традиционными цементами. Таким образом, возможны не только чистые, но и «композиционные» системы с портландцементным клинкером и другими основными компонентами цементов, соответствующими EN—197.

2. Белый цвет (при необходимости). Если используются чистые исходные материалы (например, с низким содержанием Fe₂O₃), может быть получено вяжущее белого цвета (L > 90%). Однако, как и в производстве белого цемента, здесь также существует зависимость между затратами и коэффициентом белизны.

3. Минимальное высолообразование. Поскольку в отличие от обычных силикатов кальция, таких как C₃S, при гидратации не

образуется свободный Ca(OH)₂, и практически отсутствуют сульфаты и растворимые щелочи, высолообразование сильно снижается. Это является преимуществом во многих областях практического применения (рис. 8).

4. Хорошая адгезия к волокнам и арматуре. Низкая концентрация Ca в поровом растворе препятствует образованию слоев портландита в переходной зоне на границе с волокном, например, в армированных волокнами растворах. В традиционных системах на основе цемента образование таких слоев Ca(OH)₂ считается фактором, ухудшающим сцепление волокна с C—S—H.

5. Очень низкая теплота гидратации. Низкое содержание CaO в целитементе и отсутствие в нем высокорекреакционноспособных алюминатов кальция, таких как C₃A, приводит к очень низкой теплоте гидратации. Средние значения тепловыделения целитемента (120—150 Дж/г) значительно меньше значения 220 Дж/г, характерного для цементов с очень низкой теплотой гидратации, типа CEM/III-B. Несмотря на низкое тепловыделение, по нарастанию ранней прочности hCHS сопоставим с портландцементными классами 42,5R и 52,5R. Таким образом, этот новый тип вяжущего позволяет уменьшить теплоту гидратации при раннем нарастании прочности, что может оказаться интересным, особенно для областей применения, где требуется

Рис. 8. Баланс компонентов в сырьевых материалах, вяжущем материале и продуктах его гидратации при высоком содержании известняка (CaO) (например, для обычного портландцемента) и кремнезема (SiO₂) (для целитемента)

Рис. 9. Теплота гидратации цементов CEM I 52,5 R (В/Ц = 0,4; красный цвет), CEM III/B 42,5 N-LH/SR (В/Ц = 0,4; зеленый цвет) и целитемента (В/Ц = 1,0; синий цвет)

ограничивать деформации бетона в ранний период, или при изготовлении массивных бетонных конструкций (рис. 9).

6. Очень плотная микроструктура. Поскольку во время гидратации hCHS образуются только чистые C—S—H-фазы, а удельная поверхность материалов высокая, становится возможным создание очень плотных микроструктур при оптимальных значениях В/Ц (менее 0,4). Эти структуры подобны тем, которые образуются в так называемых высококачественных бетонах, производимых с применением, например, микрокремнезема (рис. 10).

7. Создание новых «нанопористых» микроструктур C—S—H. Вместе с тем при увеличении водоцементных отношений могут быть получены нанопористые структуры C—S—H, что было продемонстрировано в проекте с государственным финансированием совместно с партнером-производителем поризованного бетона (проект NAPOS).

8. Простой состав hCHS упрощает взаимодействие с химическими добавками. Поскольку необходимо учитывать только фазы типа C—S—H, применение химических добавок, таких как суперпластификаторы, сильно упрощается. Хотя традиционные поликарбоксилаты, доступные на рынке, совместимы с hCHS, тем не менее, как показывают исследования, существуют лучшие решения. В настоящее время в сотрудничестве с одним из ведущих производителей разрабатываются добавки, наиболее подходящие для практического использования.

9. Переход состава сырья от обогащенного кальцием (для производства портландцемента) к обогащенному кремнием (hCHS). По сравнению с производством портландцементного клинкера потребляется меньшее количество CaCO_3 (см. рис. 8). Возможно его дальнейшее сокращение путем проектирования композитных материалов.

а

б

Рис. 10. Электронные микрофотографии продуктов гидратации целитемента в возрасте 8 ч (а) и 7 сут (б). Микроструктура образца в возрасте 7 сут подобна микроструктуре высококачественного бетона

10. Большие запасы сырья, доступного в местах производства обычного цемента. Поскольку необходимые ключевые компоненты, а именно CaO и SiO_2 , входят в состав сырьевой смеси, традиционно используемой в производстве портландцемента, существует обширная сырьевая база для производства нового вяжущего.

11. Высокая сульфатостойкость. Чистый продукт C—S—H обладает лучшей сульфатостойкостью. В некоторых областях практического применения, где риск воздействия сульфатов извне очень высокий, вяжущее на основе hCHS оказалось единственным, обеспечивающим стабильность даже в наихудших условиях.

С дополнительной информацией по теме данной статьи можно ознакомиться в работах [1—10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Stemmermann P. New CO_2 -reduced cementitious systems // Cementitious Materials. Composition, Properties, Application. / H. Pöllmann (Ed.). De Gruyter, 2017. P. 333—352 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.degruyter.com/view/product/469939> (дата обращения 06.02.2018).
2. Mayer H.-G., Stemmermann P., Neumann T. Celitement — Entwicklung eines nachhaltigen Zementes // Innovative Tech-

- nologien für Ressourceneffizienz in rohstoffintensiven Produktionsprozessen. / J. Woidasky, K. Ostertag, Ch. Stier (Hg.). 1. Aufl. 1 Band. Stuttgart: Fraunhofer-Verlag, 2013. S. 317—333.
3. Stemmermann P., Achternbosch M. Dekarbonisierung im Baustoffsektor // Rolle der Wissenschaft im globalen Wandel, 29.9.2012. Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina. Stuttgart / J. Hacker (Hg.). Nova Acta Leopoldina NF. 2013. B. 118, H. 400. S. 313—332.
4. Möller H. Celitement: A possible successor to conventional cement grades? — concept, production and properties // 55. Ulmer Betontage, Ulm, 2011. N 2.
5. Garbev K., Beuchle G., Schweike U., Stemmermann P. Hydration behavior of Celitement®: kinetics, phase composition, microstructure and mechanical properties // Proc. of the 13th Intern. Congr. on the Chemistry of Cement (ICCC). CSIC Eduardo Torroja Institute, 3—8 July 2011. Madrid, 2011.
6. Stemmermann P., Beuchle G., Garbev K., Schweike U. Celitement® — A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates // Proc. of the 13th Intern. Congr. on the Chemistry of Cement (ICCC). CSIC Eduardo Torroja Institute, 3—8 July 2011. Madrid, 2011.
7. Stemmermann P., Beuchle G., Garbev K., Schweike U., Möller H. Celitement // WorldCement. 2011. Vol. 6. P. 114—116.
8. Stemmermann P., Beuchle G., Garbev K., Schweike U., Möller H. Celitement — an alternative // International Cement Review. 2011. N 12. P. 56—58.
9. Stemmermann P., Beuchle G., Garbev K., Schweike U., Möller H. Celitement — a sustainable prospect for the cement industry // Cement International. 2010. Vol. 8, N 5. P. 52—66.
10. X. Мёллер. Развитие технологии целитемента // Цемент и его применение. 2015. № 2. С. 76—81.