

Валерий Николаевич ЯГЛОВ,
доктор химических наук,
профессор кафедры "Химия"
Белорусского национального
технического университета

Галина Адамовна БУРАК,
кандидат технических наук,
доцент кафедры "Химия"
Белорусского национального
технического университета

Александр Анатольевич МЕЖЕНЦЕВ,
кандидат технических наук,
доцент кафедры "Химия"
Белорусского национального
технического университета

НАНОЧАСТИЦЫ В БЕТОНЕ

NANOPARTICLES IN A CONCRETE

В настоящей статье представлены аналитический обзор и экспериментальные данные по влиянию наночастиц на процессы гидратации, твердения и структурообразования в бетоне. Определены основные виды наночастиц, которые можно использовать для повышения качества бетона. Приведены способы введения наночастиц в структуру бетона.

The present paper gives an overview and experimental data on nanoparticle influence on hydration processes, solidification one and structure formation in a concrete. The basic kinds of nanoparticles have been determined to be used for upgrade a concrete. It is depicted the process for nanoparticles injection in a concrete structure.

ВВЕДЕНИЕ

Основными задачами современного материаловедения являются разработка способов направленного формирования долговечной структуры композитных материалов, получение продуктов с заданными эксплуатационными свойствами при максимальной простоте технологии производства и экономии дорогостоящих сырьевых материалов. Одним из способов модифицирования структуры цементных композитов является введение в их состав высокоактивных микродобавок и в частности наночастиц кремнезема, глинозема и др.

Согласно прогнозам, модифицирование структуры материалов наночастицами в XXI веке станет одним из наиболее перспективных направлений повышения качества продукции. Исследования свойств материалов, содержащих наночастицы и наноструктуры, развитие теоретических представлений модифицирования материалов, разработка конкретных технологий получения новых материалов — это приоритетные направления современных технологий [1].

Наночастицы представляют особое состояние конденсированного вещества — ансамбли ультрамалых частиц с размерами до 100 нм. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями строения отдельных частиц, так и коллективным их поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. Изменение свойств связано не только с уменьшением размеров структурных элементов, но и с проявлением квантово-механических эффектов, волновой природой процессов и доминирующей ролью поверхности раздела. Управляя размером и формой наноструктур, им можно придавать совершенно новые физические характеристики, резко отличающиеся от характеристик обычных материалов. Генерируя новые качества материалов, нанотехнология может обеспечить прогресс в существующих областях промышленности, в том числе и строительном комплексе.

В то же время совершенно очевидно, что построить какой-либо объект (дом, мост, дорогу и др.) из наночастиц невозможно. Следовательно, на первом этапе необходимо искать области использования наночастиц в су-

ществующих технологиях, т. е. речь идет об изучении роли наночастиц, как микродобавок. На этом этапе, по мнению авторов, получить грандиозные эффекты не представляется возможным. Однако изучение влияния добавок наночастиц может приоткрыть завесу при исследовании процессов, протекающих на наноуровне, при создании новых материалов.

СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

Наночастицы занимают промежуточное положение между молекулами и объектами микронных размеров. Если рассматривать их как молекулы, то из-за своего сравнительно большого для молекул размера они проявляют весьма своеобразные квантовые особенности поведения, а если как материалы, то они обнаруживают характеристики, которые у материалов, состоящих из более крупных (микронных) структур, не наблюдаются. Характеристики наноструктур, особенно электрические и магнитные, преимущественно описываются законами квантовой физики. В определенном смысле наноструктуры можно считать особым состоянием вещества [2]. Наночастицы также можно рассматривать как специфические псевдомолекулы, обладающие избыточной энергией и высокой химической активностью. Из-за избыточной поверхностной энергии общая энергия наночастиц такова, что они способны эффективно взаимодействовать с любыми химическими соединениями, включая инертные газы. В этом смысле справедливо утверждение, что для наночастиц не существует инертной среды. Применительно к наночастицам терять смысл макроскопическое понятие фазы или твердого и жидкого состояний на основе представлений о наличии или отсутствии дальнего порядка взаимодействия, поскольку размеры наночастицы сопоставимы с областями ближнего порядка в жидкости [2–4].

Таким образом, свойства наночастицы есть функции не только природы вещества частицы, но и ее размера [4].

Химические размерные эффекты — это явления, выражающиеся в качественном изменении химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества.

Систематическое исследование химических размерных эффектов еще только начинается. Выявление закономерностей, управляющих активностью частиц размером 100 нм и меньше, — одна из основных проблем нанохимии. Как уже отмечалось [4], в наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и с уменьшением размера частиц их доля растет. Соответственно вклад поверхностных атомов в общую энергию системы тоже увеличивается. При изменении размеров частиц твердого вещества, участвующего в реакции, может меняться не только скорость процесса, но и сам механизм твердофазной реакции. Причиной этого может быть переход от гомогенных систем к гетерогенным, а размерный эффект в данном случае заключается в зависимости состава продуктов реакции от размера частиц реагентов [5].

Управляя размером и формой наноструктур, можно придавать материалам совершенно новые физические характеристики, резко отличающиеся от характеристик обычных материалов.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ БЕТОНОВ

Разработанные к настоящему времени методы получения наночастиц весьма разнообразны. В литературе приводится более десятка классификаций этих методов по разным физическим и химическим принципам [3–7]. Так, существует классификация методов по принципу изменения размера частиц в процессе синтеза:

— диспергационные методы (основаны на диспергировании исходных материалов), "сверху вниз";

— конденсационные методы (основаны на получении наночастиц методом конденсации), "снизу вверх".

Следует учесть, что структура наночастиц одного и того же размера, получаемых диспергированием и путем построения из атомов, может быть различной. В первом случае в частицах сохраняется структура исходного образца. Наночастицы же, полученные путем агрегирования атомов, могут иметь другое пространственное расположение атомов. Так, например, при размере 2–4 нм наблюдается уменьшение параметра решетки [5, 6].

Не менее продуктивной и логичной является классификация методов получения наночастиц по агрегатному состоянию веществ: газофазные, жидкофазные, твердофазные [7]. Наиболее предпочтительной является классификация по принципу изменения размера частиц в процессе синтеза, представленная на рис. 1 [8].

Выбор необходимого способа получения зависит, как правило, от химической природы требуемого соединения, размера его частиц и имеющейся в лаборатории экспериментальной базы [8].

Наиболее простые, не требующие сложного аппаратного оформления способы получения сложных оксидов, — методы осаждения, сжигания, комплексоноатный метод и метод полимерно-солевых композиций. Золь-гель метод также прост, но обычно для получения мелкодисперсного продукта в качестве прекурсоров в этом мето-

де требуются малодоступные алкоксиды металлов. Довольно легко реализуемы также гидротермальный и микроволновой методы при наличии в лаборатории автоклава и микроволновой печи.

Для определения рациональной технологии получения наноразмерных модификаторов был составлен обобщенный критерий [8]. Установлено, что наиболее рационально при получении наноразмерных частиц, используемых для модификации бетонов, целесообразно применять:

- метод разложения;
- метод химического осаждения (соосаждения);
- золь-гель метод;
- гидротермальный метод;
- метод комплексоноатной гомогенизации;
- синтез под действием микроволнового излучения [8].

ТРЕБОВАНИЯ К НАНОМОДИФИЦИРУЮЩИМ ДОБАВКАМ

Эффект от введения наноразмерных частиц в бетон выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела фаз, но и носитель квантово-механических проявлений. Так, при дозировке наноразмерных частиц кремнезема 0,1 % от массы цемента в системе появляется порядка 100 000 м² дополнительной активной площади раздела фаз и 2 МДж избыточной поверхностной энергии, а при дозировке 2 % в системе реализуется до 2·10⁶ м² дополнительной пло-

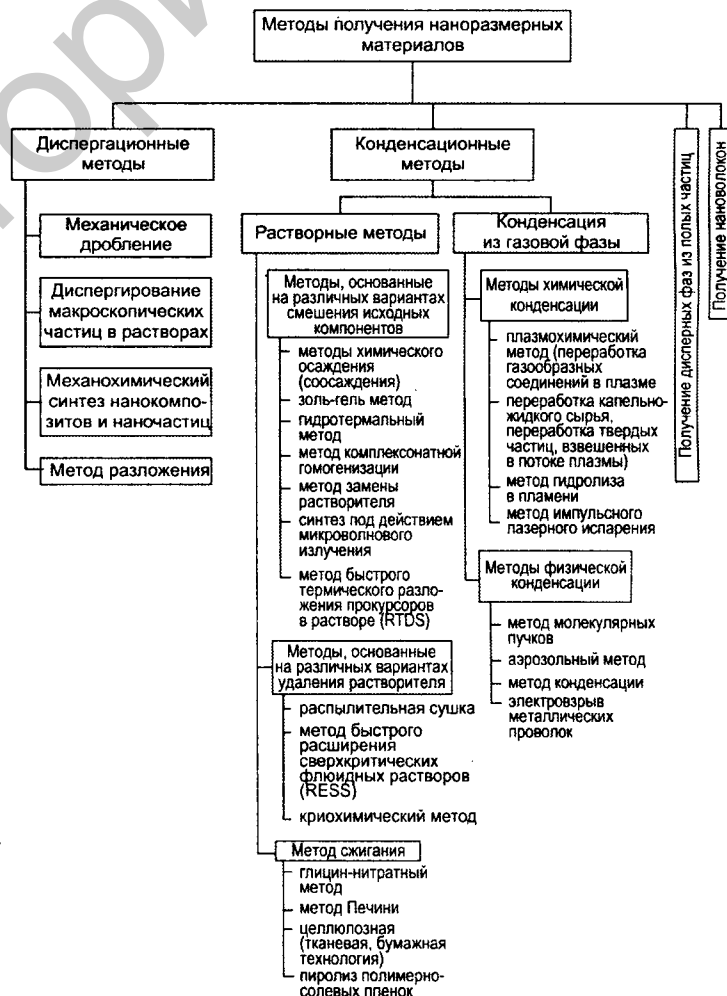


Рис. 1. Методы получения наноразмерных материалов [8]

щади раздела фаз, что на порядок превосходит площадь поверхности частиц всех остальных компонентов бетонной смеси, включая цемент [9]. Поэтому присутствие в системе наноразмерных частиц может существенным образом изменять процесс твердения бетона. При определении системы требований к наноразмерным частицам, как модификаторам структуры бетонов, можно выделить:

- структурообразующий аспект, отражающий явления и механизмы формирования структуры высокопрочных бетонов, объясняющий эффекты наномодифицирования и предопределяющий рациональные дозировки;

- технологический аспект, раскрывающий вопросы совместимости наноразмерных частиц с другими добавками и характеризующий способы введения наномодификаторов в структуру бетона;

- экономический аспект, отвечающий на вопрос экономической целесообразности применения наноразмерных добавок в категориях "затраты — качество";

- экологический аспект, учитывающий безопасность производства и применения нанодобавок [9].

В общем случае структурообразующее участие и модифицирующее влияние наноразмерных частиц может быть результатом следующих взаимосвязанных механизмов [10, 11]:

- механизма, обеспечивающего повышение плотности упаковки частиц в бетоне, уменьшение его общей пористости, изменение структуры материала. Присутствующие в системе наноразмерные частицы способны за счет увеличения объема адсорбционно или хемосорбционно связываемой ими воды уменьшать объем капиллярно-связанной и свободной воды, а, следовательно, приводить к изменению реологических свойств цементного теста и бетонной смеси, к повышению вязкости и пластической прочности;

- механизма, связанного с каталитической ролью наноразмерных частиц как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергии активации этого процесса и ускорения его;

- механизма зонирования структуры твердения наноразмерными частицами, что может сопровождаться формированием организованной более "дробной" структуры как системы кристаллитов из гидратных фаз;

- механизма, связанного с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений [10, 11].

Совершенно очевидно, что возможность реализации указанных механизмов наномодифицирования структуры цементного камня и их эффективность будут определяться видом, характеристиками, дозировкой и способами введения в систему наноразмерных частиц.

С уменьшением размера наноразмерных частиц будут возрастать их площадь поверхности, удельная поверхностная энергия, отнесенная к массе частиц, что позволит не только заполнить микропоры, но и значительно снизить количество капиллярно-связанной и свободной воды, уплотнив систему. С этой точки зрения наиболее эффективны наномодификаторы различных разновидностей, имеющие размер не более 20 нм, сферического или трубчатого строения, способные не только адсорбционно, но и хемосорбционно связывать воду [10].

Каталитический механизм реализуется на стадии коллоидации, зародышеобразования и фазообразова-

ния, когда наноразмерные частицы выступают в роли кристаллических затравок, центров кристаллизации. Важнейшими факторами реализации данного механизма, зависящими от свойств добавок, являются вещественный состав наноразмерных частиц и их размер, которые определяют длительность работы механизма, а также концентрация наноразмерных частиц в единице объема твердеющей системы. Следует указать, что родственным минералам цементной системы по кристаллохимическому строению наноразмерные частицы малого размера (менее 10–20 нм) могут выполнять роль центров кристаллизации лишь весьма непродолжительное время. Установлено, что присутствие наноразмерных частиц кремнезема диаметром 5–20 нм в твердеющей системе наблюдается лишь в начальные сроки твердения (8–24 ч); затем они не фиксируются. Это обусловлено их чрезвычайно высокой химической активностью и способностью участвовать в реакциях, вероятно, и по топохимическому механизму. Наноразмерные же частицы, химически не активные по отношению к цементным системам, например углеродные наночастицы сферического и трубчатого строения, наблюдаются в материале продолжительное время [11].

Механизм зонирования структуры материала определяется главным образом удельной поверхностной энергией наноразмерных частиц. По расчетам объем пространства, который энергетически зонирован одна наночастица размером 5–20 нм, может быть не только сопоставим с ее собственным объемом, но и превышать его в 2–3 раза. Уменьшение размера наночастиц может сопровождаться значительным насыщением энергией микрообъема материала. Это позволит снижать дозировку наноразмерных частиц, что благоприятно скажется на экономической стороне вопроса их применения в технологии бетона [11].

Химический механизм может быть реализован при условии вещественного соответствия состава частиц продуктам гидратации минералов цемента, так как с этим связано непосредственное их участие в химических реакциях образования новой фазы. Именно исходя из этого предпочтительным следует считать модифицирование структуры цементного камня наноразмерными частицами гидросиликатов кальция, гидросульфатоалюминатов кальция, хризотила, кремнезема, гидроксидов алюминия, железа и т. п.

В то же время при применении наноразмерных частиц в качестве модификаторов структуры бетонов необходимо также учитывать возможные негативные последствия и побочные эффекты их влияния на структуру и свойства бетонов. Они могут быть следствием неверного выбора химического состава добавок или их передозировки. Так, чрезмерно высокая дозировка, например наноразмерных частиц кремнезема, может привести к "отравлению" системы и, как следствие, к значительному замедлению процессов гидратации и твердения. Предположительно, это может объясняться большой реакционноспособной площадью их поверхности, т. е. высокой химической активностью, что создает условия для связывания и удержания воды затворения наноразмерными частицами кремнезема. В таком случае возможно образование дефицита воды для процессов гидратации минералов цемента [10].

Проблемными вопросами применения наноразмерных частиц в технологии бетона является способ их введения в смесь. В 1 кг наночастиц кремнезема размером

5–20 нм число частиц достигает астрономических величин — 10^{19} . Равномерное распределение по объему бетона наночастиц, особенно в порошковом виде, является чрезвычайно сложной задачей [11].

Как уже отмечалось [10], при выборе способа введения следует учитывать два принципиально возможных варианта модифицирования структуры цементных бетонов наноразмерными частицами. В первом предварительно синтезируются наноразмерные частицы заданных составов и размеров, которые затем вводятся в сырьевую смесь; во втором — в сырьевой смеси твердеющей системы целенаправленно получают необходимые для модифицирования структуры наноразмерные частицы [11]. В этом случае существуют проблемы управляемого синтеза в сырьевой смеси. В случае же предварительного синтеза наноразмерных частиц, в виде порошка, для их введения в смесь требуется сначала получить устойчивую слабо концентрированную водную суспензию из этих частиц (возможно с применением ПАВ), а затем эту водную суспензию вводить в смесь при перемешивании. Такой путь не является технологически сложным, но требует дополнительного технологического передела. Поэтому более целесообразно использовать возможность синтеза наноразмерных частиц в виде водно-солевой суспензии — по золь-гель методу. Этот способ получения наноразмерных частиц химическим путем избавлен от вышеуказанного недостатка [11].

В рамках технологического аспекта применения наноразмерных модификаторов структуры бетона проблемным также является вопрос о совместности таких добавок с традиционно используемыми. Здесь можно встретиться с эффектами гашения или нейтрализации положительных эффектов от их применения. При синтезе и конструировании наноструктурных материалов и материалов с включенными наночастицами необходимо учитывать особенности их поведения при действии механической нагрузки и других факторов (влажности, температуры, характера коррозионной среды). Такие материалы, обладающие высокой прочностью, могут быть весьма хрупкими и малотрещиностойкими. Кроме того, они обладают высокой активностью взаимодействия с водяным паром и водой. Отличаются высокими деформациями набухания и усадки и высокой удельной усадкой, которая возрастает при повышении возрастания наноразмерных частиц, в частности частиц микрокремнезема. Все это имеет прямое отношение к проблемам стойкости и долговечности таких материалов, а, следовательно, надежности и безопасности конструкции. Очевидно, что развитие наноматериаловедения и нанотехнологии потребует расширения исследований в этой области.

Экономический аспект применения наномодификаторов структуры бетона раскрывается в дилемме "затраты — качество". Должен быть получен ответ на вопросы: во сколько обходится достигаемый эффект модифицирования структуры и соответствующего повышения качества цементного камня и бетона? В каких случаях экономически целесообразно применение модификаторов? Какой уровень стоимости нанодобавок экономически обоснован для конкретных видов бетонов? Ответы на эти вопросы определяются критерием качества бетона, которое характеризуется совокупностью его свойств в сопоставимости и в соотношении со стоимостью применения нанодобавки. При таком подходе становится понятно, что, во-первых, применение

наномодификаторов наиболее целесообразно для особо высокопрочных (80–120 МПа) и сверх высокопрочных (более 120 МПа) бетонов, а во-вторых, предпочтение должно отдаваться нанодобавкам, синтез которых производится по малозатратным технологиям [11].

ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

Нанотехнологические процессы всегда имели место в реакциях, связанных с растворением, химическим взаимодействием и кристаллизацией новых наноразмерных частиц [11, 12]. Надо полагать, что подобные процессы протекают и при гидратации портландцемента и других минеральных вяжущих веществ. Известно, что подобные процессы приводят к улучшению эксплуатационных свойств материалов, т. е. при переходе наноструктурных частиц в макроструктурные. Поэтому необходимо найти границы, за которыми заканчивается область действия нанотехнологий, и работать в пределах этих границ для получения принципиально новых материалов с уникальными свойствами. Для этого, как совершенно справедливо заметили авторы [9], необходимо проанализировать весь спектр накопленных знаний, опыта, достижений в области гидратации и твердения элемента.

В этой связи рассмотрим механизм гидратации портландцемента с классической точки зрения, а затем — его возможную связь с нанотехнологией.

В настоящее время популярно мнение, что твердение цементных композиций осуществляется путем растворения (гидролиза) клинкерных минералов, постепенного проникновения гидратационного фронта вглубь зерен вяжущего, перенасыщения жидкой фазы гидратными продуктами, формирования и упрочнения кристаллогидратного комплекса. В связи с этим технологически совершенным считается максимальное использование "клинкерного фонда" портландцемента, предусматривающее при этом предельное превращение безводных цементных минералов в гидратные соединения [13].

Вместе с тем известны экспериментальные данные [14–16], косвенно свидетельствующие о поверхностном характере гидратации клинкерных минералов. Гидратация цементных минералов, локализованная на границе раздела фаз, протекает в плотной области двойного электрического слоя путем стадийного формирования в межфазной зоне промежуточных неравновесных энергетических комплексов с их развитием (аккумулированием внутренней энергии) и распадом (химическим взаимодействием реагентов). Данный аспект в полной мере соответствует основному положению химической кинетики, предусматривающему переход системы из одного состояния в другое через ее промежуточное активированное состояние. В начальной стадии твердения гидратационные акты протекают через близкие временные (индукционные) интервалы. По мере гидратации активных поверхностных центров цементных зерен, снижения их энергии и уменьшения в системе активных диполей, продолжительность индукционных интервалов все более увеличивается. Сопровождающий процесс вакуум обеспечивает самоорганизацию цементных частиц до появления контактов аморфных гидратных продуктов с последующим уплотнением и упрочнением контактных зон. Затвердевший цементный камень представляет

собой не пресловутый кристаллический и тому подобный "сросток", а именно "микробетон" (термин В. Н. Юнга), состоящий из поверхностно гидратированных клинкерных частиц (выполняющих структурообразующую роль "крупного заполнителя"), аморфных гидросиликатных "клеевых прослоек", межзерновых пустот, микротрещин, пор, раковин, капилляров различных форм и размеров [15, 16]. Особенностью микробетона является наличие на гидратированной поверхности частиц локально рассредоточенных динамически равновесных структур "остаточные активные центры — адсорбированные кластеры", которые необходимо учитывать в производственной и строительной практике для предотвращения поздних гидратационных актов. Таким образом, гидратационный и структурообразующий процессы более справедливо оценивать не со сквозьрастворных, а с комбинированных растворных и поверхностных топохимических представлений. Негидратированные объемы частиц вяжущего в практически неизменном виде сохраняются на протяжении многих десятилетий, о чем свидетельствуют рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы образца в 31-летнем возрасте [15].

С учетом изложенного, можно сделать следующие выводы [16].

— В основе взаимодействия гетерогенной цементной системы, дисперсная твердая фаза которой характеризуется энергетически ненасыщенными активными центрами, а жидкая — "полярными" свойствами, лежат электроповерхностные явления. Образование гидратных продуктов осуществляется через стадии формирования в межфазной зоне неравновесной временной энергетической композиции, состоящей из поверхностных элементов клинкерных зерен и кластеров диполей, с последующим ее развитием и распадом.

— Элементарный гидратационный акт включает последовательность этапов: адсорбцию молекул воды активными центрами клинкерных зерен, формирование полимолекулярного неравновесного (пористого) двойного электрического слоя (ДЭС), локализацию твердой фазы, повышение плотности заряда ДЭС, возбуждение системы "адсорбат — адсорбент" (индукционная стадия), достижение критического энергетического состояния, разрушение молекул воды (появление активных групп OH^- , H_3O^+), разрыв $\text{Ca}-\text{O}$ -связей в структуре цементных минералов, химическое взаимодействие компонентов с образованием гидратных продуктов, в виде локальных аморфных скоплений покрывающих поверхность цементных зерен, резкое потребление активными точками клинкерных частиц очередной порции диполей, развитие в межзерновых пустотах вакуума и самоорганизацию (стяжение) клинкерных частиц.

— Гидратация цементных минералов сопровождается гидролизом силикатной части клинкера с преимущественным переходом в жидкую среду ионов кальция. Гидролизные "остатки" $(\text{SiO}_4)^{4-}$ остаются на поверхности цементной частицы, в виде геля кремниевой кислоты, которые образует водонепроницаемый барьер. Гидратация портландцемента на этом этапе имеет поверхностный (топохимический) характер.

— Твердение цементных композиций представляет собой чередование индукционных (подготовительных) интервалов, связанных с процессом гидролиза, и быстрое актов химического взаимодействия с образованием гидратных компонентов, что и определяет изве-

стную скачкообразность процесса. В начальный период (до максимума тепловыделения) процесс гидратообразования протекает через каждые (90 ± 10) .

— Гидратационное твердение цементных систем — это одновременное и взаимосвязанное протекание структурообразующих и деструктивных явлений. Развивающийся в системе вакуум является позитивным фактором, движущей силой структурообразования, обуславливающей стяжение цементной системы, формирование и упрочнение контактных зон цементных зерен, приобретение затвердевшим материалом необходимых свойств. В то же время стадийное накопление на поверхности клинкерных частиц гидратных продуктов приводит к механической раздвижке ранее образовавшихся гидратов, временному ослаблению структурных связей системы, что выражается в "пилообразном" росте прочности цементных бетонов и возможных "сбросах прочности" в поздние сроки.

— Затвердевший цементный камень — микробетон, материал, состоящий из частично гидратированных клинкерных зерен (выполняющих функцию крупного заполнителя, определяющих физико-технические свойства конечного продукта), склеенных аморфными гидросиликатными прослойками [16].

НАНОЧАСТИЦЫ ПРИ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИИ ЦЕМЕНТА

Образование нанодисперсной системы имеет исключительно важное значение в начальный период гидратации цемента, когда образуются частицы надмолекулярного уровня дисперсности (1–5 нм), состоящие не менее чем из трех элементарных ячеек и обладающие свойствами фазы. Частицы такого уровня дисперсности при различном химическом составе обладают общим признаком — чрезвычайно развитой поверхностью, которая составляет 350–450 м²/г; при истинной плотности первичных продуктов гидратации 1500–2200 кг/м³ среднеповерхностный размер частиц составляет 6–11 нм [17]. Образование первичных гидратированных частиц нанодисперсного размера и последующее их объединение за счет взаимного срастания в условиях появления стесненного состояния является наиболее общим признаком проявления вяжущих свойств для всех систем. С момента объединения первичных частиц начинается формирование сначала коагуляционной, а затем и кристаллизационной структуры цементного камня, что сопровождается значительным уменьшением удельной поверхности продуктов гидратации. Образование первичной нанодисперсной системы при гидратации цемента подтверждается характером термодинамических кривых [18]. Первичный, наиболее интенсивный пик тепловыделения обусловлен уменьшением свободной поверхностной энергии твердой фазы и выделением теплоты смачивания. Вклад в тепловыделение вносят также гидролиз C_3S и гидратация других минералов. Длительность этого тепловыделения составляет примерно 0,5–1,0 ч, что сопоставимо с длительностью начальных сроков схватывания цемента. Начало схватывания цемента обусловлено появлением нанодисперсных гидратированных частиц, которые связывают значительную часть воды затворения, и за счет увеличения объемной концентрации твердой фазы в системе "цемент — вода" начинается увеличение ее пластической прочности. В период схватывания происходит

адсорбционное связывание всей свободной воды, и система "цемент — вода" приобретает твердообразное состояние и значительную прочность [17, 18].

Образование первичных нанодисперсных продуктов имеет исключительно важное значение для стабильного развития во времени гидратации цемента, так как при диспергировании увеличивается степень беспорядка в системе и гидратация обеспечивается энтропийным фактором. В то же время, если бы гидратация цемента обеспечивалась только энтропийным фактором, то наблюдалось бы значительное уменьшение температуры системы. В действительности такого явления не наблюдается, и после некоторого снижения температуры системы в индукционном периоде (преобладание энтропийного фактора) через 4–6 ч после затворения температура системы начинает увеличиваться за счет выделения тепла при объединении первичных нанодисперсных частиц в более крупные и стабильные агрегаты, а также тепла, выделяющегося при взаимодействии воды с негидратированной поверхностью частиц (преобладание энтальпийного фактора). Соотношение значений энтальпийного и энтропийного факторов в системе "цемент — вода" обеспечивает отрицательное значение энергии Гиббса в течение длительного времени гидратации, а различные по знаку тепловые аффекты объединения нанодисперсных частиц и поверхностного диспергирования зерен цемента стимулируют автоколебательное течение реакции взаимодействия клинкерных минералов с водой, включая индукционный и последующий периоды гидратации [18].

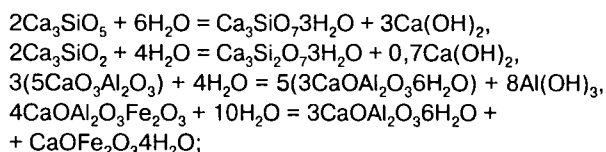
Необходимо отметить, что диспергирование частиц цемента происходит в основном за счет протонирования приповерхностных и поверхностных слоев частиц. Гидроксид-ионы, образующиеся в процессе гидролиза при первичном контакте воды с частицами цемента, вступают в реакции с катионами минералов, в результате чего совместно с гидроксидионами образуются первичные молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, размер которых сопоставим с размерами кристаллической решетки основных минералов, и за счет этого происходит расклинивающее разрушение поверхностного слоя частиц цемента с образованием нанодисперсных гидратированных частиц. Постоянное диспергирование исходных частиц цемента, образование и укрупнение нанодисперсных гидратированных частиц в период схватывания приводят к заполнению свободного порового пространства системы "цемент — вода", возникновению внутреннего давления и стесненного состояния, которые стимулируют перекристаллизацию первичных продуктов гидратации в более стабильные образования с плотностью 2400–2600 кг/м³. К концу сроков схватывания на термокинетической кривой появляется значительный экзотермический эффект, и в это время происходит схватывание цементного теста и интенсивное формирование кристаллического каркаса цементного камня. Содержание капиллярно-неподвижной воды в цементном тесте, определенное по методу влагоемких сред (сжатие лепешки цементного теста с $V/\Omega = 0,3$ толщиной 1–2 мм, помещенной между двумя пакетами фильтровальной бумаги, при давлении 6,55 МПа в течение 10 мин), составляет в течение всего периода схватывания 12 %–13 % и лишь к концу сроков схватывания резко увеличивается до 17 %. Этот факт подтверждает перекристаллизацию и свидетельствует о том, что вода в первичных гидратированных продуктах удерживается адсорбционными силами вплоть до конца

сроков схватывания. Увеличение плотности продуктов гидратации при их перекристаллизации приводит вновь к появлению свободного порового пространства в системе и свободной воды, которая вступает во взаимодействие с негидратированными частицами цемента, и такой цикл гидратации повторяется с затухающей интенсивностью в течение длительного времени [19].

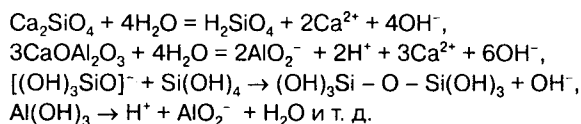
Гидратация и твердение цемента являются глубоко взаимосвязанными, и управлять ими можно на основе детального анализа их механизма. Если движущей силой процесса гидратации является разность тепловых эффектов присоединения воды твердой фазой и диспергирования исходных частиц цемента, то движущей силой твердения является увеличение объемного содержания твердой фазы в системе за счет образования гидратированных продуктов. Поэтому для ускорения твердения необходимо интенсифицировать образование первичной нанодисперсной системы за счет регулирования адсорбционных свойств воды применением электрофизических методов внешнего воздействия и усиления диспергирования путем дополнительного подвода тепла к системе. Повысить прочность цементного камня и изделий на его основе можно организацией равномерной кристаллической структуры в момент перекристаллизации первичных продуктов гидратации за счет введения центров кристаллизации, находящихся в нанодисперсном состоянии (микрокремнезем, жидкое стекло, двуводный нанодисперсный гипс, предварительно полученные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция и т. п.).

Следует также отметить, что основные клинкерные минералы (C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3A и C_4AF) в процессе обжига образуются таким образом, что им присуще неустойчивое метастабильное состояние. Благодаря этому они в дисперсном виде активно взаимодействуют с водой. Растворимость C_3S в воде при температуре окружающей среды 20 °С достигает 0,0015 моль/л, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ — 0,0011 моль/л, C_3A — 0,0071 моль/л [20–22]. На первом этапе в твердеющей системе развиваются физико-химические процессы на атомно-молекулярном или электронном уровне [20, 21]. При этом взаимодействие клинкерных минералов можно представить следующими химическими уравнениями [22]:

— в молекулярной форме:



— в ионной форме:

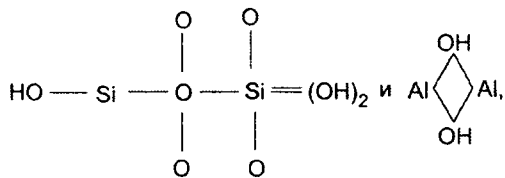


Следует отметить, что все приведенные химические уравнения характеризуют общую картину физико-химических процессов, протекающих в твердеющей системе. В действительности же при гидратации вяжущих материалов имеют место:

— реакции замещения, при которых происходит ионный обмен между составляющими системы "цемент — вода", например $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow [\text{OH}]_4^{4-}$;

— реакции присоединения, при которых гидратированные ионы (OH^-) и (H^+) проникают в структуру цемента с образованием гидратных фаз;

— реакции комплексообразования, при которых образуются силанольные и гидра-аргиллитовые группы типа

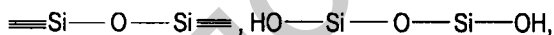


являющиеся промежуточными состояниями силикатао-алюминатных комплексов перед взаимодействием их с ионом кальция [22].

Можно предположить, что реакция замещения имеет место в основном при растворном механизме гидратации цемента, а реакция присоединения — при топотаксическом и топохимическом взаимодействиях, реакция же комплексообразования может осуществляться как через раствор, так и топохимически.

Возможно, в начальной стадии процесс гидратации цемента протекает путем топотаксической и топохимической реакций, а затем — по реакции замещения. Реакция комплексообразования занимает промежуточное положение. Надо полагать, что такой механизм гидратации твердеющих систем возможен, пока из гидратных зерен цемента не образуются экранирующие пленки достаточной толщины. При образовании таких пленок трудно судить достаточно определенно о последовательности дальнейшего протекания реакции. Скорее всего, все эти реакции могут происходить одновременно, но с разной скоростью [22].

На твердение цемента решающее влияние оказывают степень полимеризации кремниевой кислоты и связанная с ней кристаллизация гидросиликатов кальция, ответственных за свойства цементного камня. При создании необходимых условий для полимеризации кремниевой кислоты электроноакцепторная способность кремния резко возрастает, что обусловлено уменьшением электронной плотности на его атоме. В этих условиях кислороду удобнее соединиться с кремнием, создавая силанольную цепь типа



чем образовывать, например, структуру типа $\text{Si} - \text{O} - \text{Ca}^+$. Поэтому полимеризация кремнекислородных радикалов в определенных условиях предшествует образованию гидросиликатов кальция, а это отрицательно влияет на набор прочности цементного камня. Как известно [23, 24], степень полимеризации и состояние кремниевой кислоты зависят от pH среды. В сильно щелочной среде, какой является твердеющая цементная система, кремниевая кислота существует в виде аквагидроксионов типа $[(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Si}(\text{OH})_5]$, $[\text{Si}(\text{OH})_5]^-$, $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. Это существенно повышает скорость образования гидратных фаз.

Таким образом, поликонденсация и полимеризация кремнийкислородных радикалов до момента объединения зародышей гидросиликатов кальция отрицательно влияют на твердение цементного камня. Для получения высокопрочного цементного камня необходимо, чтобы в начальной стадии взаимодействия с ионами кальция кремниевая кислота находилась в диссоциированном состоянии, а полимеризация кремнийкислородных ани-

онов происходила позднее — в период объединения зародышей гидросиликатов кальция, т. е., возможно, следует вместе с цементом вводить наночастицы, состоящие из продуктов гидратации цемента. С момента возникновения гидратных цементирующих фаз твердеющая система начинает схватываться. В системе начинают происходить структурообразующие процессы, продолжающиеся в течение 3–5 часов в зависимости от дисперсности и химико-минералогического состава портландцемента. Для схватывания системы необходимые условия:

— гидратные фазы, возникшие топотаксически, топохимически и через раствор, должны иметь меньшую растворимость, чем исходные компоненты твердеющей системы;

— жидкая фаза должна быть пересыщенной по отношению к новообразованиям, что будет способствовать осаждению из пересыщенного раствора гелеобразных, коллоидных и субмикрористаллических новообразований, состоящих из наноразмерных частиц;

— наноразмерные частицы должны находиться в стесненных условиях, чтобы они образовывали больше контактов друг с другом [22].

Такие условия соблюдаются при гидратационном твердении цементного теста, бетона и изделий на их основе в существующих технологиях производства, в связи с чем они приобретают определенную прочность и плотность. Таким образом, в процессе схватывания в твердеющей системе образуются различные гидросиликаты, гидроалюминаты, гидросульфалюминаты кальция и портландит. Первоначально, в момент схватывания цементного теста, размеры гидратных фаз невелики; образующиеся частицы достигают размера 1–100 нм, а удельная поверхность примерно 400 м²/г. Образование гидратных фаз осуществляется в несколько стадий: коагуляция, зародышеобразование, кристаллизация, сцепление между собой гелеобразных, субмикрористаллических и кристаллических гидратных фаз. При этом гидроалюминаты и гидросульфалюминаты кальция и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ формируются в виде пластинок, а гидросиликаты и высокоосновные гидросульфалюминаты кальция образуются преимущественно в виде волокнистых новообразований. Прочность твердеющих систем, главным образом, зависит от свойств гидросиликатов кальция. В результате дальнейшей гидратации исходных составляющих цемента и перехода гидратных фаз из менее стабильного в более стабильное состояние цементный камень приобретает относительно повышенную прочность (примерно 1 %–2 % от теоретической прочности плотного материала). В этот же период осуществляются перекристаллизация новообразований и дальнейший рост кристаллов гидратных фаз, которые вызывают деструктивные процессы. Размеры кристаллов могут достигать 100 мкм и более, удельная поверхность гидратных фаз снижается до 200–280 м²/г. Чрезмерному росту особенно подвержены кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и процессы перекристаллизации гидросульфалюминатов кальция, что приводит к снижению прочности уже затвердевшего в определенных условиях камня [22].

Таким образом, механизм гидратации и твердения цемента во времени изменяется преимущественно в следующей последовательности:

— первая стадия — взаимодействие цемента с водой происходит на электронном уровне: акцепторы

электронов повышают гидратационную активность цемента, а доноры, наоборот, ее снижают;

— вторая стадия — гидратация и гидролиз цемента осуществляются на атомно-молекулярном (или ионном) уровне; она может происходить по топотаксическому, топохимическому механизму или через раствор;

— третья стадия — структурообразование или схватывание цементного теста, во время которого в твердеющей системе возникают гелеобразные, коллоидные и субмикроструктурные новообразования с наноразмерами частиц;

— четвертая стадия — дальнейшая гидратация цемента; в этой стадии преобладает старение гелевых составляющих системы, а также рост и перекристаллизация сформировавшихся кристаллов гидратных фаз [22].

Анализируя вышеуказанные стадии, можно сделать вывод, что возникновение гидратных фаз твердеющих систем в первых трех стадиях подчиняется одному из главных принципов нанотехнологии: "снизу вверх", а в четвертой стадии размеры гидратных фаз начинают превышать 100 нм.

Возникает вопрос: какие меры можно предпринять для соблюдения принципов нанотехнологии на протяжении всех стадий гидратации и твердения цемента? Таких мер авторы [22] предлагают несколько.

1. Для ныне существующих цементов это достигается путем введения в состав твердеющих систем нанодобавок. Например, при введении пыли амфорного кремнезема с удельной поверхностью 15–30 м²/г прочность бетона может достигать 100 МПа и более. Повышенная эффективность этой нанодобавки заключается в том, что:

— ее частицы становятся центром зародышеобразования, что способствует массовой (лавинной) кристаллизации гидратных фаз с наноразмерами частиц; это, в свою очередь, приводит к образованию преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция, обладающих повышенной прочностью по сравнению с высокоосновными гидросиликатами кальция. Первые образуют волокнистые кристаллы, что является дополнительным положительным фактором для улучшения свойств цементного камня и бетона;

— в результате химического взаимодействия аморфного кремнезема с известью образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, что способствует, во-первых, снижению содержания извести в цементном камне, во-вторых, тормозит переход волокнистых кристаллов гидросульфаталюминатов кальция в пластинчатые;

— нанодобавка кремнезема способна взаимодействовать с поверхностью зерен крупного и мелкого заполнителей, тем самым она является связующим мостом между гидратной фазой цементного камня и заполнителем, что значительно упрочняет контактную зону;

— в качестве нанодобавки необходимо вводить в состав цемента или формировать в объеме цементного теста наноразмерные частицы гидросиликатов кальция, играющих роль центров кристаллизации;

— повышенное содержание низкоосновных гидратных фаз, в частности гидросиликатов кальция, приводит к увеличению плотности твердеющей системы. В результате введения нанодобавки процесс гидратации и твердения цементного теста осуществляется в рамках первых трех стадий, исключая четвертую стадию.

2. Другой способ повышения прочности и плотности бетонов и изделий на основе портландцементов — это введение в состав бетонной смеси супер- и гиперпла-

стификаторов, также обладающих наноструктурными свойствами. Очевидным положительным эффектом этого вида добавки является ее пластифицирующее действие, снижающее водопотребление бетонной смеси и, тем самым, повышающее плотность бетона. Следствием является увеличение прочности бетона, несмотря на то, что степень гидратации цемента при этом снижается. Однако этим не исчерпывается положительная роль суперпластификаторов. Главным доводом того, что суперпластификаторы действуют в твердеющей системе на наноуровне, заключается в следующем:

— в присутствии суперпластификаторов образующиеся гидратные фазы, включая гидратную известь, кристаллизуются в виде волокон, так как указанные пластификаторы имеют полимерную структуру;

— образование гидратных фаз осуществляется преимущественно топотаксически и топохимически;

— в целом такая система представлена мелкокристаллической структурой с преобладанием частиц наноразмера и подвержена минимальной возможной перекристаллизации.

Таким образом, в присутствии супер- и гиперпластификаторов гидратационные процессы твердения бетона также осуществляются преимущественно в рамках первых трех стадий [22–25].

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Если начать с общих вопросов экологической безопасности нанотехнологий, приходится признать: информации пока недостаточно. Существует несколько десятков научных исследований влияния наночастиц на здоровье человека, животных, растений и экологическую устойчивость окружающей среды. Но они не охватывают все множество используемых или перспективных видов наночастиц, многообразие факторов их возможного влияния на здоровье. Не существует пока государственных или международных стандартов, регулирующих экологические риски нанотехнологий. Нанотоксикология, как наука, находится еще на ранней стадии становления [26].

На текущий момент в строительстве используются только два вида наноматериалов: наночастицы и нанотрубки как добавки и присадки к строительным материалам и материалы с наноструктурированными поверхностями. Сейчас добавки и присадки из наноматериалов используют при производстве бетона, стали, стекла и разнообразных строительных покрытий. В лабораторных условиях исследовались и многие другие наночастицы в составе воды затворения или пластифицирующих добавок. Если присадки прочно закреплены в стройматериалах, то они не представляют экологической угрозы, по крайней мере, в течение срока своей эксплуатации. Однако следует признать, что возможность попадания наночастиц с твердой поверхности в окружающую среду при истирании, выветривании или эрозии изучена пока слабо. Кроме того, в ходе производства и, возможно, утилизации стройматериалов свободные наночастицы могут попасть в воздух, воду, почву и в организм человека.

Следует также учесть, что на токсичность может влиять не только химический состав, но и форма кластера. Установлено что, кластеры диоксида титана микронных размеров могут вызывать воспалительный процесс аналогично асбестовым микроволокнам.

Правительства развитых стран в последние годы уделяют заметное внимание госрегулированию нанотехнологических производств и оборота их продукции. В том числе это касается вопросов экологической безопасности. Работают государственные и международные эксперты, начинают создаваться своды рекомендаций по нанозоологии, идут публичные дебаты — десятки общественных движений в мире ратуют за более тщательное изучение возможной экологической опасности нанотехнологий. Очевидно, что наномодифицирующие добавки к бетону в потребительском виде должны поставаться в виде суспензии, но и при этом существует вероятность опасности последствий контактов кожи персонала с суспензиями. Поэтому обеспечение требований экологии при применении нанодобавок оказывается принципиальным вопросом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время, когда идет становление наноконцепции в технологии строительных материалов, принципиально важным и актуальным является системное определение и обсуждение главных направлений исследований и разработок, способных обеспечить достижение промышленно значимых эффектов. При анализе приложений нанохимии в технологии строительных материалов главным является вопрос интерпретации феноменов структурообразования в твердофазных системах, определяемых присутствием наноразмерных частиц и их ансамблей в структуре материала. Обусловленный наноразмерным масштабом сопоставимый вклад поверхностных и внутренних объемов частиц в проявляемые ими особые физико-химические свойства представляется в этом главным исходным моментом.

С учетом этой точки зрения целесообразно выделять следующие нанотехнологические направления, отражающие возможности использования особых свойств наноразмерных частиц как структурных элементов синтезируемых твердофазных строительных материалов, которые в этой связи могут квалифицироваться:

— как класс материалов, в целом состоящих из наномасштабных структурных элементов (наноструктурные материалы);

— как класс материалов, включающих наноструктурные элементы в качестве части своей структуры (материалы с включенными наномасштабными элементами);

Для первого класса, то есть для наноструктурных материалов, можно выделить направление обеспечения твердофазового состояния материала синтезом образующих весь объем материала наноразмерных структурных его составляющих. Это может достигаться в результате использования химического, механохимического, криохимического, термического, гидротермального, плазмохимического, лазерного и других методов синтеза [27–31]. Примером практической реализации этого направления являются работы по нанокерамике, наномикрокерамике [32].

Технологическое решение получения наноструктурных материалов может состоять в формировании струк-

тур компактированного или консолидированного типа из предварительно специально выращенных и затем выделенных, например в порошковом или суспензионном виде, частиц. Формирование самих частиц может основываться на использовании золь-гель технологий, когда частицы наделяются заданными исходными характеристиками и свойствами по их способностям образовывать ансамбли и монокристаллические структуры при принудительном компактировании прессованием с проявлением при этом эффекта мгновенного упрочнения пресс-материала. В данном случае достигаемая термодинамическая метастабильность наноразмерных частиц, вследствие этого склонных к агрегированию и кластерообразованию, дополняется действием внешнего фактора механического давления, обеспечивающего формирование так называемых контактно-конденсационных структур твердения [28]. Примером практической реализации данного направления в технологии строительных материалов может служить получение искусственного камня из предварительно выращенных и выделенных нано- и микроразмерных кристаллов портландита, включенных затем в контактно-конденсационные структуры твердого тела [33].

Для второго класса материалов, а именно для материалов с включенными наноразмерными структурными элементами, можно говорить о нанотехнологическом решении, предусматривающем предварительное специальное выращивание наноразмерных частиц с целью введения их в многокомпонентные смеси получаемых композиционных материалов.

С помощью приема введения наноразмерных частиц реализуются эффекты управления структурообразованием, связанные с проявлением наноразмерными частицами роли зародышей структурообразования, подложки для кристаллизации, центров зонирования новообразований в матричной субстанции материала, наноармирующего элемента матрицы. Во всех случаях существенным моментом является понижение энергетического порога активации синтеза систем твердения и ускорение твердения. Другим важным моментом оказывается пространственно-геометрическая модификация структуры, заключающаяся, как отмечалось, в ее зонировании и соответствующем влиянии на характеристики однородности-неоднородности и механические характеристики материала [34]; наконец, следует иметь в виду и эффекты дисперсного армирования [35].

Вышеуказанное нанотехнологическое направление связано с включением наномасштабных элементов в структуру материалов посредством введения их извне. Другой вариант получения структур с включенными наномасштабными элементами может быть результатом управляемого выращивания новообразований с наногабаритами на различных этапах развития процессов структурообразования материала.

Развитие наноматериаловедения и нанотехнологии потребует расширения исследований по этим проблемам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев, А. Н. Перспективные конструкционные материалы и технологии, создаваемые с применением нанодисперсных фуллероидных систем. В 30 т. Т. 26. Вопросы материаловедения / А. Н. Пономарев. — 2-е изд. перераб. — М.: Наука, 2001. — 65 с.
2. Сергеева, О. В. Введение в нанохимию: учеб. пособие / О. В. Сергеева, С. К. Рахманов. — Минск, 2009. — 176 с.
3. Пул, Ч. Нанотехнологии: учебник / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. — М.: Техносфера, 2006. — 336 с.

4. Сергеева, О. В. Современное естествознание: наноуровень: методическое пособие / О. В. Сергеева. — Минск: РИВШ, 2005. — 40 с.
5. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии: учебник / А. И. Гусев. — М.: Физматлит, 2005. — 416 с.
6. Смирнов, В. М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства: учебн. пособие / В. М. Смирнов. — СПб., 1996. — 196 с.
7. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы: учебн. пособие / Р. А. Андриевский. — М.: Изд. центр "Академия", 2005. — 192 с.
8. Выбор технологии получения наноразмерных модификаторов для строительных композитов / Р. В. Тарасов [и др.] // Изд. вузов. Строительство. — 2009. — №10. — С. 86–88.
9. Коротких, Д. Н. О требованиях к модифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д. Н. Коротких, О. В. Артамонова, Е. М. Чернышов // Технологии бетонов. — 2009. — № 9–10. — С. 86–88.
10. Чернышов, Е. М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. — 2008. — № 5. — С. 30–32.
11. Чернышов, Е. М. Высокотехнологичные высокопрочные бетоны и вопросы управления их структурой / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Международный конгресс "Наука и инновации в строительстве". В 3 т. Т. 1. Инновации в технологии строительного материаловедения и строительства. — Воронеж.: ВГАСУ, 2000. — С. 616–620.
12. Жерновский, И. В. О перспективах расширения минерально-сырьевой базы строительной индустрии с точки зрения применения наноразмерного вещества / И. В. Жерновский, В. В. Строкова // Технология бетонов. — 2009. — № 11–12. — С. 18, 19.
13. Тимашев, В. В. Синтез и гидратация вяжущих материалов: избранные труды / В. В. Тимашев. — М.: Наука, 1996. — С. 390–400.
14. Пшеничный, Г. Н. Гидратация клинкерного зерна — глубинный или поверхностный процесс / Г. Н. Пшеничный // Технология бетонов. — 2008. — № 10. — С. 50–53.
15. Пшеничный, Г. Н. Еще несколько слов о "микробетоне" / Г. Н. Пшеничный // Нанотехнологии: Междунар. сб. науч. тр. / НГТУ. — Новосибирск, 2007–2008. — С. 129–132.
16. Пшеничный, Г. Н. Скачкообразность твердения и деструкция цементных бетонов / Г. Н. Пшеничный // Технология бетонов. — 2011. — № 1–2. — С. 37–42.
17. Лотов, В. А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий / В. А. Лотов // Строительные материалы. — 2006. — № 8. — С. 5–7.
18. Выродов, И. П. Термодинамика и термохимия цемента / И. П. Выродов // Труды VI Международного конгресса по химии цемента. — М.: Стройиздат, 1976. — Т. II., кн. 1. — С. 40, 41.
19. Фьермон, П. Исследование механизма гидратации цемента / П. Фьермон // Труды VI Международного конгресса по химии цемента. — М.: Стройиздат, 1976. — Т. II, кн. 1. — С. 187, 188.
20. Капранов, В. В. Закономерность процессов твердения неорганических вяжущих.: автореф. дис ... док. хим. наук / В. В. Капранов. — М., 1982. — 31 с.
21. Сватовская, Л. Б. Электронные явления при твердении цементных систем / Л. Б. Сватовская, М. М. Сычев, Н. В. Орлеанская // Цемент. — 1980. — № 7. — С. 6–8.
22. Естемесов, З. А. Нанопроцессы при гидратации и твердении портландцемента / З. А. Естемесов, А. В. Барвинов, М. З. Естемесов // Технология бетонов. — 2009. — № 5. — С. 68–70.
23. Мицюк, Б. М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях / Б. М. Мицюк. — Киев: Наукова думка, 1974. — 87 с.
24. Айлер, Р. К. Химия кремнезема / Р. К. Айлер. — М: Мир, 1982. — 416 с.
25. Чернышов, Е. М. Приложение нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов / Е. М. Чернышов, О. В. Артамонова, Д. Н. Коротких // Строительные материалы. — 2008. — № 2. — С. 32–36.
26. Ветлугин, К. Страшно жить? / К. Ветлугин // Российские нанотехнологии. — 2010. — Т. 5. — № 1–2. — С. 26, 27.
27. Суздаев, И. П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. — М.: КомКнига, 2006. — С. 592.
28. Глуховский, В. Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова, С. Е. Максунев. — Киев: Вища школа, 1991. — С. 243.
29. Чернышов, Е. М. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов / Е. М. Чернышов // Строительные материалы. — 2008. — № 2. — С. 32–35.
30. Сергеев, И. Б. Нанохимия / И. Б. Сергеев. — М: Изд-во МГУ, 2006. — 336 с.
31. Третьяков, Ю. Д. Проблема развития нанотехнологии в России и за рубежом / Ю. Д. Третьяков // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2007. — № 1. — С. 4–10.
32. Артамонова, О. В. Нанотехнологии в задачах синтеза структур композиционных керамических материалов / О. В. Артамонова // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2005. — № 9. — С. 11–14.
33. Чернышев, Е. М. Формирование нано- и микроразмерных кристаллов портландта для компактирования контактно-конденсационных структур искусственного камня / Е. М. Чернышев, Н. Д. Потамашнева // Вестник ЦРО РААСН. — 2007. — № 6. — С. 243–249.
34. Чернышев, Е. М. Исследования показателей сопротивления строительных композиций механическому разрушению в связи с их структурной неоднородностью / Е. М. Чернышев // Вестник отделения строительных наук РААСН. — 2001. — Вып. 4. — С. 196–202.
35. Чернышев, Е. Н. Анализ энергетических характеристик разрушения строительных композиционных материалов с многоуровневым дисперсным армированием / Е. Н. Чернышев // Материалы пятых академических чтений РААСН. Современные проблемы. — Воронеж, 1999. — С. 534–538.

Статья поступила в редакцию 20.04.2012.