ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПНСТ 19— 2014

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ

Технические условия

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Закрытым акционерным обществом «Институт материаловедения и эффективных технологий» (ЗАО «ИМЭТ»)

2 ВНЕСЕН Открытым акционерным обществом «Институт материаловедения и эффективных технологий» (ОАО «Московский ИМЭТ»)

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 ноября 2014 г. № 5-ПНСТ

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 В настоящем предварительном стандарте использовано изобретение, защищенное патентом Российской Федерации № 2 371 402 «Способ производства цемента с минеральной добавкой». Патентообладатель – Закрытое акционерное общество «ИМЭТСТРОЙ» (ЗАО «ИМЭТСТРОЙ»).

Национальный орган Российской Федерации по стандартизации не несет ответственности за достоверность информации о патентных правах. При необходимости ее уточнения патентообладатель может направить в национальный орган по стандартизации аргументированное предложение внести в настоящий стандарт поправку

Правила применения настоящего стандарта и проведение его мониторинга установлены в ГОСТ 1.16-2011 (раздела 5 и 6). Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии собирает сведения о практическом применении настоящего стандарта. Данные сведения, а также замечания и предложения по содержанию стандартов можно направить не позднее, чем за девять месяцев до истечения его действия разработчику настоящего стандарта по адресу:127521, Москва, 17-й проезд Марьиной Рощи, 9 и в Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии по адресу: Ленинский просп., д.9, Москва, В049, ГСП-1, 119992.

В случае отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты» и журнале «Вестник технического регулирования. Уведомление будет размещено также на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2015

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Введение

Настоящий предварительный национальный стандарт разработан в связи с необходимостью широкого промышленного внедрения нового вида портландцементов – наноцемента, изготовленного на основе модифицированного портландцемента и предназначенного для производства быстротвердеющих, высокопрочных, водонепроницаемых, коррозионно-стойких, с уменьшенными усадкой и истираемостью бетонных изделий, конструкций повышенной долговечности.

В предстандарте использовано научно-техническое решение, позволяющее радикально улучшить строительно-технические свойства общестроительного цемента:

- повысить прочность до классов 72,5–82,5;
- снизить в составе малоклинкерных наноцементов содержание дорогой клинкерной части до 30 % массы за счет замещения ее значительно более дешевыми минеральными добавками до 70 % массы (шлаками, золами-уноса, мелкозернистыми песками, каменными породами) с сохранением высоких строительно-технических свойств цементов;
- снизить удельные затраты топлива и выбросы CO_2, NO_x и SO_2 на каждую тонну цемента в 2–3 раза;
- повысить качество и долговечность бетонов на основе наноцементов.

Новая технология производства наноцементов может быть реализована на любом цементном заводе или на предприятиях по производству бетона, бетонных и железобетонных изделий и конструкций, а также на крупных стройках.

Поправка к ПНСТ 19—2014 Портландцемент наномодифицированный. Технические условия

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Первая страница предварительного национального стандарта	**Срок действия — 01.06.2015—01.06.2018**	**Срок действия — 01.07.2015—01.07.2018**

(ИУС № 10 2015 г.)

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ

Технические условия

Portlandcement nanomodified. Specifications

Срок действия — 01.06.2015—01.06.2018

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на портландцемент наномодифицированный, изготовленный на основе портландцементного клинкера или портландцемента, модифицированного структурированными полимерными оболочками на частицах клинкера (далее – наноцемент), включающий минеральные добавки. Наноцемент предназначен для производства строительных сухих и бетонных смесей, высококачественных бетонов до класса В100 нового поколения, а также бетонных изделий и конструкций.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 310.2 Цементы. Методы определения тонкости помола

ГОСТ 310.4 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии

ГОСТ 4013 Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия

ГОСТ 5382 Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа

ГОСТ 6139 Песок для испытаний цемента. Технические условия

ГОСТ 30108 Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов

ГОСТ 30515–97 Цементы. Общие технические условия

ГОСТ 30744 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка

ГОСТ 31108 Цементы общестроительные. Технические условия

ГОСТ 2.601 Единая система конструкторской документации. Эксплуатационные документы

ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.009 Система стандартов безопасности труда. Работы погрузочно-разгрузочные. Общие требования безопасности

ГОСТ Р 51795 Цементы. Методы определения содержания минеральных добавок

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **наноцемент**: Цемент, изготовленный совместным измельчением портландцементного клинкера или портландцемента и органических модификаторов, при котором клинкерные частицы заключены в оболочки (капсулы) структурированного модификатора, толщиной в несколько десятков нм, с добавлением силикатных минеральных добавок, приближенных по гранулометрии к зернам цемента, а также регуляторов схватывания в виде измельченного совместно с цементом гипсового или гипсоангидритового камня по ГОСТ 4013.

3.2 **органический модификатор:** Химическая порошкообразная добавка, полученная сушкой (30±5) %-ного водного раствора олигомеров нафталинсульфонатов.

3.3 **свободный модификатор:** Органический модификатор, не вошедший в состав нанооболочек. Может присутствовать в наноцементе в виде примеси сферических частиц диаметром до 2–3 мкм при нарушениях технологического регламента производства наноцемента.

3.4 **структурированный модификатор:** Нанооболочка из органического модификатора, насыщенного катионами кальция при механохимической обработке портландцемента.

4 Типы и основные параметры

4.1 Класс прочности наноцемента на сжатие в возрасте 28 сут должен соответствовать К 32,5; К 42,5; К 52,5; К 62,5; К 72,5 и К 82,5.

Примечание – Буква К означает капсулированный портландцемент.

4.2 Типы и состав наноцемента в зависимости от содержания портландцементного клинкера или портландцемента приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Типы и состав наноцемента

Класс прочности	Тип	Основные компоненты, %	
		Портландцементный клинкер или портландцемент	Минеральные кремнеземистые добавки
К 82,5	НАНОЦЕМЕНТ 90	90–98	2–10
К 72,5	НАНОЦЕМЕНТ 75	75–88	12–25
К 62,5	НАНОЦЕМЕНТ 55	55–74	26–45
К 52,5	НАНОЦЕМЕНТ 45	45–54	46–55
К 42,5	НАНОЦЕМЕНТ 35	35–44	56–65
К 32,5	НАНОЦЕМЕНТ 30	30–34	66–70
Примечание – При необходимости замедления сроков схватывания цементного теста гипсовый камень или его аналоги вводят сверх 100 %.			

4.3 Пример условного обозначения

Наноцемент, содержащий 55 % массы портландцементного клинкера или портландцемента, класса прочности К 62,5:

НАНОЦЕМЕНТ 55 К 62,5 ПНСТ

Примечание – Вид минеральной кремнеземистой добавки в обозначении наноцементов не указывают.

5 Технические требования

5.1 Наноцемент должен соответствовать требованиям ГОСТ 30515, ГОСТ 31108, настоящего стандарта и изготавливаться по технологической документации, утвержденной предприятием-изготовителем.

5.2 Характеристики

5.2.1 Физико-механические характеристики наноцемента должны соответствовать ГОСТ 31108 с дополнениями, приведенными в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Класс прочности	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте				Начало схватывания, мин, не ранее	Равномерность изменения объема (расширение), мм, не более
	2 сут, не менее	7 сут, не менее	28 сут			
			не менее	не более		
К 32,5	10	20	32,5	52,5	75	10
К 42,5	25	40	42,5	62,5	60	
К 52,5	30	50	52,5	72,5	45	
К 62,5	35	55	62,5	82,5		
К 72,5	40	60	72,5	92,5		
К 82,5	45	65	82,5	102,5		

Таблица 3

Типы	Фиксированная подвижность цементно-песчаного раствора по расплыву конуса	Типы	Фиксированная подвижность цементно-песчаного раствора по расплыву конуса
НАНОЦЕМЕНТ 90	155–160	НАНОЦЕМЕНТ 45	125–130
НАНОЦЕМЕНТ 75	145–150	НАНОЦЕМЕНТ 35	120–125
НАНОЦЕМЕНТ 55	130–140	НАНОЦЕМЕНТ 30	115–120

5.2.2 Тонкость помола наноцемента должна быть не менее 400 $м^2$/кг.

5.2.3 Толщина нанооболочки на зернах цемента должна быть от 10 до 100 нм.

5.2.4 Степень агрегации частиц не должна превышать:

- 15 об. % – для типов НАНОЦЕМЕНТ 90, НАНОЦЕМЕНТ 75;
- 25 об. % – для типов НАНОЦЕМЕНТ 55, НАНОЦЕМЕНТ 45;
- 35 об. % – для типов НАНОЦЕМЕНТ 35, НАНОЦЕМЕНТ 30.

5.2.5 Химические характеристики наноцемента приведены в таблице 4.

Таблица 4

Тип	Потери массы при прокаливании, %, не более	Содержание оксида серы (VI) SO_3, %, не более	Содержание хлорид-иона Cl^-, %, не более
НАНОЦЕМЕНТ 90; 75	5,0	5,0	0,10
НАНОЦЕМЕНТ 55		4,5	
НАНОЦЕМЕНТ 45		4,0	
НАНОЦЕМЕНТ 35; 30		3,5	
Примечание – Содержание свободного модификатора не допускается.			

5.2 Требования к материалам

5.2.1 Портландцементный клинкер или портландцемент на его основе и минеральные добавки – по ГОСТ 31108, гипсовый и гипсоангидритовый камень – по ГОСТ 4013.

Примечания

1 Не допускается применение портландцемента с добавками пуццолан или технологическими добавками известняка, других карбонатов кальция и пыли клинкерообжигательных печей, а также пластифицирующими или гидрофобизирующими добавками.

2 Гидравлическая активность портландцементного клинкера или класс портландцемента, используемого в производстве наноцементов, должны соответствовать классу прочности не ниже 42,5.

5.2.2 Органический модификатор: порошкообразные материалы выбирают из группы нафталинсульфонатов или меламинсульфонатов: солей моно-, ди- и триалкилнафталин(меламин)сульфокислот общей формулы $RnC_{10}H_7 – nSO_3M$, а также нейтрализованных низкомолекулярных продуктов конденсации нафталин(меламин)сульфокислот с формальдегидом или другими соединениями молекулярной массой 1800–2200 Д.

Примечание – В составе указанных модификаторов не допускается наличие неусвоенных при их синтезе остатков исходного сырья.

5.2.3 Расчетная влажность смеси основных компонентов при производстве наноцемента не должна превышать 2 %.

5.3 Маркировка и упаковка

5.3.1 Маркировка и упаковка наноцемента – по ГОСТ 30515.

5.3.2 К каждой поставляемой партии наноцемента должен быть приложен паспорт и инструкция по эксплуатации по ГОСТ 2.601, упакованные в полиэтиленовый или непромокаемый пакет, а также документ о качестве по форме, приведенной в ГОСТ 30515–97 (приложение Д), со следующей дополнительной информацией:

- значение подвижности цементно-песчаного раствора (см. таблицу 3);
- гарантийный срок;
- значение удельной эффективной активности естественных радионуклидов;
- этикетка.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 Наноцемент по степени воздействия на организм человека является веществом малоопасным и в соответствии с классификацией по ГОСТ 12.1.007 относится к 4-му классу опасности.

6.2 Удельная эффективная активность естественных радионуклидов $A_{эфф}$ в цементе должна быть не более 370 Бк/кг, в материалах, используемых для производства наноцемента, например, в минеральных добавках – не более 740 Бк/кг. Не допускается вводить в цемент технологические или специальные добавки, а также модификатор, повышающие класс опасности наноцементов.

7 Правила приемки

Правила приемки наноцемента – по ГОСТ 30515.

8 Оценка уровня качества (критериев соответствия)

8.1 Оценку уровня качества наноцемента проводят по ГОСТ 30515 по критериям соответствия механическим, физическим и химическим характеристикам наноцемента.

9 Методы испытаний

9.1 Физико-механические характеристики наноцемента определяют по ГОСТ 30744.

9.2 Химические характеристики наноцемента определяют по ГОСТ 5382.

9.3 Состав наноцемента (вещественный) определяют в пробах по ГОСТ Р 51795.

9.4 Тонкость помола наноцемента по удельной поверхности определяют по ГОСТ 310.2 методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ с характеристиками:

- диапазон измерения .....500–20000 $см^2/г$;
- относительная погрешность, не более.....± 3 %.

9.5 Нормальную густоту, сроки схватывания цементного теста, равномерность изменения объема и прочность на сжатие определяют по ГОСТ 30744 со следующими дополнениями:

- сроки схватывания определяют в нормальных климатических условиях при температуре окружающей среды (20±2) °С;
- цементно-песчаный раствор на основе наноцемента приготавливают на полифракционном песке по ГОСТ 6139;
- массовую долю воды в цементно-песчаном растворе подбирают, определяя значение расплыва конуса (см. таблицу 3) на встряхивающем столике по ГОСТ 310.4. Если верхнее значение расплыва конуса более установленного, то долю воды в растворе уменьшают, если менее нижнего – увеличивают.

9.6 Удельную эффективную активность естественных радионуклидов в наноцементе определяют по ГОСТ 30108.

9.7 Контроль нанооболочки в наноцементе проводят по методике, приведенной в приложении А.

9.8 Контроль степени агрегации частиц наноцемента проводят по методике, приведенной в приложении Б.

9.9 Контроль содержания свободного органического модификатора проводят по методике, приведенной в приложении В.

10 Указания по эксплуатации

Температура тепловой обработки бетонных изделий, изготовленных с применением наноцемента, не более 50 °С.

НАНОЦЕМЕНТ 90 и НАНОЦЕМЕНТ 75 применяют для производства высокопрочных, сверхпрочных и специальных бетонов и растворов.

11 Транспортирование и хранение

Транспортирование и хранение наноцемента − по ГОСТ 30515.

12 Гарантии изготовителя

Изготовитель гарантирует соответствие наноцемента всем требованиям настоящего стандарта при соблюдении правил транспортирования и хранения в течение одного года со дня изготовления.

Гарантийный срок хранения наноцемента – 12 мес.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика определения оболочки (капсулы) структурированного модификатора

Оболочки (капсулы) структурированного модификатора в наноцементе определяют с помощью просвечивающего электронного микроскопа, например марки JEOL JEM-2100, светопольным методом.

Для определения изготавливают стандартные медные сетки не менее чем с 10 000 отверстиями/см^2, на которые помещают аморфные углеродные пленки, полученные испарением углерода в вакууме и напылением его на пластинки каменной соли, слюды или стекла. После напыления пластинки опускают в дистиллированную воду под углом около 30°. Всплывающую в воде пленку помещают на медную сетку.

Пробы наноцемента затворяют нейтральными испаряющимися жидкостями, например, этиловым спиртом и смешивают до получения суспензии, капли которой наносят на медную сетку с аморфной углеродной пленкой. Электронно-микроскопическому исследованию подвергают сухой остаток суспензии. В процессе исследования измеряют толщину оболочки на частицах наноцемента

Оболочки на поверхности частиц наноцемента должны быть сплошными в виде капсул толщиной от 10 до 100 нм (оптимальная толщина − от 30 до 50 нм).

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика определения степени агрегации частиц наноцемента

Степень агрегации частиц наноцемента определяют с помощью поверхностемера, например, типов АДП-3 или ПСХ. В цилиндрическую кювету поверхностемера диаметром 25 мм на сетку, имеющуюся снизу, укладывают круг фильтровальной бумаги малой или средней плотности, вырезанный по внутреннему диаметру кюветы. Навеску наноцемента P рассчитывают по формуле

$$P = 3{,}33\ Y,$$

где Y – удельный вес твердой фазы наноцемента, г/см^3.

Кювету ставят на встряхивающее устройство и проводят первую серию из десяти встряхиваний частотой примерно одно встряхивание в секунду. После этого измеряют секундомером продолжительность просасывания через свободно уложенный слой наноцемента определенной порции воздуха с использованием манометра-аспиратора, используя нижние его риски. Полученный промежуток времени записывают, затем проводят вторую серию встряхиваний, по окончании которой снова записывают значение продолжительности просасывания воздуха. Указанные действия выполняют до тех пор, пока время просасывания перестает возрастать и становится постоянным. Обычно это происходит после выполнения двух серий встряхиваний. На этом формирование свободно уложенного слоя исходного образца наноцемента считают законченным. Окончательное значение продолжительности просасывания t_o через этот слой записывают.

После этого на образец накладывают второй круг фильтровальной бумаги, помещают сверху в кювету плунжер и прессуют нажатием на плунжер до тех пор, пока не сформируется стандартный слой пористостью (49 ± 1) %. На поверхностемере этому значению пористости соответствует высота слоя материала h_c, измеряемая по шкале внешней поверхности кюветы и нониуса планки плунжера, равная (1,30 ± 0,02) см.

Затем через образец просасывают порцию воздуха, измеряют время t_c и определяют удельную поверхность. По величине удельной поверхности определяют с учетом t_o высоту исходного образца h_o.

Степень агрегации А, %, наноцемента определяют по формуле

$$A = (1 - h_c / h_o)\ 100,$$

где h_o , h_c – высота слоя порошка до и после уплотнения.

Приложение В
(рекомендуемое)

Методика определения свободного органического модификатора

Метод основан на отличии оптических показателей нафталинсульфонатов натрия (плотностью от 0,78 до 0,88 г/см^3) от оптических показателей значительно более плотных компонентов цементов, включая минеральные добавки. Коэффициент светопреломления частиц модификатора должен быть от 1,600 до 1,615, цвет отдельных сферических зерен в поле оптического микроскопа должен быть от бледно-желтого до светло-коричневого.

Модификатор, подвергнутый механохимической обработке совместно с портландцементом, изменяет свою окраску, приобретая темно-кофейный цвет. При оптимальном процессе модификации портландцемента в наноцемент свободный олигомерный модификатор в материале отсутствует. При незавершенности процесса нанокапсуляции или избытке вводимого модификатора в наноцементе может наблюдаться свободный органический модификатор, негативно влияющий на свойства материала.

Для определения содержания свободного модификатора в наноцементе составляют образцы-эталоны в виде механических смесей портландцемента и применяемого исходного модификатора с его содержанием в смеси: 0,2 %; 0,4 %; 0,6 %; 0,8 % и 1,0 %.

Пробы наноцемента в количестве 0,4–0,6 мг на кончике шпателя помещают на предметное стекло и смачивают иммерсионной жидкостью, распределяя материал на покровном стекле равномерно по его плоскости. Предметное стекло с материалом помещают на столик оптического микроскопа и наблюдают перемещение полоски Бекке.

Применяют, как правило, две иммерсионные жидкости:

- в первой иммерсионной жидкости с коэффициентом преломления n от 1,670 до 1,700 оценивают содержание клинкерной части и количество минеральных добавок в исследуемой пробе наноцемента;
- во второй иммерсионной жидкости с коэффициентом преломления n от 1,610 до 1,640 определяют содержание в наноцементе свободного органического модификатора, сопоставляя полученные данные с образцами-эталонами механических смесей с известным количеством исходного модификатора.

УДК 691.542 ОКС 91.100.10 ОКП 573320

Ключевые слова: портландцемент наномодифицированный, технические условия

Подписано в печать 20.03.2015. Формат 60х84 1/8.
Усл. печ. л. 1,40. Тираж 31 экз. Зак. 21

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru