

Теоретические основы эффективности углеродных наноматериалов в цементном конструкционном бетоне

Ковальчук К.А., Мохорт Ю. А.

Научный руководитель – Рябчиков П.В., кандидат
технических наук

Белорусский национальный технический университет

По уровню технических и экономических показателей бетон и железобетон по-прежнему остаются основными конструкционными материалами, занимая приоритетные места в общей структуре мирового производства строительной продукции. Использование данных материалов позволило сделать революцию в области технологии строительства, возводить долговечные, грандиозные и уникальные объекты и сооружения. Но, несмотря на все очевидные достоинства, железобетонные конструкции имеют ряд существенных недостатков (большая масса конструкций, возможность коррозии бетона, его недостаточная прочность, морозостойкость, водонепроницаемость и т.д.). Но учитывая тот факт, что за полуторавековую историю существования бетон прошел серьезную эволюцию и перестал быть просто смесью цемента, воды и заполнителей, а превратился в сложный композиционный материал, который готовится по высоким технологиям, большинство из вышеперечисленных недостатков стали исправимы.

В современных условиях все большую значимость приобретает способность целенаправленно воздействовать на

формирование микроструктуры твердеющего цементного камня. Такое воздействие позволяет получить цементный бетон с более высокими характеристиками прочности и плотности, что позволит добиться лучшей несущей способности, долговечности и эксплуатационной надежности строительных конструкций. До недавнего времени методы воздействия на микроструктуру бетона сводились к следующим: механоактивация цемента (эффект кавитации), омагничивание воды затворения, введение микродисперсной двуокиси кремния (микрокремнезем, зола-унос и т.д.) в аморфной форме, применение иных микрокристаллических затравок. Благодаря развитию науки и современных технологий к этому списку можно добавить еще один инструмент, который позволяет воздействовать на формирование структуры цементного камня, а именно, применение в качестве добавок для цемента углеродных наноматериалов (далее УНМ).

Начало истории УНМ положили Харольд Крото и Ричард Смолли, которые в 1985 г. открыли фуллерены – форма, состоящая из 60 атомов углерода [1]. В 1991 г. Сумио Иидзима обнаружил новую форму углерода – продолговатые трубчатые углеродные образования, названные «нанотрубками». Разработка Кретчмером и Хаффманом технологии их получения в макроскопических количествах положила начало систематическим исследованиям поверхностных структур углерода [2].

Основным элементом таких структур является графитовый слой – поверхность, выложенная правильными пяти- шести- и семиугольниками с атомами углерода, которые располагаются в вершинах. В случае фуллеренов такая поверхность имеет замкнутую сферическую или сфероидальную форму (рис. 1), каждый атом связан с тремя соседями связью sp^2 .

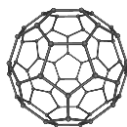


Рис. 1 Молекула фуллерена

Нанотрубки формируются путем присоединения пояса из 10 атомов углерода к исходной молекуле (рис. 2). Продолжая этот процесс теоретически можно получить трубку любой длины.

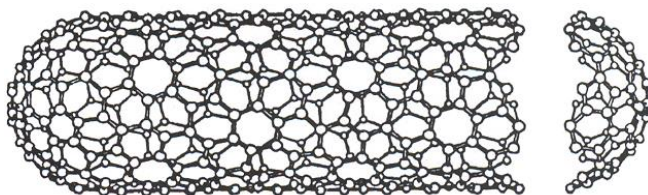


Рис. 2. Формирование нанотрубки

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис. 3. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок.



Рис. 3 Многослойные нанотрубки

С позиций эффективного воздействия УНМ на процессы структурообразования, твердения и на прочность цемента (соответственно, – цементного бетона, как базового строительного материала) особую значимость имеют высочайшая потенциальная энергия ультрадисперсных УНМ и их свойство в определенных условиях получения формировать тончайшие волокна значительной (до десятков микрон) длины.

В первом варианте эффективность введения вещества УНМ в цемент и цементные композиции в целом основывается на понижении энергетического порога начала образования кристаллогидратов из водного раствора, насыщенного ионами клинкерных минералов цемента, как результата его взаимодействия с водой затворения. То есть, в этом случае используется высокий уровень энергии поверхности частиц УНМ, которые могут служить центрами кристаллизации, ускоряя процесс образования кристаллогидратов и обеспечивая повышение темпа роста прочности цементного камня. По классификации Ратинова-Розенберга такие вещества относят к добавкам третьего класса (кристаллические затравки) [3]. Их эффективность известна (добавки-кренты) с 60-ых годов XX века [4] и в наибольшей мере реализуется в современных условиях при использовании микрокремнезема. Однако при этом дозировка или расход данной добавки составляет примерно 10 % от массы цемента и, для обеспечения максимальных результатов, достигает 30 % от массы цемента.

Особенность и уникальность применения вещества УНМ, характеризующегося огромным потенциалом поверхности ультрадисперсных частиц, заключается в достижении положительного результата, выраженного ростом прочности цементного камня, при дозировках в сотых и даже тысячных долях процента от массы цемента.

В несколько ином аспекте проявляется эффективность волокнуобразных трубчатых УНМ. Их особенностью является значительная длина (в литературе приведены примеры формирования трубок длиной до 30 мкм) при малых размерах поперечного сечения, которое может быть в диаметре менее 1 нм. Такой волокнуобразный материал, характеризующийся значительной прочностью на растяжение, может оказать огромное влияние на прочностные характеристики цементного камня и бетона. Присутствие таких тончайших волокон в твердеющем цементном камне создает условия для эффекта «наноармирования» структуры новообразований в виде спонтанно формирующейся системы кристаллов клинкерных минералов $(n_1CaO \cdot m_1SiO_2 \cdot p_1H_2O; \quad n_2CaO \cdot m_2Al_2O_3 \cdot p_2H_2O;$

$n_3\text{CaO}\cdot m_3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot p_3\text{H}_2\text{O}$ и др.). Малые поперечные размеры нановолокон при длине, значительно превышающей размеры собственно гидрокристаллов силикатов, алюминатов и ферритов кальция, соответствующих примерно 8,0-15,0 нм, обеспечивают необходимые предпосылки для «защемления» волокон в межплоскостных пространствах соседствующих поверхностей множества гидрокристаллов, что и обеспечивает эффект армирования нано- и микроструктуры объема новообразований затвердевшего цементного камня. Следствием этого является рост его прочности на растяжение и сжатие.

Можно предположить, что использование волокнообразных УНМ позволит решить проблему повышения ударной вязкости (хрупкости) и деформативности высокопрочных бетонов, увеличить прочность на растяжение (осевое и при изгибе) традиционных конструктивных бетонов и обеспечить одновременно рост их способности сопротивляться сжимающим нагрузкам, а также возникающим при сложноподвиженном состоянии. Кроме этого означенный эффект может обеспечить существенное повышение прочности поризованных конструктивно-теплоизоляционных и теплоизоляционных бетонов, благодаря чему возможен рост их теплоизолирующей функции, что является одной из сложнейших в решении проблем строительного материаловедения. Основанием для такого утверждения является общепризнанный постулат теории разрушения хрупких материалов (включая бетон) от усилий, превышающих предел их прочности на растяжение и возникающих в поперечной плоскости к направлению приложения сжимающей нагрузки. Аналогией означенного эффекта на макроуровне является прием армирования бетона металлической фиброй, а также щелочестойким стекловолокном и другими волокнистыми материалами.

Литература

1. Kroto H.W., Nature, 1990, vol. 318, p. 162.
2. Kraetschmer W., Nature, 1990, vol. 347, p. 354.
3. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

4. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. № 5. С. 30-32.

5. Нанотехнологии в строительном материаловедении: реальность и перспективы / С. А. Жданок [и др.] // Вестник Белорусского национального технического университета : научно-технический журнал. - 2009. - № 3. - С. 5-22.