

УДК 621.762; 691.002(032)

**Эдуард Иванович
БАТЯНОВСКИЙ,**
доктор технических наук,
профессор,
заведующий кафедрой
"Технология бетона
и строительные материалы"
Белорусского национального
технического университета

**Павел Владимирович
РЯБЧИКОВ,**
младший научный сотрудник
НИИЛ бетонов
и строительных материалов
Белорусского национального
технического университета

**Владимир Дмитриевич
ЯКИМОВИЧ,**
кандидат технических наук,
доцент,
заведующий лабораторией
НИИЛ бетонов
и строительных материалов
Белорусского национального
технического университета

НАНОТЕХНОЛОГИИ И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В СТРОИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

NANOTECHNOLOGY AND CARBON NANOMATERIALS IN CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE

В статье приведена информация о начале развития, состоянии и перспективах применения в строительной отрасли Беларуси нанотехнологий на основе отечественных углеродных наноматериалов, полученных в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси.

This article gives the information about the development of nanotechnologies based on the domestic carbon nanomaterials obtained in A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus and describes prospects for their application in the construction industry of the Republic of Belarus.

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях все большую значимость приобретают знание, способность и умение управлять процессами структурообразования при получении различных (в том числе и строительных) материалов на уровне размеров элементарных частиц, из которых "строится" (создается) данный материал. Целенаправленное воздействие на формирование наноструктуры, например, твердеющего цементного камня, может обеспечить создание более однородной и плотной взаимной "упаковки" гидрокристаллических новообразований — продуктов реакции клинкерных минералов цемента с водой, характеризующихся наноразмерами ($\sim(8-15) \times 10^{-9}$ м) и на этой основе не только управлять кинетикой перехода (трансформацией) вязкопластичной бетонной смеси в твердофазное состояние — цементный бетон, но и обеспечить более высокий уровень его плотности и прочности, что является базисом для повышения несущей способности, долговечности и эксплуатационной надежности строительных конструкций из бетона.

Для бетонов на цементном вяжущем из множества факторов, влияющих на процессы становления их свойств, определяющим является образование, накопление и системное взаиморасположение гидрокристаллов силикатной, алюминатной и ферритной составляющих портландцементного клинкера.

Прочностные и упруго-деформативные характеристики цементного камня и бетона предопределяются уровнем энергии их взаимосвязей, которые образуются между соседствующими гидрокристаллами. Учитывая

наноразмеры гидрокристаллов ($\sim(8-15) \times 10^{-9}$ м), специфику их образования и последующего формирования гидрокристаллической структуры цементного камня, возможно предположить эффективность введения в такую систему твердофазных частиц иного, в частности, углеродного наноматериала (УНМ). При этом возможно проявление эффективности двоякого рода: во-первых, ультрамикродисперсный углеродный наноматериал, характеризующийся огромным, концентрированным в нанобъеме потенциалом поверхности, может послужить катализатором процесса образования гидрокристаллов как более интенсивно (ускоренно) во времени, так и в значительно большем количестве; во-вторых, введение УНМ в виде волокон (нитей) может способствовать проявлению армирующего эффекта на наноуровне, то есть в формирующейся системе гидрокристаллических новообразований в объеме твердеющего цементного камня. В обоих случаях (но по различающимся схемам проявления эффекта) возможно повышение прочностных характеристик цементного камня, а на этой основе — бетона.

Для проверки выдвинутых гипотез в 2006 г. были начаты системные исследования, которые осуществляются совместно с Институтом тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (ИТМО НАН Беларуси) и Белорусским национальным техническим университетом (БНТУ) на базе кафедры "Технология бетона и строительные материалы" и ее научно-исследовательской лаборатории (НИЛ). В материале статьи частично представлены результаты теоретических исследований проблемы, дана оценка общего состояния и перспектив развития нанотехнологий в строительном материаловедении.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Открытие фуллеренов (Kroto, 1985), развитие технологий их получения и исследований строения, структуры и свойств в 1985–1995 гг. (Kraetschmer, Ebbesen, Mintimire, Елецкий, Смирнов, Hamada, Sawada, Oshijama, Iijima, Ichihashi, Dresselhaus и многие другие исследователи [1–16]) позволило выявить (Iijima, 1991), что в результате термического распыления графитового анода в электрической дуге наряду с молекулами, принадлежащими к семейству фуллеренов, образуются также протяженные структуры, представляющие собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои. Длина таких образований, получивших название "нанотрубки", зачастую превышает 1 мкм (то есть более 1000 нм) и может достигать десятков микрон, на несколько порядков превышая их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров. При этом в отличие от фуллеренов, которые осаждаются вместе с сажей на стенках газоразрядной камеры, нанотрубки находятся преимущественно на поверхности катода, обращенной к межэлектродному промежутку. Как показали наблюдения, выполненные с помощью электронных микроскопов, нанотрубки состоят из одного (однослойные) или нескольких графитовых слоев: либо вложенных один в другой, либо навитых на общую ось (рис. 1). Нанотрубки обычно заканчиваются полусферической головкой, структура которой включает в себя наряду с шестиугольниками также правильные пятиугольники.

В процессе развития технологий получения УНМ [17–38] была выявлена множественность видов строения и размеров формирующихся в различных условиях наноструктур, полученных различными методами с использованием различных материалов, подвергавшихся разным способам модификации, дополнительно обработанных разными приемами и веществами (рис. 2).

Изменчивость форм, структурирования (конфигураций) и размеров неизбежно сопровождается непостоянством свойств УНМ. Этот эффект усиливается изменчивостью соотношения образующихся параллельно с

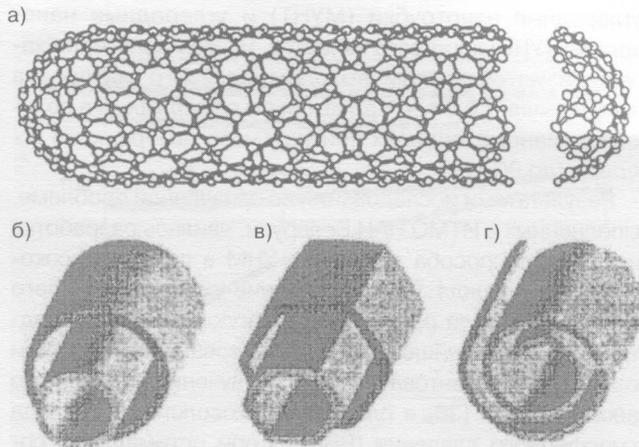


Рис. 1. Идеализированные модели:
 а — однослойной нанотрубки;
 б–г — многослойной нанотрубки:
 б — "русская матрешка";
 в — шестигранная призма;
 г — свиток

много- и одностенными нанотрубками разнообразными многогранниками и нановолокнами, УНМ иных материалов: аморфного углерода, металла, ультрадисперсных наночастиц. Общим недостатком первоначально разрабатываемых технологий был низкий выход собственно УНМ, что сопровождалось соответствующим ростом его себестоимости и позволяло производить УНМ только для исследовательских целей.

В стремлении увеличения "выхода" УНМ, снижения его себестоимости и с целью обеспечения устойчивого качества (однородности) УНМ исследователи разных стран предложили множество вариантов технологий их получения и модификации, которые базируются на следующих основных способах: синтез УНМ в другом разряде [4], лазерная абляция углерода [18] и процесс химического осаждения в газовой фазе (CVD) [16]. Одной из разновидностей процесса CVD является процесс HIPCO [17], обеспечивающий получение высококачественных одностенных углеродных нанотрубок. Перечисленные способы позволяют получать многостенные

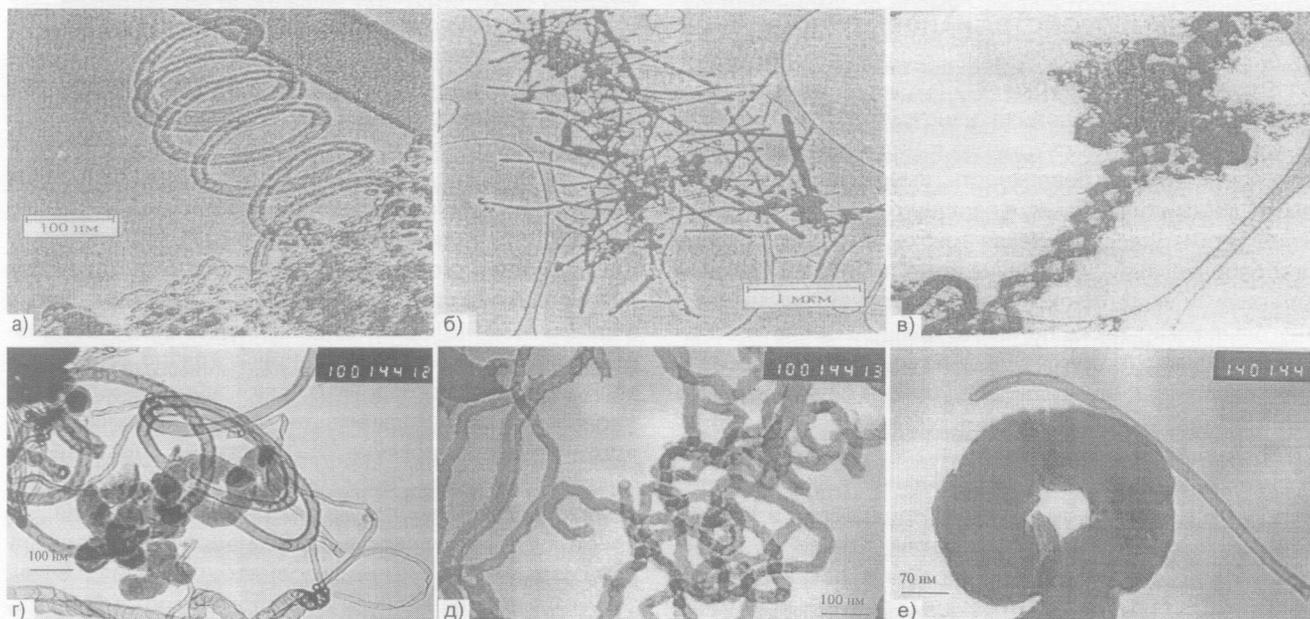


Рис. 2. Электронные фотографии структуры углерода:
 а, б, в — образующейся в результате электролитического разрушения графитного катода;
 г, д, е — полученной в ИТМО НАН Беларуси в плазме ВВРАД

углеродные нанотрубки (МУНТ) и углеродные нановолокна (УНВ) хорошего качества, но одновременно характеризуются низким выходом целевого материала (не превышает 0,5 г/ч) при высоком содержании в получаемых наноматериалах нейтрального (аморфного) углерода (до 90 %).

Результатами исследований по означенной проблеме, выполненных в ИТМО НАН Беларуси, явилась разработка уникального способа получения УНМ в плазме высоковольтного разряда [19] и создание соответствующего оборудования для реализации технологии их производства [37]. Дальнейшее совершенствование разработки позволило запатентовать способ получения углеродного наноматериала [38] в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления (ВВРАД) при оптимальном составе газовой смеси (CH_4 :воздух) = (1:(2.4–2.5)) с последующей химической обработкой, что обеспечило существенное повышение выхода УНМ и снижение содержания аморфного углерода в итоговом материале.

Производительность установки ВВРАД при оптимальном составе газовой смеси составляет 5,0–5,5 г/ч. Получаемый УНМ содержит 3 %–5 % металла (Fe и Ni), 35 %–40 % аморфного углерода (по данным термогравиметрического анализа), 20 %–30 % МУНТ, 20 %–40 % УНВ и 2 %–5 % графитовых наночастиц (по данным электронной просвечивающей микроскопии). После химической очистки УНМ содержит не более 1,3 % металла (в основном включенного в наночастицы) и не более 5,0 % аморфного углерода.

Степень "чистоты" и качества полученного УНМ подтверждает сравнение микрофотографий, представленных на рис. 2, где: рис. 2а–2г — неочищенный УНМ, рис. 2б — полученный с очисткой по технологии, разработанной в ИТМО НАН Беларуси. Очевидна общность строения, конфигураций и типоразмеров неочищенных УНМ, полученных в разных странах, разное время и отличающимися способами (фотографии УНМ на рис. 2а–2в — электролитический способ; на рис. 2г–2е — в плазме ВВРАД), что свидетельствует об общности физико-химической сущности получаемого материала и, следует ожидать, их основных свойств.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

Структура нанотрубки

Идеальная однослойная нанотрубка (см. рис. 1а) представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Такая трубка не образует швов при сворачивании и заканчивается полусферическими вершинами, содержащими, наряду с правильными шестиугольниками, также по шесть правильных пятиугольников. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать их как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

Угол ориентации при сворачивании вершин задает хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, ее электрические характеристики. Это свойство нанотрубок иллюстрируется на рис. 3, где показана часть графитовой плоскости и отмечены возможные направления ее сворачивания. Чем больше угол ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки, тем выше ее хиральность. Прямые измерения хиральности

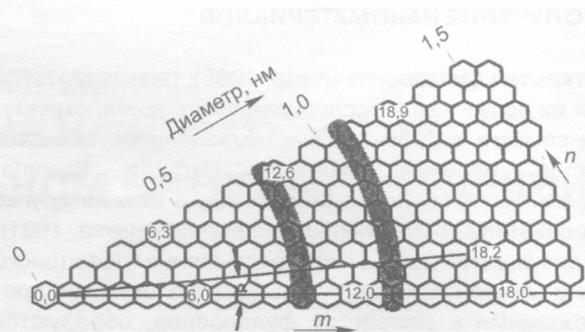


Рис. 3. Иллюстрация хиральности нанотрубок

нанотрубок, синтезированных в работе [39], выполнены в одной из последующих работ той же группы ученых [40]. Авторы использовали электронно-дифракционный микроскоп с чрезвычайно малым поперечным сечением электронного пучка (около 0,7 нм), быстро сканируемого по области диаметром 10–20 нм, заполненной жгутом нанотрубок. На основании получаемой таким образом дифракционной картины оказалось возможным оценить структуру нанотрубок, которая во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины. Прежде всего, это касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы. Следует отметить, что чем в большей степени структура реального материала отличается от идеализированной структуры, тем большую активность следует от него ожидать, т. к. уже установлена неравномерность энергетического потенциала поверхности нанотрубок с максимумами у ее вершин.

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлениях. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис. 1б–1г. Установлено, что идеализированная поперечная структура нанотрубок, в которой расстояние между соседними слоями близко к значению 0,34 нм и не зависит от аксиальной координаты, на практике искажается вследствие возмущающего воздействия соседних нанотрубок. Это наглядно продемонстрировано в одной из первых работ на данную тему [41]. С помощью электронного микроскопа было обнаружено (2–3) %-ное уменьшение расстояния между слоями в области контакта двух соседних нанотрубок, одна из которых состоит из 10, а другая из 12 слоев. Оценки, выполненные с учетом Ван-дер-ваальсовского взаимодействия атомов, количественно подтверждают этот эффект. Другие отклонения от идеализированной структуры нанотрубок были обнаружены в работах [42–46]. С использованием электронной микроскопии высокого разрешения показано, что значительная часть многослойных нанотрубок имеет в сечении форму многоугольника, так что участки плоской поверхности соседствуют с участками поверхности высокой кривизны. Наблюдения многослойных нанотрубок, полученных в дуговом разряде, показали, что расстояния между слоями могут меняться от стандартной величины 0,34 нм до удвоенного значения 0,68 нм. Это указывает на наличие дефектов в нанотрубках, когда один из слоев частично отсутствует.

Другой тип дефектов, нередко отмечаемых на графитовой поверхности многослойных нанотрубок,

связан с внедрением в такую поверхность, состоящую преимущественно из правильных шестиугольников, некоторого количества пятиугольников или семиугольников. Наличие таких дефектов в структуре нанотрубок приводит к нарушению их цилиндрической формы, причем внедрение пятиугольника вызывает выпуклый изгиб, в то время как внедрение семиугольника способствует появлению вогнутого изгиба идеальной цилиндрической поверхности нанотрубки. Таким образом, подобные дефекты вызывают появление изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки. Детальное исследование этого вопроса представлено, в частности, в работе [47], где на основании результатов наблюдения изогнутых нанотрубок делаются выводы о наличии в их структуре семичленных углеродных колец.

Электрические свойства

Электропроводность углеродных нанотрубок является ключевым параметром этих объектов, от величины и возможности измерения которого зависят перспективы их использования в целях дальнейшей миниатюризации устройств микроэлектроники. Несмотря на многочисленные усилия, предпринимаемые в этом направлении, до сих пор отсутствуют надежные экспериментальные данные, подтверждающие связь электропроводности индивидуальной нанотрубки с ее хиральностью. Это обусловлено, с одной стороны, трудностями получения и отождествления нанотрубок с определенной хиральностью, а с другой — трудностями при измерении электропроводности индивидуальных нанотрубок.

В силу указанных трудностей в первых экспериментах по установлению электропроводности нанотрубок исследовались не столько индивидуальные нанотрубки, сколько материалы, изготовленные на основе большого числа нанотрубок, обладающих различными характеристиками. Следует отметить заметное различие результатов исследований [48 и 49], выполненных методами с отличающимся количеством зондов. При этом в работе [49] наблюдались небольшое положительное магнитосопротивление и слабо возрастающая температурная зависимость сопротивления нанотрубок, а в [48] были установлены значительное отрицательное магнитосопротивление и логарифмический спад сопротивления во взаимосвязи с температурой. Такое противоречие указывает на многообразие типов нанотрубок с отличающимися свойствами, которые могут зависеть от условий их получения.

Магнитные и эмиссионные свойства

Важным параметром, характеризующим магнитные свойства материала, является его магнитная восприимчивость. Результаты, полученные в исследованиях [50], сравниваются на рис. 4 [36] с соответствующими данными для других форм углерода. Для получения нанотрубок, собранных в жгуты неупорядоченной ориентации, использовался дуговой разряд с графитовыми электродами, горящий в атмосфере "He". Большая отрицательная магнитная восприимчивость нанотрубок указывает на их диамагнитные свойства. Можно предположить, что диамагнетизм нанотрубок обусловлен протеканием электронных токов по их окружности. Как следует из измерений, величина χ не зависит от ориен-

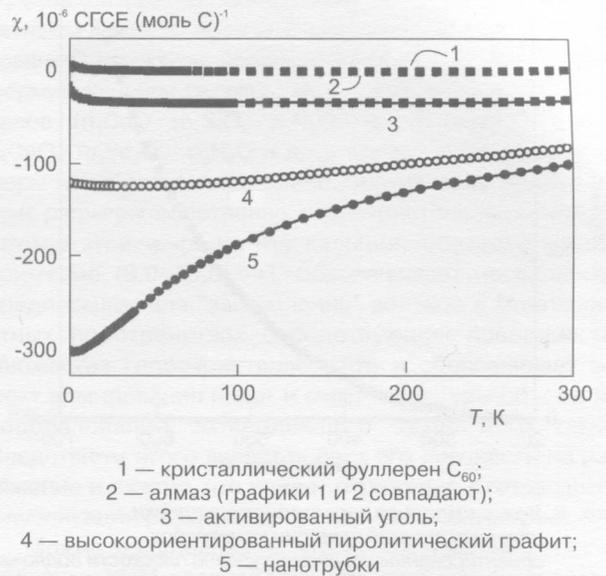


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости различных форм углерода (усреднено по ориентациям)

тации образца, что связано с его неупорядоченной структурой. Относительно большое значение χ указывает на то, что, по крайней мере, в одном из направлений эта величина сравнима с соответствующим значением для графита или превышает его. Существенное отличие температурной зависимости магнитной восприимчивости нанотрубок от соответствующих данных для других форм углерода может служить еще одним свидетельством того, что углеродные нанотрубки являются отдельной самостоятельной формой углерода, свойства которой принципиально отличаются от свойств углерода в других состояниях.

Значительный научный и прикладной интерес представляет возможность использования нанотрубок в качестве источника автоэлектронной эмиссии. Это свойство связано с чрезвычайно малыми поперечными размерами нанотрубок, благодаря чему вблизи ее вершины имеет место значительное увеличение напряженности электрического поля по отношению к значению, усредненному по всему межэлектродному промежутку. Результаты измерения [51] эмиссионных характеристик нанотрубок, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки (площадь эмитирующего участка составляет около 1 мм²), представлены на рис. 5. С площади около 1 мм² при напряжении около 500 В получен ток эмиссии порядка 0,5 мА, что свидетельствует о возможности использования пленок из нанотрубок в электровакууме в качестве холодных эмиттеров.

Эмиссионные характеристики нанотрубок исследовались также в работах [52, 53], где нанотрубки проявили себя как источники не только автоэлектронной эмиссии, но и интенсивной термоэлектронной эмиссии при относительно низких температурах. Обработка вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии позволила авторам оценить работу выхода электрона с поверхности пленок. Эта величина оказалась равной 1 эВ, что позволяет отнести нанотрубки к лучшим материалам, используемым в качестве холодного катода.

Удельная поверхность

Химические реакции и физико-химические превращения в твердеющей системе "цемент — вода" протекают при низких положительных температурах в диапазоне

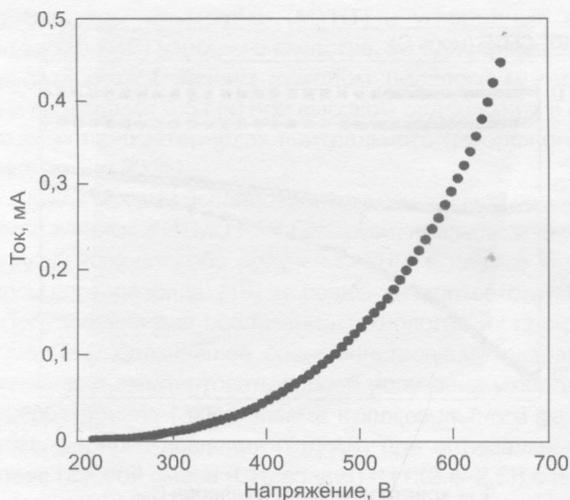


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика пленки автоэлектронной эмиссии нанотрубок, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки

15 °С–25 °С (нормальные условия) и повышенных, но не более 80 °С–90 °С. В этих условиях темп их развития чрезвычайно зависит от степени дисперсности реагирующих твердофазных компонентов (в частности, от размеров частиц вяжущего и дополнительно вводимых твердофазных веществ), т. к. с ростом дисперсности возрастает и энергия поверхности, а с ней — химико-физическая активность твердой фазы.

Удельная поверхность открытых и закрытых нанотрубок, определенная методом физической сорбции " N_2 " при $T = (-196) ^\circ\text{C}$, оказалась равной 21 и 36 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно, и достигает 450 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ для внутренней поверхности структур из нанотрубок [36, 54]. Следует ожидать, что удельная поверхность коротких трубок или сферообразных многогранников УНМ будет не менее 450 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, а такие частицы характеризуются значительным, сосредоточенным в малом объеме зарядом поверхностной энергии.

Для сравнения приведем требования действующего стандарта [55] в отношении удельной поверхности широко применяемой добавки в цементные бетоны — микрокремнезема (аморфный SiO_2), которая должна быть не ниже 15 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ (фактически соответствует 15–25 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$). Удельная поверхность частиц промышленно производимого и применяемого в строительстве портландцемента (кроме вяжущих специального назначения) составляет $S_{\text{уд}} \sim 1,5 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ при определении методом адсорбции паров азота, что соответствует примерно 0,3 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ для наиболее широко применяемого метода ее оценки по воздухопроницаемости при атмосферном давлении (приборы типа "ПСХ").

НАПРАВЛЕНИЯ ПРИКЛАДНОГО ПРИМЕНЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Общетехнические направления

Результаты первых исследований УНМ указывают на их необычные свойства, которые трудно ожидать от объектов нанометровых размеров. Так, нанотрубки с открытым концом проявляют капиллярный эффект и способны втягивать в себя расплавленные металлы и другие жидкие вещества. Реализация этого свойства нанотрубок открывает перспективу создания проводящих нитей диаметром порядка нанометра, которые могут

стать основой электронных устройств нанометровых размеров. Установлена возможность внедрения внутрь нанотрубки сверхпроводящего материала, который, как следует из результатов экспериментов, не потерял сверхпроводящих свойств при температуре до 10 К. Согласно многочисленным теоретическим расчетам электрические свойства индивидуальной нанотрубки в значительной степени определяются ее хиральностью, то есть углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. В зависимости от хиральности одностенная нанотрубка может быть либо, как графит, полупроводником, не имеющим запрещенной зоны, либо полупроводником. Соединение двух нанотрубок, имеющих различную хиральность, а, следовательно, и различные электронные характеристики, может быть использовано в качестве основы электронных устройств следующего поколения. Как показывают результаты экспериментов, нанотрубки обладают высокими эмиссионными характеристиками, что открывает еще одну перспективную возможность прикладного использования нанотрубок в электронике.

Высокая механическая прочность углеродных нанотрубок в сочетании с их электропроводностью дают возможность использовать их в качестве зонда в сканирующем микроскопе, предназначенном для исследования мельчайших поверхностных неоднородностей, что на несколько порядков повышает разрешающую способность приборов подобного рода. Значительные перспективы имеет применение наноматериалов в химической технологии. Одно из возможных направлений подобного рода, основанное на высокой удельной поверхности и химической инертности углеродных нанотрубок, связано с использованием в гетерогенном катализе в качестве подложки, а также для получения разнообразных полимерных нанокомпозитов, используемых в приборо- и машиностроении, электронике, электротехнике и других отраслях народного хозяйства.

Строительное материаловедение

Отдельным направлением эффективного использования углеродных наноматериалов может стать строительная отрасль, с ее огромным разнообразием применяемых в строительном производстве материалов. Технологии их получения настолько разнообразны по химико-физическим процессам, диапазону температурных и временных режимов производственных процессов, что нет возможности на данном этапе точно определить наиболее эффективные направления использования уникальных свойств УНМ, способных обеспечить положительный результат в кратчайшие сроки. Необходим поиск, базирующийся на приведенных в предыдущих разделах результатах фундаментальных исследований свойств УНМ.

Следует отметить, что интерес к использованию нанотехнологий и ультрадисперсных твердофазных материалов в строительном материаловедении в целом активно проявляется, что отражено в ряде публикаций последних лет [57–63]. Вместе с тем, публикуемые по проблеме материалы не отражают и не содержат данных исследований о применении в рассматриваемых в них технологиях (или их аспектах) собственно УНМ. В этих трудах в основном изучаются и отражаются закономерности становления структуры различных строительных материалов, включая цементные бетоны, на уровне наноразмеров. То есть рассматриваются физи-

ко-химические явления, естественно присущие исследуемым в этих работах процессам твердения неорганических вяжущих материалов. Особенностью являются применяемые при этом вещества и приемы активации или модификации структурообразования и свойств материалов, например, путем электрофизической обработки воды [56, 39], введения тонкодисперсных веществ, содержащих кремнеземистые и иные компоненты [58, 61–63], путем диспергирования исходных материалов с целью образования и проявления эффекта от частиц "наноразмеров" [57] и т. д. Отдавая должное значимости и полезности выполняемых исследований в области нанотехнологий как таковых, следует отметить необходимость изучения возможного влияния собственно вещества УНМ на процессы, обеспечивающие получение разнообразных строительных материалов, формирование их структуры и свойств.

Теоретические аспекты эффективности углеродных наноматериалов

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-Розенберг [64] такие вещества относят к добавкам третьего класса (кристаллические затравки). Их эффективность известна (добавки-кренты) с 60-х годов XX века [65] и в наибольшей мере реализуется в современных условиях при использовании микрокремнезема [66–68]. Однако при этом дозировка или расход данной добавки составляет ~10 % от массы цемента (МЦ) и для обеспечения максимальных результатов достигает 30 % от МЦ.

Особенность и уникальность применения вещества УНМ, характеризующегося огромным потенциалом поверхности ультрадисперсных частиц, заключается в достижении (как это будет показано далее) положительного результата, выраженного ростом прочности цементного камня, при дозировках в сотых и даже тысячных долях процента от МЦ.

В несколько ином аспекте проявляется эффективность волокнообразных трубчатых УНМ. Их особенностью является значительная длина (в цитированной литературе приведены примеры формирования трубок длиной до 30 мкм) при малых размерах поперечного сечения, которое может быть в диаметре менее 1 нм. Такой волокнообразный материал, характеризующийся значительной прочностью на растяжение, может оказать огромное влияние на прочностные характеристики цементного камня и бетона.

Присутствие тончайших волокон в твердеющем цементном камне создает условия для эффекта "наоармирования" структуры новообразований в виде спонтанно формирующейся системы кристаллов клинкерных минералов ($n_1\text{CaO} \cdot m_1\text{SiO}_2 \cdot p_1\text{H}_2\text{O}$; $n_2\text{CaO} \cdot m_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p_2\text{H}_2\text{O}$; $n_3\text{CaO} \cdot m_3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot p_3\text{H}_2\text{O}$ 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, что найдет отражение в готовящихся к публикации результатах экспериментов авторов.

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 сложнапряженном 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.

Направления развития исследований

Результаты начальной фазы поисковых исследований, целью которых являлась проверка возможности и оценка вероятной эффективности применения полученных в ИТМО НАН Беларуси отечественных УНМ в цементных бетонах, дали в целом оптимистический ответ на этот вопрос в виде установленной положительной динамики роста активности цемента, прочности цементного камня и отсутствия отрицательных воздействий на важнейшие технологические свойства бетонных смесей и эксплуатационные свойства бетона и железобетона. Эти данные готовятся авторами к опубликованию.

В процессе выполнения экспериментов был апробирован широкий спектр веществ УНМ, различающихся видом исходного сырья и особенностями технологии получения, с целью снижения стоимости конечного продукта и повышения его качественных характеристик.

Отработаны технологические приемы введения малых количеств УНМ в твердофазный порошкообразный материал — цемент, выполнены начальные исследования структурно-морфологических изменений в продуктах гидратации клинкерных минералов цемента и

особенностей формирования их структуры под влиянием вещества УНМ. Выявлены разновидности вещества УНМ и условия, соответствующие проявлению ими благоприятного воздействия на процессы взаимодействия цемента с водой и кинетику роста прочности цементного камня и бетона. Общая ориентация выполненных и продолжающихся исследований на бетоны плотной и поризованной структуры рациональна и оправдана как достигнутой общей положительной тенденцией в результатах исследований, так и значимостью этих материалов для строительной отрасли Беларуси и с учетом их роли в мировом строительном производстве.

С учетом изложенного можно сформулировать направления исследований, преследующие цель создания и развития нанотехнологий применительно к строительному материаловедению и, в частности, к технологии бетонов:

- производство веществ УНМ с заданными структурными и физическими характеристиками;
- производство веществ УНМ с устойчиво прогнозируемыми структурными и физическими характеристиками при минимальной стоимости конечного продукта;
- производство кремнеземсодержащих наноматериалов, а также высокопрочных волокнообразных УНМ;
- исследования морфологических и структурных изменений в продуктах гидратации цемента, модифицированного УНМ, для целенаправленного воздействия на формирование структуры и свойств цементного камня и бетона;
- разработка технологии и создание бетонов плотной и поризованной структуры с повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами;
- создание строительных материалов со специальными физико-техническими и эксплуатационными свойствами;

— развитие научных основ и разработка технологий, способов и приемов применения ультрадисперсных наноматериалов при производстве бетонов и иных строительных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 Среди комплекса физических свойств углеродных наноматериалов, частично представленных в материале статьи, наибольшую значимость, с позиций применения их в цементных бетонах для ускорения твердения и повышения прочности, представляют собой данные об их высокой энергетике и удельной поверхности, а также о наличии в их составе прочных волокнообразных (с малым поперечным диаметром) трубчатых структур. Последние также характеризуются значительным энергетическим потенциалом с повышенными значениями у окончаний (вершин) таких элементов УНМ и, можно предположить, будут эффективны в цементных бетонах.
- 2 Очевиден интерес, проявляемый в мире к освоению и практическому применению нанотехнологий в стремлении получения новых и совершенствования свойств известных материалов различного назначения, включая используемые в строительной отрасли. Вместе с тем, прежде чем применять новые вещества в бетонах и особенно в железобетоне следует убедиться в отсутствии возможных отрицательных эффектов их применения. В этой связи авторами был выполнен комплекс исследований влияния УНМ на стандартизированные свойства цемента, бетонных смесей и коррозионную устойчивость стальной арматуры в бетоне с добавками УНМ, результаты которых, а также данные о влиянии этих веществ на морфологические изменения и прочность цементного камня, будут представлены в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto, H. W., *Nature*, 1985, vol. 318. — P. 162.
2. Kraetschmer, W., *Nature*, 1990, vol. 347. — P. 354.
3. Iijima, S., *Nature*, London, 1991, vol. 354. — P. 56.
4. Ebbesen, T. W. and Ajayan, P. M., *Nature*, 1992, vol. 358. — P. 220–222.
5. Mintimire, J. W., Dunlap, B. I., White C. T. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 68. — P. 631.
6. Елецкий, А. В., Смирнов, Б. М. *УФН*, 1993, т. 163. — № 2. — С. 1.
7. Hamada, N., Sawada, S., Oshijama, A., *Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 68. — P. 1579.
8. Iijima, S., Ichihashi, T., *Nature*, London, 1993, vol. 363. — P. 603.
9. Dresselhaus, M. S., *Nature*, London, 1992, vol. 358. — P. 195.
10. Pederson, M. R., Broughton, J. Q., *Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 69. — P. 2689.
11. Jose-Yacamán, M. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 62. — P. 657.
12. Tsang, S. C., Harris, P. J. F., Green, M. L. H., *Nature*, London, 1993, vol. 362. — P. 520.
13. Tanaka, K. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, vol. 191. — P. 469.
14. Rodriguez, N. M., Kim, M. S., Baker, R. T. K., *J. Catal.*, 1993, vol. 144. — P. 93.
15. Subramoney, S., *Nature*, London, 1993, vol. 366. — P. 637.
16. Yudasaka, Masako, Kikuchi, Rie, Matsui, Takeo, Ohki, Yoshimasa, Yoshimura, Susumu, and Ota, Etsuro, *Applied Physics Letters*, 1995, vol. 67. — P.17.
17. Nikolaev, Pavel, Bronikowski, Michael J., Bradley, R. Kelley, Rohmund, Frank, Colbert, Daniel T., Smith, K. A., and Smalley, Richard E., *Chemical Physics Letters*, 1999, vol. 313. — P. 1, 2.
18. Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P. and Smalley, R. E., *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2001, vol. 72. — P. 5.
19. Zhdanok, S. A. Fifth ISTC Scientific Advisory Committee Seminar "Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology". St Petersburg, Russia, 27–29 May, 2002.
20. Ajayan, P. M., Iijima, S., *Nature*, London, 1993, vol. 361. — P. 333.
21. Ebbesen, T. W., *Nature*, London, 1994, vol. 367. — P. 519.
22. Tsang, S. C., Harris, P. J. F., Green, M. L. H., *Nature*, London, 1993, vol. 362. — P. 520.

23. Tsang, S.C., *Nature*, London, 1994, vol. 372. — P. 159.
24. Seraphin, Setal, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 63. — P. 2073.
25. Jose-Yacamán, M., *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 62, P. 657.
26. Chang, X. *Betal. Europhys. Lett.*, 1994, vol. 27(2). — P. 141.
27. Howard, J. B., Chowdhury, K. D., Vander Sande J. B., *Nature*, London, 1994, vol. 370. — P. 603.
28. Ivanov, Vetal. *Chem Phys. Lett.*, 1994, vol. 223. — P. 329.
29. Guo, Tetal. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 243. — P. 49.
30. Hsu, W. K., *Nature*, London, 1995, vol. 77. — P. 687.
31. Hsu, W. K., *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 262. — P. 161.
32. Colbert, D. T., *Science*, 1994, vol. 266. — P. 1218.
33. Dravid, V. P., *Science*, 1993, vol. 259. — P. 1601.
34. Imamura, M., *Jpn, J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 33(2). — P. 1016.
35. Saito, Y., *Phys. Rev. Lett.*, 1994, vol. 72. — P. 1722.
36. Елецкий, А. В. *УФН*, 1997, т. 167. — № 9.
37. Установка для получения углеродных наноматериалов: пат. 2839 / С. А. Жданок, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, В. М. Волжанкин.
38. Плазмохимический реактор конверсии углеводородов в электрическом разряде: пат. 3125 / С. А. Жданок, А. В. Крауклис и др.
39. Thess, A., *Science*, 1996, vol. 273. — P. 483.
40. Cowley, J. M., *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 265. — P. 379.
41. Ruoff, R. S., *Nature*, London, 1993, vol. 364. — P. 514.
42. Zhou, O., *Science*, 1994, vol. 263. — P. 174.
43. Liu, M., Cowley, J. M. *Carbon*, 1994, vol. 32. — P. 394.
44. Liu, M., Cowley, J. M. *Ultramicroscopy*, 1994, vol. 53. — P. 333.
45. Kosaka, M., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 233. — P. 47.
46. Huiira, H., *Nature*, London, 1994, vol. 367. — P. 148.
47. Weldon, D. N., Blau, W. J. Zandbergen H. W. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 241. — P. 365.
48. Langer, L., *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 76. — P. 479.
49. Ebbesen, T. W., *Nature*, London, 1996, vol. 382. — P. 54.
50. Ramirez, A. P., *Science*, 1994, vol. 265. — P. 84.
51. De Heer, W. A., In *Fullerenes and Fullerene Nanostructures*, Eds H. Kuzmany, Singapore: World Scientific, 1996. — P. 215.
52. Chernozatonskii, L. A., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 233. — P. 63.
53. Гуляев, Ю. В. *Микроэлектроника* / Ю. В. Гуляев [и др.]. — 1997, т. 26. — С. 84.
54. Tsang, S. C., In *Fullerenes and Fullerene Nanostructures*, Eds H. Kuzmany, Singapore: World Scientific, 1996. — P. 250.
55. Цемент: СТБ ЕН 197-1-2000, И. 1.
56. Ваучский, М. Н. Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной структуры гидратированных минеральных вяжущих / М. Н. Ваучский // *Вестник гражданских инженеров*. — 2004. — № 2(3). — С. 44–47.
57. Яковлев, Г. И. Нанодисперсная арматура в цементном пенобетоне / Г. И. Яковлев // *Технологии бетонов*. — 2006. — № 3. — С. 68–71.
58. Артамонова, О. В. Формирование структуры и управление прочностными свойствами гидросиликатных систем модифицированных ультра- и наноразмерными частицами / О. В. Артамонова, Д. Н. Коротких, Е. М. Чернышев // *Первая междунар. конф.: Деформация и разрушение материалов*, Москва, 13–16 ноября 2006, тез. докл. — М., 2006. — С. 514–516.
59. Пухаренко, Ю. В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Ю. В. Пухаренко, В. А. Никитин, Д. Г. Летенко // *Наука. Приложение к научно-техническому журналу "Строительные материалы"*. — 2006. — № 9. — С. 11–13.
60. Королев, Е. В. Модифицирование строительных материалов нанокремнеземными трубками и фуллеренами / Е. В. Королев, Ю. М. Баженов, В. А. Береговой // *Наука. Приложение к научно-техническому журналу "Строительные материалы"*. — 2006. — № 9. — С. 2–4.
61. Лотов, В. А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий / В. А. Лотов // *Строительные материалы*. — 2006. — № 8. — С. 10–12.
62. Комохов, П. Г. Наноструктурированный радиационный бетон и его универсальность / П. Г. Комохов, Н. И. Александров // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. — 2008. — № 5. — С. 38–40.
63. Чернышов, Е. М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложения) / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. — 2008. — № 5. — С. 30–32.
64. Ратинов, В. Б., *Добавки в бетон* / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. — М.: Стройиздат, 1989. — 188 с.
65. Вавржин, Ф., *Крмча Р. Химические добавки в строительстве* / Ф. Вавржин, Р. Крмча. — М.: Стройиздат, 1964. — 288 с.
66. Ma, J. *Ultra High Performance Self Compacting Concrete* / J. Ma, J. Dietz // *LACER*. — 2002. — № 7.
67. Каприелов, С. С. Уникальные бетоны и технологии в практике современного строительства России / С. С. Каприелов [и др.] // *В сб. тр. Проблемы соврем. бет. и ж/бетона*. — Минск: Стринко, 2007. — С. 105–120.
68. Чернышов, Е. М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложения) / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. — 2008. — № 5. — С. 30–32.
69. Бетоны. Метод контроля коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне и защитных свойств бетона: СТБ 1168-99.

Статья поступила в редакцию 24.04.2009.