

УДК 666.96; 666.97

*Гиритель Г.Б., канд. техн. наук,
зав. лаборатори,
Глазкова С.В., канд. техн. наук,
Левицкий А.В., инженер,
Лаборатория технологии строительных материалов
и конструкций,
ГП «Государственный научно-исследовательский
институт строительных конструкций», г. Киев,*

АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Использование нанотехнологий и наноматериалов в строительной отрасли дает возможность получения новых, улучшенных характеристик строительных материалов и способов более эффективного влияния на эти свойства - улучшение показателей факторов материалов за счет структурообразования на атомарном уровне, возможность изменения минералогического состава, получение композитов со специальными свойствами и др.

Бетоны представляют собой сложную структуру, включающую частицы на макроуровне (заполнители, наполнители, добавки), а также частицы на наноуровне (гидратные фазы цемента с размерами частиц 1...100 нм, зерна исходного цемента 10...100 нм).

Перспективы улучшения свойств материалов ожидают при их дальнейшем уменьшении до наноразмерных порошков, что объясняется значительным изменением физических и химических свойств наноразмерного вещества по сравнению с его макросостоянием. Основные причины этих отличий можно объяснить следующими факторами. При уменьшении размера частицы происходит увеличение доли поверхностных несвязанных атомов, что приводит к искажению кристаллической структуры у поверхности частиц, уменьшению содержания внутренних дефектов, изменению твердости и прочности, взаимодействию электронов со свободной поверхностью [14].

Технологии, которые можно использовать с применением наночастиц в наноструктурированных бетонах:

- I - домол цемента перед его использованием до наноразмерных частиц;**
- II - введение в бетон нанодобавок полифункционального действия.**

Первое направление - технология домолы цемента перед его использованием до наноразмерных частиц. У такого цемента будет значительно большей доля вещества, вступающего в реакцию с водой (у обычного цемента, удельная поверхность которого около $S=3000$ кв. см/г, в реакцию вступает лишь третья часть объема его частиц, преимущественно с поверхности, остальной объем выполняет в готовом изделии функцию инертного заполнителя) [1].

У домолотого цемента [15] частицы реагируют с водой на 80...90 % их объема. Следовательно, на получение заданного изделия цемента потребуется меньше. Домолотый цемент обеспечивает получение более прочных цементосодержащих структур.

При производстве цемента значительная часть энергии уходит на помол клинкера (сырья для получения цемента). Небольшая добавка углеродных наномодификаторов существенно уменьшает время помола [16].

Второе направление - модифицирование строительных материалов осуществляется путем введения наномодификаторов. В качестве наномодификаторов применяют следующие добавки: углеродные астралены (C), углеродные фуллерены (C), углеродные нанотрубки (C), серебро (Ag), медь (Cu), диоксид титана (TiO_2), диоксид кремния (SiO_2) из отходов, диоксид кремния (SiO_2) синтезированный, оксид железа III (Fe_2O_3), оксиды других металлов, известь (CaO), полимерные наночастицы, нанопленки, нановолокна [17, 18].

Началом развития нанотехнологии следует считать открытие фуллерена. Фуллерен — полая частица, похожая на оболочку футбольного мяча, состоящая из 20 шестиугольных углеродных циклов и 12 пятиугольных с общим количеством атомов углерода, равным шестидесяти. Для обозначения в текстах был предложен символ C_{60} [1].

Наномодификаторы в весьма малых концентрациях способствуют улучшению физико-механических характеристик бетона: повышению прочности и величины модуля упругости, повышению водонепроницаемости и морозостойкости, снижению значений предельной деформации усадки. Использование нанотехнологий дает возможность получения заданных свойств цементных бетонов и других строительных материалов [4 - 12].

Для цементных бетонов интересна возможность управления структурой цементного камня.

По данным Института Химии Силикатов РАН углеродсодержащие наномодификаторы ускоряют процесс гидратации портландцемента, повышают прочность цементного камня и другие эксплуатационные характеристики [3].

Наноразмерные частицы могут являться наиболее перспективными модификаторами структуры цементного камня и бетонов на его основе, так как являются центром кристаллизации новой фазы, проявляют высокую химическую активность и обеспечивают снижение внутренних напряжений в системе, тем самым повышая прочность и долговечность материала.

Углеродные наноматериалы имеют свободные химические связи, вследствие чего они могут обеспечить улучшение сцепления бетонной смеси и заполнителя и, как следствие, повышение прочности материала. Нановолокна и наноматериалы могут играть роль армирующего материала благодаря высокой прочности и повышенного модуля упругости.

Значительный интерес для конструкторов представляют углеродные нанотрубки. Связи между атомами углерода в графитовом листе являются самыми сильными среди известных, поэтому бездефектные углеродные трубки на два порядка прочнее стали и приблизительно в четыре раза легче.

Углеродные материалы вследствие малого размера частиц при комнатной температуре и атмосферном давлении начинают самоорганизовываться в микрокристаллические гранулы. Это свойство углеродного наноматериала оказывает негативное влияние на характеристики бетона, поэтому одной из насущных проблем получения бетона с высокими характеристиками является равномерное распределение углеродных наноматериалов в объеме бетонной смеси.

Значительный интерес представляет подготовка компонентов для приготовления более прочной системы цементосодержащих структур (СЦС), например, структурирование воды затворения наномодификатором [15, 19], разработка суперпластификаторов [22].

В работе [19, 21] приведены данные исследований изменения воды при введении углеродных наномодификаторов. Происходит изменение рН величины водородного показателя: наблюдается сдвиг в кислотную область (рис 1).

Объяснить данный эффект можно только с позиций изменения ионного произведения воды, вызванного специфической сорбцией гидроксильных групп OH^- на поверхности введенных в жидкость углеродных наномодификаторов, сопровождающейся образованием ионов водорода H^+ и оксония H_3O^+ .

Углубление данного процесса приводит к возникновению вторичной наноструктуры — фрактальной объемной сетки, которая располагается во всем объеме воды и локально изменяет концентрацию гидроксильных групп, что приводит к объемному изменению рН.

Выявленное подкисление суспензии благоприятно сказывается на особенностях реологии цементной системы и на процессах формирования системы цементосодержащих структур.

Следует отметить, что аддукты фуллероидных нанокластеров углерода сами по себе не являются пластифицирующими добавками. При их введении в бетонную смесь без пластифицирующей добавки подвижность не изменяется [22].

Добавление микродозы раствора углеродных нанокластеров в смеси с пластифицирующей добавкой различной химической природы существенно повышает пластифицирующую и водоредуцирующую эффективность пластификаторов. Суперпластификаторы превращаются в гиперпластификаторы. Углеродные нанокластеры фактически являются присадкой к пластифицирующей добавке, дозировать их следует от расхода пластификатора. С учетом экономической и технологической точек зрения, количество присадки должно составлять 2 % от сухого остатка пластифицирующей добавки, что не превышает 10 г/м^3 бетона [22].

В аспекте современности в технологии системы цементосодержащих структур (СЦС) очень важно правильно оценивать функциональные требования к заполнителям и наполнителям, которые по своей индивидуальности и структуре являются очень ответственными сложными

составляющими СЦС. Как правило, для нанотехнологии природа наполнителя и заполнителя должна быть одинаковой. Критерий качества системы цементосодержащих структур будет определять реакционная способность кремнезема в заполнителе [2].

Принципиально важное значение при структурообразовании системы цементосодержащих структур на границе контакта: цементная матрица — заполнитель принадлежит химии поверхности последнего и их центров активности с определенными показателями кислотности и основности.

Развивая идеи нанотехнологии на уровне современных знаний, задача повышения качества системы цементосодержащих структур может быть решена, в том числе, и за счет максимального использования энергетических возможностей цемента, резервы которого, как правило, используются не полностью в силу возникающих в твердеющей системе внутренних напряжений, ограничивающих его расход в структуре СЦС. Решение этой проблемы может быть достигнуто использованием добавок определенной природы, которые препятствовали бы возникновению внутреннего напряжения в твердеющей системе при повышенном расходе цемента.

Улучшение свойств цементных бетонов за счет решения проблемы внутренних напряжений, возникающих в твердеющем бетоне, может быть решено за счет модификаторов определенной природы – золь, имеющих коллоидный (нано) размер частиц (1...100нм) и характеризующихся особыми свойствами поверхности – высокой поверхностной энергией. Коллоидный кремнезем (наночастицы диоксида кремния SiO_2) со временем в результате реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ переходит в гидросиликат кальция и способствует сокращению количества пор от размера 1 нм и выше [10, 18].

Нанотехнология изучает методы более экономичного получения наномодификаторов и более эффективные способы их введения в состав системы цементосодержащих структур, поскольку стоимость добавки очень высока, несмотря на то, что требуется мизерное количество наномодификатора.

Существуют разнообразные методы получения наномодификаторов: использование природных наноструктурированных материалов (шунгит, геотермальные воды и др.), применение отходов производств, специально измельченные или синтезированные наночастицы [4 - 12].

Среди перспективных нанотехнологий для производства строительных материалов, наибольший интерес представляют нанотехнологии, обеспечивающие [15]: получение эффективных наномодификаторов; активирование (структурирование) воды; измельчение исходных материалов и сырья; изготовление нанодисперсной арматуры.

Особо следует выделить перспективы совместного использования нескольких нанотехнологий, например: использование эффективных наномодификаторов + активирование воды; применение высокодисперсных исходных материалов + применение дисперсной арматуры.

Следует отметить перспективы внедрения цементных бетонов, изготовленных с использованием наночастиц и нанотехнологий.

В России разработан и широко применяется в мостостроении бетон легкий наноструктурированный с такими параметрами:

- | | |
|---|--------------|
| - прочность на сжатие, МПа, не менее | 45...55; |
| - прочность на растяжение при изгибе, МПа, не менее | 6...8; |
| - водонепроницаемость, W, не менее | 14...20; |
| - морозостойкость, циклов, не менее | 350; |
| - удобоукладываемость | П4...П5; |
| - плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$, не более | 1500...1600. |

Одним из примеров эффективного использования нанотехнологий можно привести строительство автодорожного моста через р. Волга, введенного в эксплуатацию в 2007 г. Дорожные плиты выполнены из легкого конструкционного фибробетона на основе базальтовой микрофибры, модифицированной нанокластерами углерода. Это позволило снизить собственный вес покрытия более, чем на треть [20].

По расчетным данным [14] использование легкого наномодифицированного бетона весьма перспективно в монолитных конструкциях для специальных объектов: в высотном строительстве (уменьшение собственного веса позволит существенно уменьшить объемы фундаментных работ и самого каркаса здания); в подземном строительстве (водонепроницаемость W20 позволяет избежать

работ, связанных с защитой сооружения от воды и влаги); в большепролетных конструкциях (уменьшение собственного веса с одновременным увеличением прочности бетона позволяют увеличивать пролеты); строительство в сейсмоопасных районах (уменьшение собственного веса снижает инерционные нагрузки на здания и позволяет частично компенсировать мероприятия, направленные на защиту зданий от землетрясений).

В работе [20] легкий наноструктурированный бетон в сейсмостойком строительстве рекомендуется применять за счет особых свойств бетона: высокой трещиностойкости и диссипирующей способности этого материала по отношению к энергии внешнего воздействия, а также резко повышенной работы полного разрушения, превышающей показатели классических конструкционных марок (B25 – B45) обычного тяжелого бетона ($2,45 \text{ т/м}^3$) не менее, чем вдвое.

ВЫВОДЫ

1. Освоение нанотехнологий в любой отрасли науки и производства для цивилизованной страны – это прорыв в будущее. Сегодня к этим странам относятся США, Япония, Китай, Россия и др., которые имеют возможность включать для исследований значительные ресурсы страны.

2. В Украине разработана программа на 2010-2014 гг. «Нанотехнології та наноматеріали» с выделением государственного финансирования таким отраслям: наноэлектроника, наноинженерия в машиностроении и металлургии, наномедицина и нанобиология.

3. По данным зарубежных исследований применение нанотехнологий открывает широкие возможности целенаправленного управления экономическими, технологическими и физико-механическими свойствами строительных материалов, в том числе бетонов.

4. Перспективным для Украины является разработка нового поколения строительных материалов путем исследования более экономичных технологий получения наномодификаторов, поиска наноматериалов за счет природных месторождений сырья и отходов промышленных производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войтович В.А. Нанонаука, нанотехнологии, строительные наноматериалы // Режим доступа к журн.: www.interlibrary.narod.ru/GenCat/GenCat.Scient.Dep/GenCatArch.
2. Бурдюгов А.В. Возможности нанотехнологий в строительном материаловедении / Бурдюгов А.В., Шахова Л.Д. // Конференции БГТУ им. В.Г. Шухова. - Режим доступа к журн.: conf.bstu.ru/articles/.
3. Беккер А.Т. К вопросу о развитии нанотехнологий производства строительных композитов в условиях рынка дальневосточного региона России / Беккер А.Т., Макарова Н.В. // Вестник Дальневосточного государственного технического университета. - 2010. - № 1 (3). - С. 30-44.
4. Nanotechnology in Construction / Edited by Y. de Miguel, A. Porro and P.J.M. Bartos. — 2006. — 416 p. - Режим доступа к журн.: www.rilem.net/proContents.php?pro=pro045.
5. Nanotechnology in Construction 3 / [Zdeněk Bittnar, Peter J.M. Bartos, Jiří Němeček, Vít Šmilauer, Jan Zeman (Eds.)] // Proceedings of the NICOM3 ABC: Springer, 31 may- 2 june, 2009. — 432 p.
6. Yankı Keleş / Yankı Keleş, ObservatoryNano // Economical Assessment. Construction sector, Final report, June, 2009. — 43 p.
7. Surinder Mann. Nanotechnology and Construction / Surinder Mann // European Nanotechnology Gateway, November 2006. - Режим доступа к журн.: nanoforum.org/.
8. Potential Application of Nanotechnology on Cement Based Materials / [R. Panneer Selvam, Vikramraja J. Subramani, Shanique Murray and Kevin Hall] // MBTC DOT 2095/3004 August 06, 2009. — 156 p.
9. Report of the Workshop on Nanotechnology for Cement and Concrete / [Peter Taylor, Krishna Rajan, Bjorn Birgisson, Tom Cackler] // Sponsored by The National Concrete Pavement Technology Center and the National Science Foundation, in Cooperation with the Nanoscale Science, Engineering, and Technology (NSET) Subcommittee of the U.S. National Science and Technology Council, through the National Nanotechnology Coordination Office, September 5, 2007 — 80 p.
10. Высокопрочный бетон на основе элементов нанотехнологии по методу золь-гель /

[Комохов П.Г., Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Сычева А.М.] // Десятые академические чтения РААСН, 2006.

11. Нанотехнологии для экологичного и долговечного строительства // сб. тр. II Межд. конф. (14–17 марта, 2010 г.). – Ижевск: ИжГТУ, 2010. – 102 с.

12. Erik Bakker. Nanotechnology and human health in the construction industry / Erik Bakker. — AMSTERDAM: IVAM UvA, April 2008. — 31 p.

13. Nanoparticle technology handbook / [Masuo Hosokawa, Toyokazu Yokoyama, Kiyoshi Nogi, Makio Naito]. — Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier B.V., 2007. — 645 p.

14. Орлов Д.В. Монолитные конструкции из легкого модифицированного нанобетона на примере пятиэтажной разноуровневой автостоянки / Орлов Д.В. // Инженерно-строительный журнал. - №5. – 2010. - С.12-15.

15. Родионов Р.Б. Инновационный потенциал нанотехнологий в производстве строительных материалов / Родионов Р.Б. / Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2006. - № 8 (91). - Режим доступа к журн.: www.stroinauka.ru/d18dr6222m2.html.

16. Крауклис А. Применение нанотехнологий в производстве бетона / Крауклис А. // БСГ. Строительная газета. - Режим доступа к журн.: www.cnb.by.

17. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / Гусев А.И., Ремпель А.А. — М.: Физматлит, 2001. - 224 с.

18. О возможности использования наноразмерного поризатора при получении ячеистых бетонов / Куртова И.А., Батырева О.А., Бахтамян Д.Б. Строкова В.В. // Конференции БГТУ им. В. Г. Шухова/ - Режим доступа к журн.: www.conf.bstu.ru/articles/.

19. Староверов В.Д. Научные основы применения углеродных наночастиц фуллероидного типа в цементных композитах / Староверов В.Д., Пухаренко Ю.В. // Межд. форум по нанотехнологиям, 6-8 октября 2009 г. - Режим доступа к журн.: www.rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Home.aspx.

20. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии / Пономарев А.Н. // Инженерно-строительный журнал. -2009. - №6. - С. 25-33.

21. Пухаренко Ю.В. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами / Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У. Староверов В.Д. // Инженерно-строительный журнал. – 2009. -№1. - С. 40-45.

22. Ваучский М.Н. Нанотехнологии в пластификации бетонных смесей / Ваучский М.Н. // Вестник строительного комплекса. - Режим доступа к журн.: www.vestnik.info/new_nomer/article329.html.