

УДК 621.762; 691.002(032)

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ: РЕАЛЬНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Академик, докт. техн. наук, проф. ЖДАНОК С. А.

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси

*Чл.-кор. НАН Беларуси, докт. техн. наук, проф. ХРУСТАЛЕВ Б. М.,
доктора техн. наук, профессора БАТЯНОВСКИЙ Э. И., ЛЕОНОВИЧ С. Н.*

Белорусский национальный технический университет

Во все времена основу эффективного производства разнообразных материалов составляло знание природы и физико-химической сути явлений, обеспечивающих целенаправленное формирование их будущих свойств. 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). На этой основе возможно 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, изготовленных с его использованием.

Учитывая разнообразие применяемых в строительстве бетонов, очевидную перспективность их использования в качестве конструк-

ционных, теплоизоляционных, отделочных и иных видов строительных материалов, изделий и конструкций, представляется важным решение проблем повышения их качества, придания новых свойств бетонам и другим строительным материалам, совершенствования производственных технологий по пути снижения их энергоемкости, а также ряда других проблем и задач. При этом наиболее значимые результаты могут быть получены, если исходить из осознания того, что все физико-технические свойства материалов, в частности бетонов, предопределяются качеством формирования структуры наноуровня.

Для бетонов на цементном вяжущем из множества факторов, влияющих на процессы становления их свойств, определяющими являются образование, накопление и системное взаиморасположение гидрокристаллов силикатной, алюминатной и ферритной составляющих портландцементного клинкера. Уровнем энергии их взаимосвязей, которые образуются между соседствующими гидрокристаллами, предопределяется будущая прочность цементного камня и бетона. Учитывая наноразмеры гидрокристаллов ($\sim(8-15)\times 10^{-9}$ м), специфику их образования и последующего взаимодействия, можно предположить эффективность введения в такую систему твердофазных частиц иного, в частности углеродного, наноматериала. При этом возможно проявление эффектив-

ности 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 углеродных наноматериалов в виде волокон (нитей) может способствовать проявлению армирующего эффекта на наноуровне, т. е. в формирующейся системе гидрокристаллических новообразований в объеме твердеющего цементного камня. В обоих случаях (но по различным схемам проявления эффекта) возможно повышение прочностных характеристик цементного камня, а на этой основе – бетона.

В 2006 г. для проверки выдвинутых гипотез были начаты системные исследования, которые осуществляются совместно Институтом тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси и БНТУ на базе кафедры «Технология бетона и строительные материалы» и ее научно-исследовательской лаборатории. В материале статьи частично представлены полученные в ходе исследований результаты, дана оценка общего состояния и перспектив развития нанотехнологий в строительном материаловедении.

Получение наноматериалов. Открытие фуллеренов (Kroto, 1985), развитие технологий их получения и исследование 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]) позволили 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 одно- или многослойную трубку графитовые слои. Длина таких образований, получивших название «нанотрубки», зачастую превышает 1 мкм (т. е. >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, большинство нанотрубок состоит из нескольких графитовых слоев, либо вложенных один в другой, либо навитых на общую ось. Расстояние между слоями практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите. Нанотрубки обычно заканчиваются полусферической головкой, структура которой включает в себя наряду с шестиугольниками также правильные пятиугольники и напоминает половину молекулы фуллерена (рис. 1).



Рис. 1. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок: а – «русская матрешка»; б – шестигранная призма; в – свиток

В процессе развития технологий получения углеродных наноматериалов [17–36 и др.] была выявлена множественность видов строения и размеров формирующихся в различных условиях наноструктур, полученных разными 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 углеродных наноматериалов. Этот эффект усиливается изменчивостью соотношения образующихся параллельно с много- и однослойными нанотрубками, разнообразными многогранниками, нановолокнами, углеродными наноматериалами (УНМ) иных материалов: аморфного углерода, металла, ультрадисперсных наночастиц. Общий недостаток разрабатываемых технологий – низ-

кий выход собственно углеродного наноматериала, что сопровождалось соответствующим ростом его себестоимости и позволяло производить УНМ только для исследовательских целей.

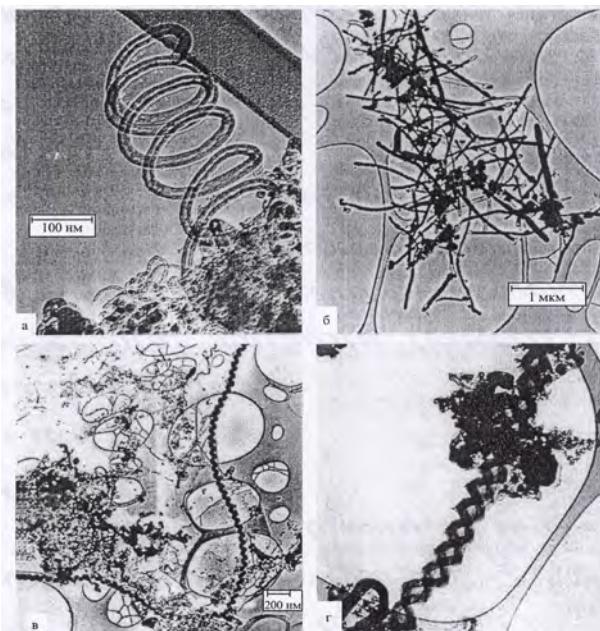


Рис. 2. Полученные с помощью электронного микроскопа фотографии структур углерода, образующихся в результате электролитического разрушения графитного катода

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

риалах нейтрального (аморфного) углерода (до 90 %).

Результатами исследований по означенной проблеме, выполненных в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, явились разработка уникального способа их получения в плазме высоковольтного разряда [19] и создание соответствующего оборудования для реализации технологии производства УНМ [37]. Дальнейшее ее совершенствование 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 углеродный материал содержит: 3–5 % металла (Fe и Ni), 35–40 % аморфного углерода (по данным термогравиметрического анализа), 20–30 % многостенных углеродных нанотрубок, 20–40 % углеродных нановолокон и 2–5 % графитовых наночастиц (по данным электронной просвечивающей микроскопии). После химической очистки углеродный наноматериал содержит не более 1,3 % металла (в основном включенного в наночастицы) и не более 5 % аморфного углерода.

Степень «чистоты» и качества полученного УНМ подтверждает сравнение микрофотографий, представленных на рис. 2 (приведены по данным работ [30, 31, 36] и рис. 3 (данные Института тепло- и массообмена НАН Беларуси [37, 38]), на которых: рис. 2 и 3а – неочищенный углеродный наноматериал, рис. 3б – полученный с очисткой по технологии, разработанной в Институте тепло- и массообмена. Очевидна общность строения, конфигураций и типоразмеров неочищенных УНМ, полученных в разных странах, разное время и отличающихся способами (фотографии УНМ на рис. 2 – электролитический способ; на рис. 3 – в плазме высоковольтного разряда), что свидетельствует об общности физико-химической сущности по-

лучаемого материала и, следует ожидать, их основных свойств.

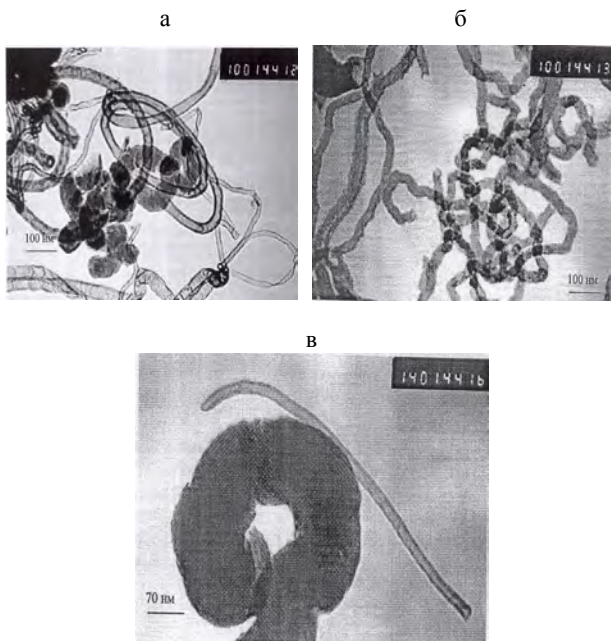


Рис. 3. Электронные микрофотографии наноматериалов: а – неочищенного; б – очищенного; в – углеродного

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

Структура однослойных нанотрубок. Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т. е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Угол ориентации задает хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, ее электрические характеристики. Это свойство нанотрубок иллюстрируется на рис. 4, 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 нанотрубок, синтезированных в [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 можно оценить структуру нанотрубок.

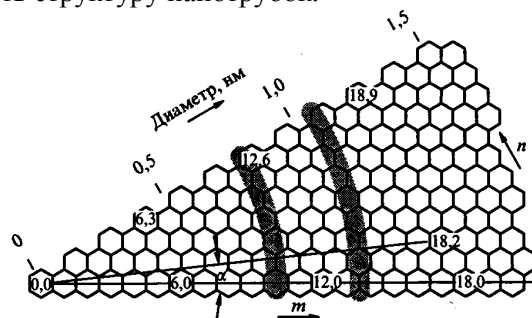


Рис. 4. Иллюстрация хиральности нанотрубок

На рис. 5 представлена идеализированная модель однослойной нанотрубки. 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.

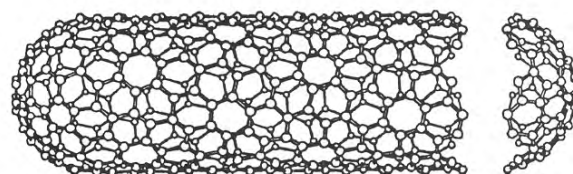


Рис. 5. Идеализированная модель однослойной нанотрубки

Структура однослойных нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, 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. Чем в большей степени структура реального материала отличается от идеализированной структуры, тем большую активность следует от него ожидать, так как уже установлена неравномерность активности поверхности нанотрубок, с максимумами у ее вершин.

Структура многослойных нанотрубок. 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 приведены на рис. 1. Структура типа «русской матрешки» (russian dolls) (рис. 1а) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность этой структуры (рис. 1б) представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведенных структур (рис. 1в) напоминает свиток (scroll). Для всех структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок.

Несмотря на многочисленные усилия, предпринимаемые исследователями, до настоящего времени не было получено прямых экспериментальных данных, указывающих на преобладание той или иной структуры многослойных нанотрубок, синтезируемых в конкретных условиях. Это связано с недостаточно высокой разрешающей способностью существующей экспериментальной аппаратуры (в частности, электронных микроскопов, рентгеновских дифрактометров).

Следует иметь в виду, 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%-е 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-ваальсового взаимодействия атомов, количественно подтверждают этот эффект.

Другие отклонения от идеализированной структуры нанотрубок были обнаружены в [42–46]. С использованием электронной мик-

роскопии высокого разрешения показано, что значительная часть многослойных нанотрубок имеет в сечении форму многоугольника, так что участки плоской поверхности соседствуют с участками поверхности высокой кривизны, которые содержат края с высокой степенью sp^2 -гибридизованного углерода. Эти края ограничивают поверхности, составленные из гибридизованного углерода, и определяют многие свойства нанотрубок, в частности показано, что наличие дефектов приводит к искажению прямолинейной формы нанотрубки и придает ей форму гармошки с длиной волны, в 2–8 раз превышающей размер шестичленного кольца.

Трубки причудливым образом извиваются, скручиваются сами с собой и друг с другом, образуя витые спирали, веревки, петли и другие всевозможные структуры.

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 пяти- 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 [47], где на основании результатов наблюдения изогнутых нанотрубок делаются выводы о наличии в их структуре семичленных углеродных колец.

Электрические свойства однослойных нанотрубок в значительной степени определяются их хиральностью. Электропроводность углеродных нанотрубок является ключевым пара-

метром 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.

Обращает внимание некоторое существенное различие результатов исследований [48, 49], выполненных методами с разным количеством зондов. При этом в [49] наблюдались небольшое положительное магнитосопротивление и слабо возрастающая температурная зависимость сопротивления нанотрубок, а в [48] 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 свойства. Одно из примечательных свойств нанотрубок – ярко выраженная зависимость электропроводности от магнитного поля. При этом в большинстве экспериментов наблюдается рост проводимости в магнитном поле. Значительный интерес представляет характер изменения электрических и магнитных свойств нанотрубок при легировании материала атомами металла. Интерес к этому вопросу объясняется открытием высоко-

температурной (до 40 К) сверхпроводимости кристаллических фуллеренов, допированных атомами щелочных металлов, и надеждами на обнаружение аналогичных явлений в случае нанотрубок.

Важным параметром, характеризующим магнитные свойства материала, является его магнитная восприимчивость. Результаты, полученные в исследованиях [50], сравниваются на рис. 6 [36] с соответствующими данными для других форм углерода. Измерения проводились с помощью СКВИД-магнитометра. 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 ориентации 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.

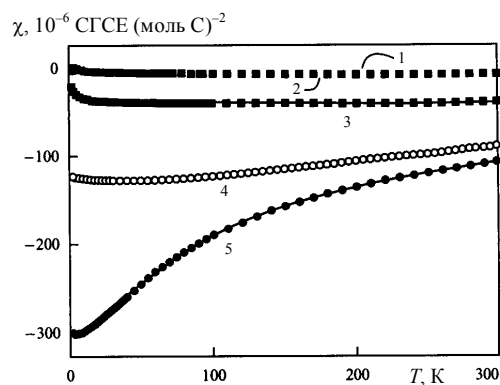


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости различных форм углерода (усреднено по ориен-

тациям): 1 – кристаллический фуллерен C_{60} ; 2 – алмаз; 3 – активированный уголь; 4 – высокоориентированный пиролитический графит; 5 – нанотрубки

Эмиссионные характеристики нанотрубок. 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 в области 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, представлены на рис. 7. С площади около 1 мм^2 при напряжении около 500 В получен ток эмиссии порядка $0,5 \text{ мА}$, что свидетельствует о возможности использования пленок из нанотрубок в электронике в качестве холодных эмиттеров.

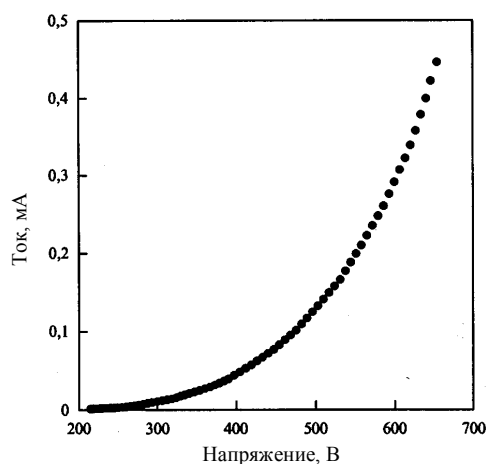


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика пленки автоэлектронной эмиссии нанотрубок, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки

Эмиссионные характеристики нанотрубок исследовались также в работах [52, 53]. Нанотрубки проявили себя как источник не только автоэлектронной эмиссии, но и интенсивной термоэлектронной эмиссии при относительно низких температурах. Максимально достижимое значение плотности тока термоэлектронной эмиссии сопоставимо с лучшими результатами, полученными для алмазоподобных пленок,

и составляет до $3 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Автоэлектронная эмиссия многослойных нанотрубок возможна при более высоких значениях напряженности поля, однако при этом достигаются примерно такие же значения плотности тока, как и в случае однослойных нанотрубок. 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 $15\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ (нормальные условия) и повышенных, но не более $80\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$. 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), так как 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 $T = -196 \text{ }^\circ\text{C}$, 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 $15\text{--}25 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$). Удельная поверхность частиц промышленно производимого и применяемого в строительстве портландцемента (кроме вяжущих специального назначения) составляет $S_{уд} \sim 1,5$

$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при определении методом адсорбции паров азота, что соответствует $0,3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для наиболее широко применяемого метода ее оценки по воздухопроницаемости при атмосферном давлении (приборы типа ПСХ).

НАПРАВЛЕНИЯ ПРИКЛАДНОГО ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Общетехнические направления. Уже результаты первых исследований углеродных наноматериалов 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, т. е. углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. В зависимости от хиральности однослойная нанотрубка может быть либо, как графит, полуметаллом, 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 дает возможность использовать их в качестве зонда в сканирующем микроскопе, предназначенном для исследования мельчай-

ших 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 применением 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, способные обеспечить положительный результат в кратчайшие сроки. Необходим поиск, базирующийся на приведенных в предыдущих разделах данной статьи результатах фундаментальных исследований свойств УНМ.

Интерес к использованию ультрадисперсных твердофазных материалов в строительном материаловедении в целом активно проявляется, что отражено в ряде публикаций последних лет различных авторов [57–63 и др.]. По существу публикуемые по проблеме статьи не отражают и не содержат данных исследований о применении в рассматриваемых в них технологиях (или их аспектах) собственно углеродных наноматериалов. В этих трудах в основном изучаются и отражаются закономерности становления структуры различных строительных материалов, включая цементные бетоны, на уровне наноразмеров. То есть рассматриваются физико-химические явления, естественно присущие исследуемым в этих работах процессам твердения неорганических вяжущих материалов. Особенностью являются применяемые при

этом вещества и приемы модификации структурообразования и свойств материалов, например путем электрофизической обработки воды [39, 56], 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, отметим необходимость изучения возможного влияния собственно вещества УНМ на процессы, обеспечивающие получение разнообразных строительных материалов, формирование их структуры и свойств.

Теоретические аспекты эффективности УНМ. С позиций эффективного воздействия УНМ на процессы структурообразования, твердения и 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 относятся к добавкам третьего класса (кристаллические затравки). Их эффективность известна (добавки-кренты) с 60-х гг. XX в. [65] и в наибольшей мере реализуется в современных условиях при использовании микрокремнезема [63, 66, 67]. 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 массы цемента.

В несколько ином аспекте проявляется эффективность волокнообразных трубчатых УНМ. Их особенностью является значительная длина (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 «наноармирования» структуры новообразований в виде спонтанно формирующейся системы гидроокислов 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 $\sim(8,0-15,0)$ 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 отражается в приведенных далее результатах экспериментов.

Можно предположить, что использование волокнообразных УНМ позволит решить проблему повышения ударной вязкости (хрупкости) и деформативности высокопрочных бетонов, увеличить прочность на растяжение (осевое или 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 конструкционно-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. Далее в материале статьи частично представлены некоторые результаты исследований по оценке эффективности применения УНМ в цементных бетонах и выводы об основных направлениях и перспективах их развития.

НАПРАВЛЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фазово-структурные изменения. Введение в цемент потенциально активного вещества УНМ может вызвать изменения как в развитии реакций его взаимодействия с водой, так и в образующихся при этом продуктах гидратации. С целью проверки данного предположения были выполнены комплексные исследования проб затвердевшего цементного камня методом термического разложения (дериватографического (детермического) анализа) и методом рентгенографического (рентгеноструктурного) анализа.

Данные дериватографического анализа. Исследования цементного камня, не содержащего (контрольный) и с УНМ в дозировке 0–0,1 %, осуществили с помощью лабораторного прибора – дериватографа (Q-1500Д) путем прокаливания проб в диапазоне температур 0–1000 °С.

Метод дериватографии был использован для оценки возможного влияния добавки УНМ на развитие реакций гидратации цемента. Полученные дериватограммы (рис. 8, 9) температурного разложения проб (приведены частично) цементного камня без и с наличием вещества УНМ (0,05 % от МЦ) свидетельствуют об их

подобии вплоть до температуры, примерно в 600 °С. За пределами этой температуры есть отличия в графиках «ДТА» и «ДТГ», свидетельствующие об изменении реакций разложения в этой температурной области в пробах цементного камня с УНМ. Можно предположить, что это явление связано с влиянием вещества УНМ на морфологию новообразований, так как температурная «зона» разложения основной части гидрокристаллов (выделения химически связанной ими воды) приходится примерно на ≥ 600 °С (рис. 8).

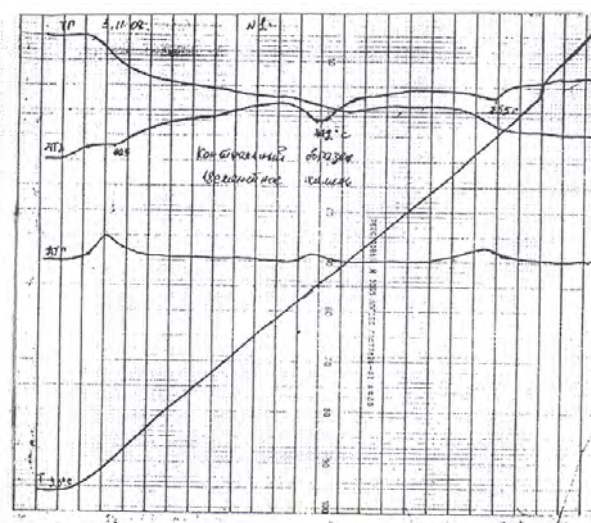


Рис. 8. Дериватограмма пробы «чистого» цементного камня (контрольная)

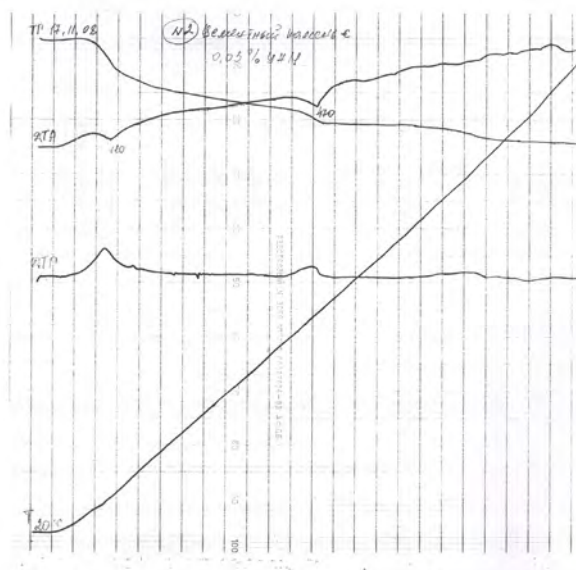


Рис. 9. Дериватограмма пробы цементного камня, содержащего 0,05 % УНМ от массы цемента

В определенной мере это явление может быть также связано с химико-физическим влиянием вещества УНМ на процесс образования гидрокристаллов клинкерных минералов, а именно: их образуется больше в сравнении с «чистым» цементным камнем. Однако этого объяснения недостаточно с учетом изменений графика «ДТА» в диапазоне температур >600 °С, так как именно при этой температуре разлагаются гидрокристаллы силикатов кальция и выделяется химически связанная ими вода, а это отражает изменения в химической природе разлагающегося вещества. Не исключено также, что рассматриваемые изменения дериватограмм связаны с разложением собственно вещества УНМ, так как температурное разложение разновидностей графита соответствует диапазону значений $t \sim 670\text{--}830$ °С (для сажи), $t \geq 900$ °С (для «чистого» графита) [36].

С учетом этого обстоятельства необходимы дальнейшие исследования, в частности в виде рентгенографического (рентгеноструктурного) анализа идентичных проб, результаты которого представлены в следующем разделе.

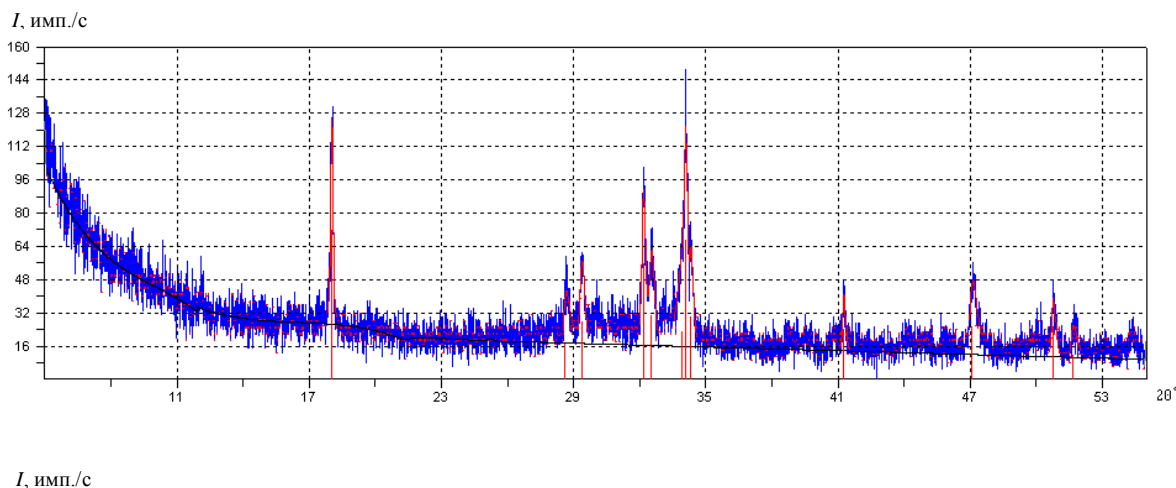
Данные рентгенографического анализа.

Рентгенографический анализ фазового состава цементного теста образцов был проведен

(рис. 10–12) на пробах с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 при $\text{Cu}\alpha$ -излучении, напряжении на трубке 30 кВ, токе 15 мА.

Соотношение интенсивностей дифракционных максимумов портландита, характеризующих содержание его в пробах, отображает диаграмма рис. 12.

Результаты рентгенографического анализа проб показывают, что введение УНМ в цемент сопровождается некоторыми изменениями в морфологии и количестве образующихся продуктов гидратации цемента, при этом максимум соответствует дозировке добавки $\sim 0,05$ % от массы цемента. Например, косвенной оценкой степени увеличения гидратации цемента может служить установленный рост количества гидроксида кальция с увеличением дозировки УНМ. Одновременно было выявлено и противоречие, заключающееся в том, что количество клинкерного алита (одного из наиболее активных и играющих важную роль в наборе прочности бетоном) в пробах с добавкой возросло в сравнении с контрольной.



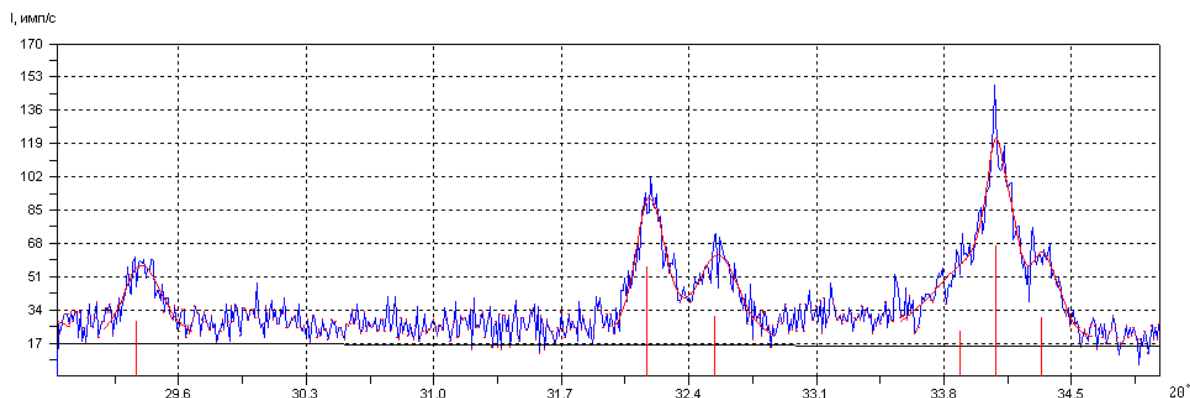


Рис. 10. Дифрактограммы образца без УНМ (контрольный)

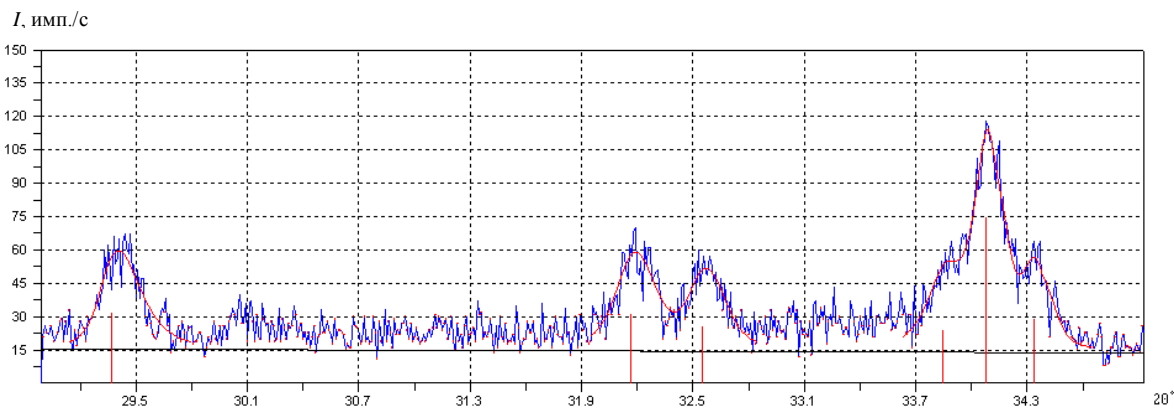
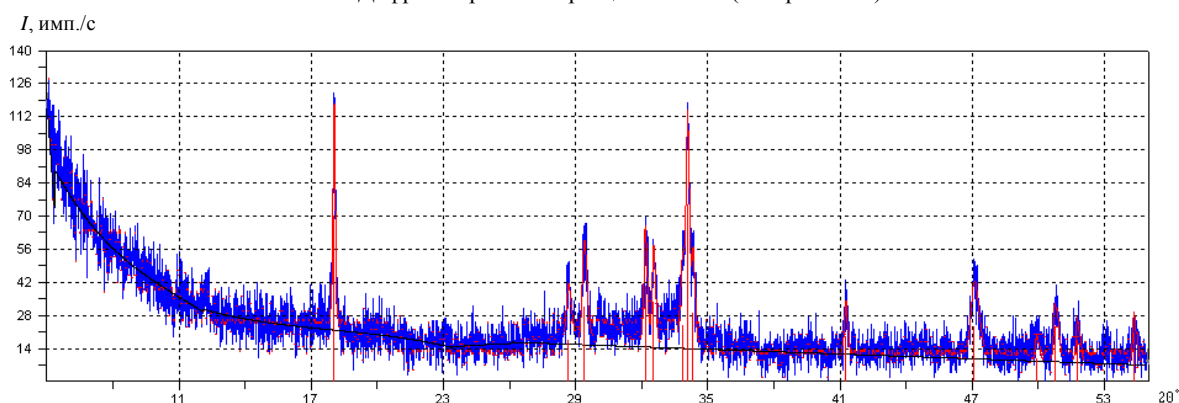


Рис. 11. Дифрактограммы образца с УНМ: дозировка – 0,05 % от МЦ

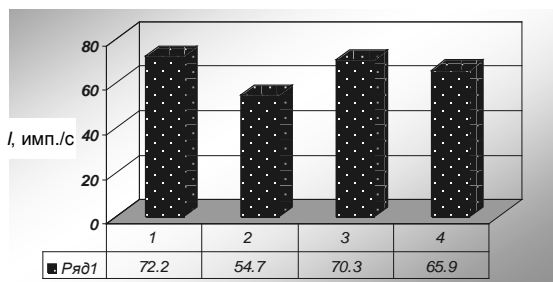


Рис. 12. Содержание портландита в зависимости от количества добавки УНМ: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,1 %

Оценка этой ситуации по совокупности данных дериватографического и рентгенографического методов исследований, накопленных к данному моменту, однозначно свидетельствует о наличии изменений в структурно-морфологическом строении кристаллогидратных новообразований цементного камня под влиянием введенного в цемент вещества УНМ. Для целенаправленной модификации в дальнейшем

физико-технических свойств цементного камня и бетона в целом необходимы углубленные исследования по данному направлению, тем более, что физическое отражение установленных изменений морфологии проявляется, как это будет показано далее, в росте прочности цементного камня.

Прочность цементного камня. На рис. 13 и 14 приведены (частично) фактические данные по оценке прочности на сжатие и тенденции ее изменений для образцов цементного камня в зависимости от времени твердения (рис. 13) и количества (дозировки) вещества УНМ в процентах от массы цемента (рис. 14). Образцы це-

ментного камня (размеры 20×20×20 мм) изготовлены из цементного теста «нормальной густоты» (стандартизированный показатель цемента; твердение до испытаний – в стандартных нормально-влажностных условиях: $t \sim 20 \pm 5$ °С; относительная влажность $\varphi \geq 90$ %).

Эксперименты с целью поиска разновидностей УНМ, характеризующихся наибольшей эффективностью, выраженной ростом прочности цементного камня и бетона, продолжаются. В частности, исследуется вариант их воздействия на высокопрочные бетоны ($f_c > 100$ МПа). Но уже на основании полученных данных можно обоснованно утверждать о наличии общей положительной тенденции влияния ряда веществ УНМ на рост прочности цементного камня в стандартном проектном возрасте (28 сут.) и более существенного влияния их на кинетику ее роста в начальный период, что позволяет одновременно рассчитывать на эффект снижения энергетических затрат при ускорении твердения бетона сборных и монолитных строительных конструкций с соответствующим сокращением времени оборота форм и опалубок и связанной с этим экономической эффективностью.

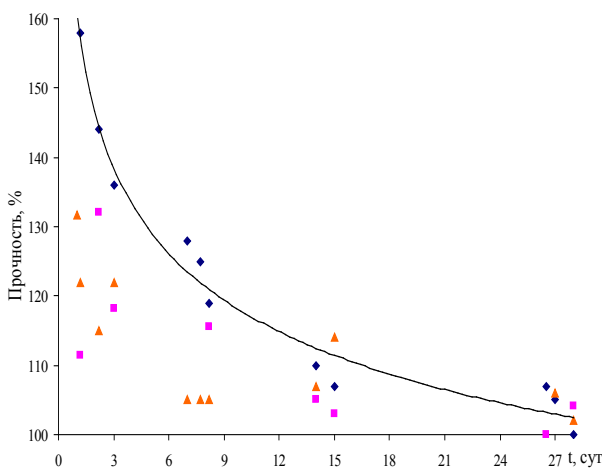


Рис. 13. Тенденция изменений прочности цементного камня с УНМ: нормально-влажностное твердение; дозировка – 0,05 % от МЦ

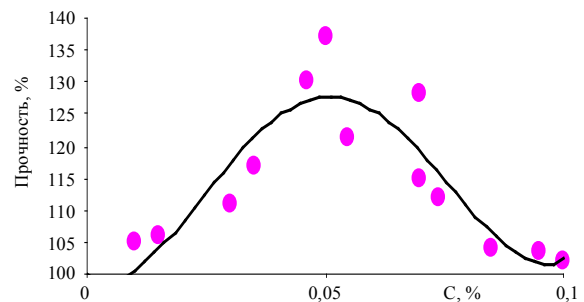


Рис. 14. Прочность цементного камня с УНМ в зависимости от величины дозировки

Весьма важным является достижение означенного эффекта при малых дозировках вещества УНМ, оптимальная величина которой (рис. 14) соответствует ~0,05 % от массы цемента, что коррелирует с данными рентгенографического анализа. Следует учесть, что содержание собственно вещества углеродного наноматериала составляет примерно 10–30 % от общей массы введенной в цемент добавки, т. е. 0,005–0,05 % от массы цемента. Это подтверждает основное положение нашей рабочей гипотезы о чрезвычайной значимости энергетической активности поверхности ультрадисперсных УНМ в реагирующей системе «цемент – вода».

Диспергация песка. В технологический процесс производства высококачественных поризованных бетонов входит диспергация (помол) песка. Учитывая выявленный эффект роста прочности цементного камня с введением в цемент УНМ, было логично исследовать возможное влияние их на процесс диспергации одного из компонентов кремнеземистого вяжущего для ячеистых силикатных бетонов. При этом предполагали обеспечить не только ускорение процесса диспергации при соответствующем снижении его энергоемкости, но и полу-

чить вариант эффективного введения в продукт помола (песок, цемент и др.) малых количеств УНМ с целью равномерного распределения их в порошкообразном материале.

В шаровой мельнице измельчали навеску сухого (природного) песка в количестве 5 кг, вводя 25 г нанодобавки (0,05 % от массы песка) перед помолем. Удельную поверхность продукта помола периодически определяли с помощью прибора ПСХ-4 по воздухопроницаемости навески (10 г) измельчаемого материала (прочие условия – одинаковы).

Из приведенных данных (рис. 15) очевиден стабильный рост удельной поверхности по сравнению с контрольными значениями на протяжении всего времени помола, при этом максимальные величины прироста отмечаются к 0,5 ч (7,4 %) и 1,5 ч (7,7 %) работы мельницы. Эти данные свидетельствуют о принципиальной возможности применения УНМ в качестве добавок для интенсификации (одновременно – снижения энергозатрат) помола различных материалов. Ускорение темпа диспергации песка в начальный период времени (0,5 ч) можно, например, использовать при помоле кремнеземного компонента при получении ячеистого бетона, так как именно этот отрезок времени примерно соответствует продолжительности помола песка в производственных условиях.

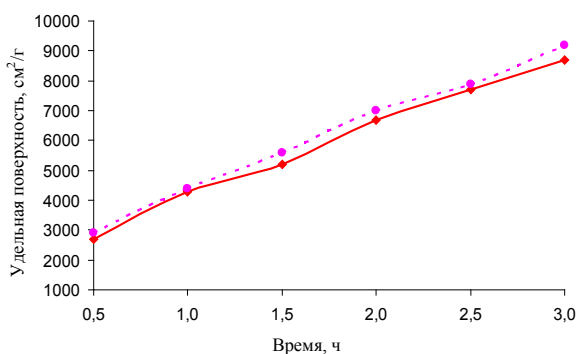


Рис. 15. Кинетика изменений удельной поверхности:
 —◆— песок; —◆— песок + УНМ2

Увеличение удельной поверхности измельчаемого твердофазного материала в более продолжительный промежуток времени (1,5 ч) будет способствовать интенсификации помола портландцементного клинкера с одновремен-

ным решением задачи по введению добавки УНМ в цемент.

Коррозионное состояние стальной арматуры. Основная задача данных исследований заключалась в выявлении возможного влияния вещества углеродной нанодобавки на сохранность стальной арматуры в бетоне при введении ее в цемент (бетон), а целью исследований являлось определение области применения бетона, модифицированного углеродной нанодобавкой, для железобетонных конструкций, включая преднапряженные.

Для достижения поставленной цели выполнили исследования возможного коррозионного воздействия добавки УНМ на арматуру в бетоне по методике СТБ 1168–99 [68] как для «направления 1» при разовом насыщении бетона водой с последующим «снятием» поляризационных кривых, так и при циклическом насыщении-высушивании (при насыщении в 5%-м растворе NaCl).

Физико-химическая сущность исследований заключается в том, что под влиянием положительного потенциала, приложенного к арматуре, побуждается движение отрицательно заряженных ионов (находящихся в жидкости, заполняющей поры насыщенного водой (раствором соли) бетона) к арматуре. Чем больше свободных (несвязанных) отрицательно заряженных ионов в жидкой фазе, тем сильнее ток, а в результате и его плотность, приходящаяся на единицу площади стального стержня, и тем значительнее опасность коррозии арматуры в бетоне.

На рис. 16–18 приведены (частично) экспериментальные данные исследований коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне, не содержащем нанодобавки (рис. 16) и с нанодобавкой в количестве 0,1 % от массы цемента в бетоне.

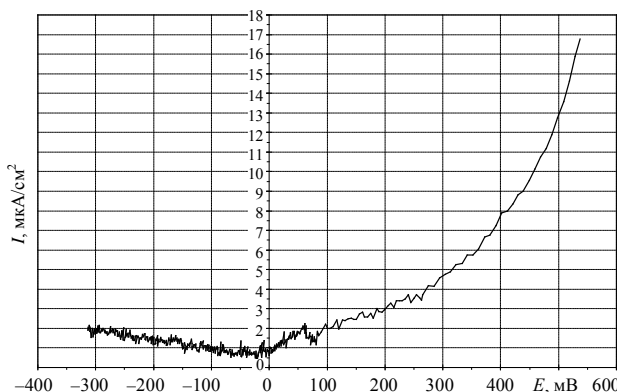


Рис. 16. Поляризационная кривая образца состава № 1 (водная среда)

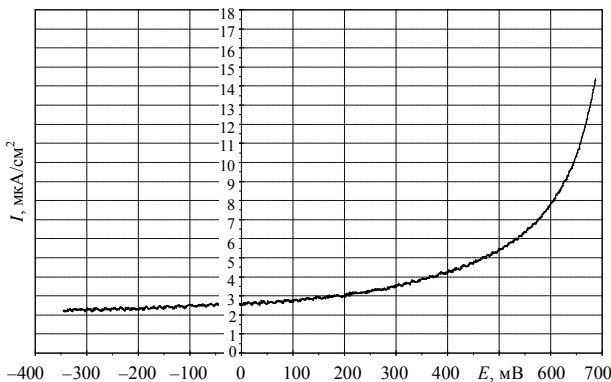


Рис. 17. Поляризационная кривая образца состава № 5 (водная среда)

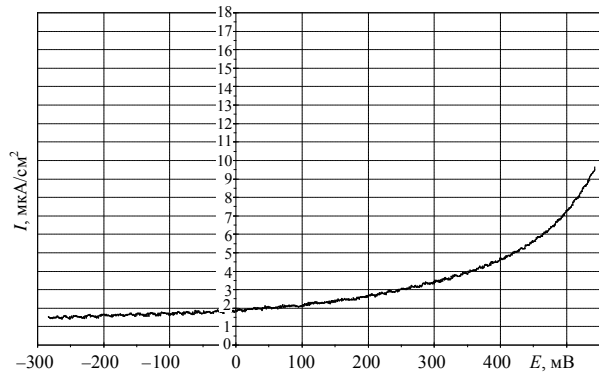


Рис. 18. Поляризационная кривая образца состава № 5 (р-р NaCl)

Оценка защитной способности бетона с нанодобавкой по отношению к стальной арматуре как при одноциклических электрохимических испытаниях, так и в динамике ее возможного изменения при внешней агрессивной среде (раствор NaCl) показывает, что бетон с нанодобавкой до 0,15 % от массы цемента обеспечивает сохранность стальной арматуры без признаков ее активизации (плотность тока – менее 5 мА при $E = 300$ мВ) и может применяться в железобетонных строительных конструкциях без ограничений, включая преднапряжение стальной арматуры, использование проволоки, а также сортамента арматуры на ее основе.

Стандартизированные свойства. В рамках выполнения комплекса исследований осуществлена проверка стандартизированных свойств цемента и бетонных смесей на вяжущем, модифицированном веществом УНМ. Установлено, что исследованные вещества УНМ, про-

изведенные в Институте тепло- и массообмена для обеспечения работ из разных исходных материалов и по различающимся технологиям, не оказывают негативного влияния на водопотребность (нормальную густоту), сроки схватывания и равномерность изменения объема цемента, а также на технологические характеристики бетонных смесей: сохраняемость удобоукладываемости (формуемости), водоотделение и расслоение, что в целом свидетельствует о допустимости их применения в цементных бетонах.

Установлен рост активности цемента, определенный по стандартизированной методике, что согласуется с приведенными в материале статьи данными о росте прочности цементного камня, модифицированного УНМ, и составляет основу для повышения прочностных характеристик цементных бетонов.

Направления и условия развития исследований. Результаты начальной фазы поисковых исследований, целью которых являлись проверка возможности и оценка вероятной эффективности применения полученных в Институте тепло- и массообмена отечественных углеродных наноматериалов 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.

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.

Следует отметить, что, несмотря на чрезвычайную публикационную активность по проблеме применения УНМ в мире, включая и страны СНГ, конкретные данные об исследованиях, некоторые результаты которых приведены в настоящей статье, по существу отсутствуют. Это свидетельствует, с одной стороны, об их значимости, а с другой – о понимании в мире перспективности таких разработок, несмотря на сложность их осуществления и труднодостижимость сиюминутного результата. Только кропотливым исследовательским трудом возможно реализовать те выгоды и преимущества, которые могут предоставить технологии наноуровня, включая и решения задач строительного материаловедения.

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

- производство веществ углеродных наноматериалов 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 волокнуобразных 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-механическими и эксплуатационными свойствами;

- развитие научных основ разработки технологий, способов и приемов получения и применения ультрадисперсных наноматериалов при производстве бетонов и иных разрабатываемых строительных материалов.

Для успешной реализации исследований по означенным направлениям кроме научно-исследовательского и производственного потенциала Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси и Белорусского национального технического университета, задействованных в их выполнении, разворачивается трехстороннее сотрудничество по проблеме, включая Венский технический университет (Австрия). В настоящее время реализуется предложение ректора БНТУ Б. М. Хрусталева о создании на базе БНТУ Международной комплексной научно-исследовательской лаборатории «ИНТЕРНАНОТЕХ», учредителями которой являются названные организации. Предполагается, что практически этот вопрос будет решен в процессе планируемого в мае текущего года визита в БНТУ ректора ВТУ П. Скалицки. Создание такой лаборатории позволит координировать усилия ученых, занятых решением проблем нанотехнологий, а также открывает возможность использования в исследовательских целях испытательного оборудования, которым располагает Венский технический университет.

Планируя развитие дальнейших исследований и оценивая полученные промежуточные результаты, возможно и целесообразно зафиксировать достигнутое и наметить следующие задачи.

ВЫВОДЫ

За 2006–2008 гг. развернуты комплексные поисковые исследования по оценке возможности и эффективности применения в цементном бетоне углеродных наноматериалов, полученных в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. Их важнейший результат заключается в выявлении общей тенденции благоприятного воздействия минимальных дозировок вещества УНМ

(0,005–0,05 % от массы цемента) на физико-технические свойства цементного камня и бетона, проявляющиеся в росте их прочности и плотности. А именно эти свойства являются базовыми для обеспечения несущей способности, эксплуатационной надежности и долговечности строительных (бетонных и железобетонных) конструкций.

Основные технико-экономические показатели выполненных исследований заключаются в следующем.

Выявлено, что углеродные нанодобавки не оказывают отрицательного влияния на нормируемые физико-технические свойства цемента (активность, равномерность изменения объема, сроки схватывания, нормальную густоту) и могут до 20–30 % повысить активность цемента, что является основой роста прочности бетона.

За период исследований в Институте тепло- и массообмена апробированы разнообразные варианты получения УНМ, а в БНТУ осуществлены их сравнительные испытания с позиций повышения эффективности (увеличения выхода и снижения себестоимости) производства УНМ и применения их в цементных бетонах. На этом основании определены направления совершенствования технологий получения УНМ и сформулированы важнейшие требования к ним с позиций целенаправленного управления кинетикой структурообразования цементного камня с задачей повышения прочностных свойств бетона и придания ему специальных свойств.

Начаты фундаментальные исследования морфологии продуктов гидратации клинкерных минералов цемента и закономерностей формирования кристаллогидратной структуры новообразований во взаимосвязи с воздействием на эти процессы энергетически активного ультрадисперсного вещества УНМ, а также ультратонких волокнистых УНМ, способных и в первом, и во втором вариантах проявить эффекты, благоприятно влияющие на формирование структур наноуровня в твердеющем цементном камне, так как собственные размеры кристаллогидратов, образующихся на основе силикатов, алюминатов и ферритов кальция, характеризуются размерами $\sim(8-15)$ нм. Полученные методами детермического и рентгенографического анализа данные свидетельствуют

о наличии изменений в гидратных образованиях под влиянием вещества УНМ, что требует углубления исследований по данному направлению.

Выявление закономерности роста активности цемента и цементного камня традиционного уровня прочности (в экспериментах до 70–80 МПа) с рядом веществ УНМ ставит на повестку дня осуществление соответствующих исследований для высокопрочного цементного камня и бетона (прочностью на сжатие более 100 МПа). Особую значимость в этой связи может иметь аспект применения волокнистых УНМ, так как неразрешенной проблемой для современных высокопрочных бетонов является их хрупкость (низкая деформативность) и предрасположенность к практически мгновенному разрушению при предельных нагрузках. По существу дальнейшее повышение прочности конструкционных бетонов на сжатие не целесообразно, так как не реализуется из-за отстающего при этом роста его прочности на растяжение и соответственно способности воспринимать поперечные деформации от нагрузок при сжатии. Решение этой проблемы за счет применения волокнистых УНМ явилось бы существенным вкладом нанотехнологий в совершенствование перспективных строительных материалов.

Реализация армирующего эффекта волокнистыми УНМ на уровне наноструктур может обеспечить решение еще одной сложнейшей задачи: повышения теплозащитной функции поризованных (ячеистых) строительных материалов путем максимального снижения их средней плотности при обеспечении требуемого уровня прочности.

Необходимо отметить, что круг возможных направлений использования УНМ и требующих решения задач постоянно расширяется. Планируемые исследования будут сосредоточены на наиболее важных из них, в том числе на тех, которые в ближайшей перспективе могут быть реализованы в строительном производстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kroto, H.W.** [et al.] // Nature. – 1985. – Vol. 318. – P. 162.
2. **Kraetschmer, W.** [et al.] // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354.

3. **Iijima, S.** // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56.
4. **Ebbesen, T. W., 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. – 1993. – Vol. 363. – P. 603.
9. **Dresselhaus, M. S.** // Nature. – 1992. – Vol. 358. – P. 195.
10. **Pederson, M. R., Broughton, J. Q.** // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 69. – P. 2689.
11. **Jose-Yacamán, M.** // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol. 62. – P. 657.
12. **Tsang, S. C., Harris, P. J. F., Green, M. L. H.** // Nature. – 1993. – Vol. 362. – P. 520.
13. **Tanaka, K.** // Chemical Physics Letters. – 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. – 1993. – Vol. 366. – P. 637.
16. **Yudasaka, Masako, Kikuchi, Rie, Matsui, Takeo, Ohki, Yoshimasa, Yoshimura, Susumu, Ota, Etsuro** // Applied Physics Letters. – 1995. – Vol. 67. – P. 17.
17. **Nikolaev, P., Bronikowski, M., Bradley, J., Kelley R., Rohmund, F., Colbert, D., Smith, K., Smalley, R.** // Chemical Physics Letters. – 1999. – Vol. 313. – P. 1, 2.
18. **Scott, C., Arepalli, S., Nikolaev, P., Smalley, R.** // 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, 27–29 May, 2002.
20. **Ajayan, P. M., Iijima, S.** // Nature. – 1993. – Vol. 361. – P. 333.
21. **Ebbesen, T. W.** // Nature. – 1994. – Vol. 367. – P. 519.
22. **Tsang, S. C., Harris, P. J. F., Green, M. L. H.** // Nature. – 1993. – Vol. 362. – P. 520.
23. **Tsang, S. C.** // Nature. – 1994. – Vol. 372. – P. 159.
24. **Seraphin, Setal** // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol. 63. – P. 2073.
25. **Jose-Yacamán, M.** // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol. 62. – P. 657.
26. **Chang, X. Betal** // Europhysics Letters. – 1994. – Vol. 27 (2). – P. 141.
27. **Howard, J. B., Chowdhury, K. D., Vander Sande J. B.** // Nature. – 1994. – Vol. 370. – P. 603.
28. **Ivanov, V.** // Chemical Physics Letters. – 1994. – Vol. 223. – P. 329.
29. **Guo, Tetal** // Chemical Physics Letters. – 1995. – Vol. 243. – P. 49.
30. **Hsu, W. K.** // Nature. – 1995. – Vol. 77. – P. 687.
31. **Hsu, W. K.** // Chemical Physics Letters. – 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.** // Applied Physics Letters. – 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. **Жданок, С. А., Крауклис, А. В., Самцов, П. П., Волжанкин, В. М.** Установка для получения углеродных наноматериалов: пат. № 2839.
38. **Жданок, С. А.** [и др.]. Плазмохимический реактор конверсии углеводородов в электрическом разряде: пат. № 3125.
39. **Thess, A.** // Science. – 1996. – Vol. 273. – P. 483.
40. **Cowley, J.M.** // Chemical Physics Letters. – 1997. – Vol. 265. – P. 379.
41. **Ruoff, R.S.** // Nature. – 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.** // Chemical Physics Letters. – 1995. – Vol. 233. – P. 47.
46. **Huira, H.** // Nature. – 1994. – Vol. 367. – P. 148.
47. **Weldon, D. N., Blau, W. J., Zandbergen, H. W.** // Chemical Physics Letters. – 1995. – Vol. 241. – P. 365.
48. **Langer, L.** // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76. – P. 479.
49. **Ebbesen, T.W.** // Nature. – 1996. – Vol. 382. – P. 54.
50. **Ramirez, A. P.** // Science. – 1994. – Vol. 265. – P. 84.
51. **De Heer, W. A.** // Fullerenes and Fullerene Nanostructures. – Singapore: World Scientific, 1996. – P. 215.
52. **Chernozatonskii, L. A.** // Chemical Physics Letters. – 1995. – Vol. 233. – P. 63.
53. **Гуляев, Ю. В.** [и др.] // Микроэлектроника. – 1997. – Т. 26. – С. 84.
54. **Tsang, S. C.** // Fullerenes and Fullerene Nanostructures. – Singapore: World Scientific, 1996. – P. 250.
55. СТБ ЕН 197-1–2000 Цемент. И.1. Госстандарт РБ, 2001.
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 // Деформация и разрушение материалов: Первая междунар. конф.: тез. докл. / Москва, 13–16 нояб., 2006 г. – 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 // Строительные материалы. – 2006. – № 8 [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 // Строительные материалы. – 2006. – № 8 [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 приложений / Е. М. Чер-

нышов, Д. Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 5. – С. 30–32.

64. **Рапинов, В. Б.** Добавки в бетон / В. Б. Рапинов, Т. И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

65. **Вавржин, Ф.** Химические добавки в строительстве / Ф. Вавржин, Р. Крмча. – М.: Стройиздат, 1964. – 288 с.

66. **Ма, J.** Ultra High Performance Self Compacting Concrete / J. Ma, J. Dietz // LACER. – 2002. – № 7.

67. **Уникальные бетоны и технологии в практике современного строительства России / С. С. Каприелов [и др.] // Проблемы соврем. бет. и ж/бетона: сб. тр. – Минск: Стринко, 2007. – С. 105–120.**

68. **Метод** контроля коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне и защитных свойств бетона: СТБ 1168–99. Бетоны.

Поступила 03.03.2009