

поверхность гранул, а подбирая частоту пульсации давления воздуха в соответствии со скоростью движения гранулируемой массы в фильере, сырцовые гранулы – практически шаровидной формы. Кроме того, получаемые сырцовые гранулы имеют повышенную плотность, однородность, а, следовательно, и качество выпускаемого керамзита. Проведенные лабораторные испытания полностью подтвердили высокое качество получаемых сырцовых гранул.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 1502318 (СССР). Гранулирующий шнековый пресс / Г. Т. Широкий и др. // Бюл. изобр. – 1989. – №31.
2. Классен П. В., Гришаев И. Г. Основы техники гранулирования. М., 1982. – 272 с
3. Патрикеева Н. И. Состояние техники гранулирования в зарубежной химической промышленности / Химическая промышленность за рубежом, 1973. №7. С. 48-61
4. Севастьянов М. В. Технологические способы и агрегаты для экструдирования материалов / Материалы межвузовского сборника статей. Белгород: Изд. БГТУ им. В. Г. Шухова, 2003. – С. 219-224.
5. Широкий Г. Т. Новые подходы в гранулировании пастообразных материалов, ж-л «Архитектура и строительство» - 1995, № 1.

УДК 691.17

НАНОТЕХНОЛОГИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ БЕТОНОВ

ЮХНЕВСКИЙ П. И.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Нынешнее время можно назвать «эпохой нанотехнологий». Последние широко применяются в различных областях науки и техники, в том числе при производстве бетонов с заданными свойствами. Нанотехнология – это совокупность методов производства материалов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами. С помощью нанотехнологий получают частицы вещества и создают устройства, размер которых составляет 1–100 нм.

По рекомендации IUPAC (международного союза чистой и прикладной химии) за «нанокритерий» принимают величину 100 нм. Нанотехнологии базируются на новых, ранее не известных свойствах и функциональных возможностях материальных систем, определяемых особенностями процессов переноса и перераспределения зарядов, энергии и массы при наноструктурировании. Как отмечается в работе [1], в отличие от обычных технологий, нанотехнология характеризуется повышенной «научемкостью» и затратностью, в ней мала вероятность решения задач методом «проб и ошибок», который традиционно используется в прикладных разработках. Поэтому путь от лаборатории к наноиндустрии несомненно более сложен, чем при промышленном создании обычных продуктов.

Существуют два подхода в реализации нанотехнологий: 1) подход «сверху вниз», когда макроструктура уменьшается до наноразмера с сохранением ее начальных свойств; 2) подход «снизу вверх», когда материал строится из атомов или молекулярных комплексов путем процесса сборки и самосборки [2].

Бетон – это композиционный многофазный материал, состоящий из заполнителей и различных добавок, скрепленных затвердевшим вяжущим, которое в свою очередь является наноматериалом. Из-за сложности реакций в цементных материалах разработка теории твердения в значительной степени базируется на макроуровне и эмпирическом подходе. На наноуровне (подход «снизу вверх») бетон может быть разработан путем внедрения наноразмерных блоков или добавок, прививки молекул для добавления новых свойств и управления структурой материала. При этом свойства и процессы на наноуровне определяют взаимодействия между частицами и фазами на микроуровне, а также определяют его технические характеристики на стадии эксплуатации (макроуровень). В свою очередь, подход «сверху вниз» основан на определении характеристик нано- и микроструктуры материала на основе цемента с применением передовой техники и моделирования на молекулярном уровне. Это позволяет понять влияние данной структуры на свойства материала на макроуровне.

Достижения в области определения характеристик наноразмерной структуры материалов на основе цемента и компьютерное моделирование обеспечили ученых и практиков новыми перспективными инструментами для лучшего понимания и изучения структуры

бетона, направленного изменения его технических характеристик. Развитие приборной базы сделало возможным изучение строения бетона на наноуровне и измерение его физических, химических и механических свойств для отдельных нанофаз. Одним из важных инструментов исследования структуры поверхности гидратированных фаз цемента, изменений в их морфологии является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Наблюдения с помощью АСМ за ростом С-S-H в процессе гидратации зерен алита показали, что гель С-S-H представляет собой агломерацию скоплений частиц размерами $60 \times 30 \times 5 \text{ нм}^2$, а силы, действующие между поверхностями С-S-H, являются электростатическими [3, 4].

Наноиндентирование сделало возможным измерение локальных механических свойств компонентов гидратированного цемента в нанодиапазоне и позволило по-новому взглянуть на проблему существования граничной переходной зоны вокруг частиц заполнителей [5]. Использование метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) сыграло важную роль в разработке модели структуры С-S-H [6]. Анализ резонансных ядерных реакций позволил по-новому понять механизмы, контролирующие схватывание и твердение бетонной смеси, а также влияние температуры, замедлителей, ускорителей твердения и суперпластификаторов на кинетику гидратации портландцемента.

Истоки компьютерного материаловедения заложены также на уровне нанотехнологии. Моделирование на атомарном уровне дает возможность манипулировать отдельными атомами и молекулами, а методы минимизации энергии (молекулярная динамика) предоставляют новые возможности науке о цементах и проливают свет на наноразмерные процессы, необходимые для понимания свойств материалов на макроуровне и поиска путей улучшения характеристик цемента. Методы молекулярной динамики предоставляют данные, которые нельзя получить экспериментально, данные о структуре С-S-H, водородной связи и характере связанной воды.

В работе [9] методом компьютерного моделирования установлена взаимосвязь между химическим составом и свойствами (плотностью) геля С-S-H. В молекулярной модели изменялось отношение С/S (удалением групп SiO₂) и количество адсорбированной воды. При этом замерялись межслоевые расстояния и рассчитывалась плотность структуры. Молекулярная структура модели приведена на рис. 1.

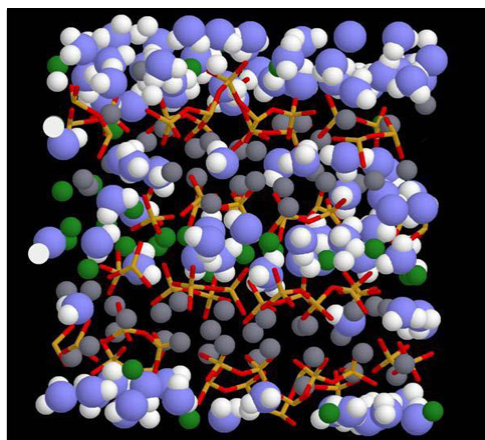


Рис.1. Компьютерная модель геля C-S-H [9]

Голубым и белым цветом показаны атомы кислорода и водорода в молекуле воды, зелёным и серым – ионы кальция (внутрислойные и межслойные), жёлтыми и красными палочками – атомы кремния и кислорода в тетраэдрах (иллюстрация PNAS)

В большинстве моделей вода находится в трех составляющих геля: в виде монослоя адсорбированная на поверхности, в межслоевом пространстве и в порах геля. При этом удаление воды из межслоевого пространства приводит по терминологии авторов [8] глобулы к краху, а при удалении поровой воды - пластинки C-S-H претерпевают изменения формы и ориентации по отношению к ближайшим соседям.

В Республике Беларусь с участием автора проведены работы по компьютерному моделированию структуры химических добавок пластификаторов бетонных смесей и их взаимодействия с гидратирующимся алитом. Установлено, что заряженными функциональными группами добавки хемосорбируются на поверхности минералов цемента. Так как энергия связи активных групп добавок с поверхностью трехкальцевого силиката существенно выше энергии связи молекул воды, последние вытесняются с поверхности цементного минерала, что способствует пластификации системы. Кроме того, в процессе гидратации алита и образования геля C-S-H добавки пластификаторы закрепляются и в межслое геля, выталкивают оттуда воду, что влияет на деформационные свойства бетона (рис. 2).

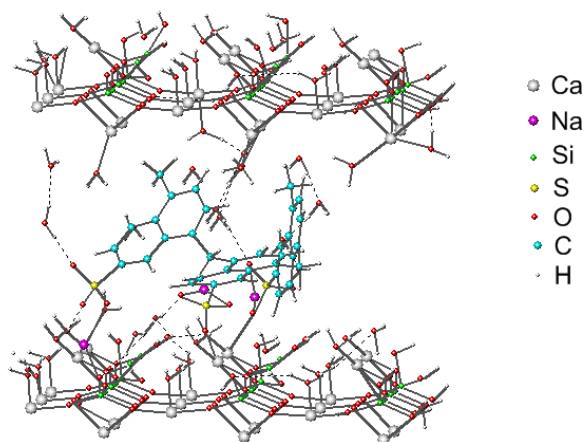


Рис. 2. Модель фрагмента 1.4 тоберморита со связанной водой и добавкой С-3 [10]

В последние два десятилетия произошел качественный скачок в технологии и свойствах бетонов, появились новые виды бетонов – высококачественные, высокотехнологичные, высокопрочные, малоусадочные, высокофункциональные. Наступил момент, когда на повестку дня вышли и новые классы добавок к бетонам, затрагивающих более глубокие механизмы структурообразования. Это так называемые нанодобавки, наноарматура или наномодификаторы, применение которых должно быть научно обоснованным и реализует подход «снизу-вверх» по части применения нанотехнологий. К настоящему времени исследованы в бетонах добавки наночастиц кварца, оксида титана, оксидов железа и алюминия, добавки метаксаолина и углеродных наноматериалов (УНМ) [11–14]. Добавка микрокремнезема (геля SiO_2) выполняет функцию не только микронаполнителя, но и участвует в пуццолановой реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, повышая прочность при сжатии (на 10%) и изгибе (на 25 %) [11, 12]. В работе [12] показано, что добавки нанодисперсного кремнезема в виде порошка и золя повышают плотность, морозостойкость и прочностные показатели цемента и бетона для дорожного строительства. Бетон с нанодобавкой оксида титана работает как инициатор фотокаталитической деструкции некоторых загрязняющих веществ, т. е. способен к самоочищению.

В цементных фазах наночастицы могут действовать как ядра, способствуя дальнейшей гидратации цемента благодаря своей высокой реакционной способности, а также как наноарматура и микронаполнитель. Проблемным вопросом применения наноразмерных частиц в технологии бетона является способ их введения в смесь. В 1 кг наночастиц кремнезема размером 5–20 нм число частиц достигает астрономических величин – 10^{19} . Расчеты показывают, что уже при дозировке наноразмерных частиц кремнезема 0,1% от массы цемента в системе появляется порядка 100 000 м² дополнительной активной площади раздела фаз и 2 МДж избыточной поверхностной энергии; при дозировке 2% в системе реализуется до $2 \cdot 10^6$ м² дополнительной площади раздела фаз, что на порядок превосходит площадь поверхности частиц всех остальных компонентов бетонной смеси, включая цемент. Равномерное распределение по объему бетона наночастиц, особенно в порошковом виде, является чрезвычайно сложной задачей.

В общем случае структурообразующее участие и модифицирующее влияние наноразмерных модификаторов может быть результатом следующих взаимосвязанных механизмов:

1) механизма, обеспечивающего повышение плотности упаковки системы из дисперсных частиц, уменьшение общей ее пористости, изменение структуры пористости материала;

2) проявления эффекта «наноармирования» структуры кристаллогидратных новообразований однослойными и микроармирования структуры цементного камня многослойными трубчатыми элементами УНМ;

3) механизма, связанного с каталитической ролью наноразмерных частиц как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергии активации на образование кристаллогидратов в реагирующей системе «цемент-вода»;

4) механизма, связанного с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений.

В последнее время в технологии бетона возрос интерес к углеродным нанотрубкам (УНТ). Они представляют собой каркасные протяженные структуры, состоящие из свернутых в виде цилиндра лент с упаковкой атомов по типу графита. Главная особенность этих молекул – это их форма. Они выглядят как замкнутые, пустые

внутри, оболочки. Углеродные нанотрубки/нановолокно (УНТ/УНВ) являются потенциальными объектами в использовании их в качестве наноармирования цементных материалов. УНТ/УНВ обладают чрезвычайной прочностью с модулями упругости порядка ТПа и прочностью на растяжение порядка ГПа, а также уникальными электронными и химическими свойствами [14]. Однослойные УНТ (ОСУНТ) и многослойные УНТ (МСНТ) и УНВ – это графитовые материалы со сложной структурой и огромными площадями удельной поверхности. Таким образом, УНТ/УНВ являются одним из наиболее перспективных наноматериалов, улучшающих механические свойства цементных материалов и их сопротивление распространению трещин, т. к. обеспечивают защиту от электромагнитного поля и сенсорные свойства.

Работы по исследованию отечественных добавок углеродных наноматериалов проводились и в Беларуси. Установлено, что добавка УНМ-1, содержащая структурированный наноуглерод в виде ультрадисперсных частиц, однослойных и многослойных нанотрубок в количестве 0,05 % от массы цемента ускоряет темп роста прочности тяжелого бетона и повышает конечную прочность бетона на 10–15 %, прочность на растяжение на 20–25 %. Существуют различные способы введения малых количеств УНТ/УНВ: в виде водной дисперсии, совместным помолом с цементом, смешиванием с песком или с базальтовой фиброй, в составе комплексной химической добавки на основе суперпластификатора.

Для производства железобетона известно применение наномодифицированной стальной арматуры MMFX2, изготавливаемой корпорацией MMFX Steel Corp. USA. Ламинированная структура делает эту сталь по коррозионной стойкости близкой к нержавеющей, но со значительно более низкой стоимостью и более высокими механическими свойствами, в том числе по прочности, вязкости и усталостной прочности. Арматура MMFX2 сертифицирована в США и находит широкое применение на объектах дорожно-транспортного и гидротехнического строительства.

Заключение. Понятно, что влияние нанотехнологий на цементные материалы в настоящее время сосредоточено главным образом на уровне исследований. В будущем эти достижения из области науки должны быть внедрены в практику. Нанотехнологии в материаловедении бетонов позволяют целенаправленно создавать

материалы и изделия с заданными физико-техническими свойствами, обеспечивают уход от эмпирических путей к теоретическим подходам решения материаловедческих задач. Появляется возможность на атомарном и молекулярном уровнях конструировать материалы, оценивать взаимодействия компонентов, изучать свойства новообразований на микроуровне, т. е. нанотехнологии обеспечивают научные основы решения материаловедческих проблем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелихов, И. В. Тенденции развития нанохимии / И. В. Мелихов // Рос. хим. журнал. - 2002. - Т. 46, № 5. - с. 7-14
2. Гусев Б.В. Проблемы создания наноматериалов и развития нанотехнологий в строительстве // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2009, Том 1, № 2. С. 5–9. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal//Nanobuild_2_2009_RUS.pdf. (дата обращения: 28.02.2018)
3. C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat. Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale. *Ultramicroscopy* 2004; 100(3–4): 331–8.
4. C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat. Nanoscale experimental investigation of particle interactions at the origin of the cohesion of cement. *Langmuir* 2005; 21:7263–70.
5. P. Mondal, S.P. Shah, L.D. Marks. Nanomechanical properties of interfacial transition zone in concrete. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague, Czech Republic; 2009, p. 315–20