

## Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении<sup>1</sup>

В настоящее время нанотехнология в строительном материаловедении реализуется посредством управления структурообразованием материала введением первичных наноразмерных компонентов — первичных наноматериалов [1–5]. Эффективность этого способа зависит от природы материала, функционального назначения и содержания модифицируемой фазы. Проблемы указанного направления нанотехнологии изложены в работах [6–8]<sup>2</sup>. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что по критерию  $F/C$  (здесь  $F$  — величина эффекта, возникающего при модификации;  $C$  — концентрация первичных наноматериалов) модифицирование наночастицами материалов, однородных на микроуровне (полимерные и металлические материалы), существенно результативнее по сравнению с модифицированием микрогетерогенных композитных материалов (композиты на минеральных вяжущих веществах, гибридные вяжущие структуры и т. д.). Причем такое различие в меньшем абсолютном значении сохраняется для композитных структур макромасштабного уровня и зависит от концентрации модифицированной фазы. Рядом исследователей высказываются обоснованные сомнения относительно эффективности модифицирования первичными наноматериалами микрогетерогенных материалов — цементных композитов [9–12].

### Инструментарий для оценки степени совершенства

Управление структурообразованием материала на выбранном масштабном уровне<sup>3</sup> осуществляется посредством варьирования рецептурными и технологическими факторами. При этом очевидно, что *потенциал вещества материала*  $I_m$ , который, в частности, может быть оценен величиной теоретической прочности, имеет весьма высокую величину. Степень реализации потенциала  $I_m$  можно оценить:

$$\frac{\Delta I_m}{I_{m,0}} = \frac{I_{m,0} - I_{m,j}}{I_{m,0}} = 1 - \Phi_{m,j}; \quad (1)$$

$$\Phi_{m,j} = \frac{R_j}{R_T}, \quad \Phi_{m,j} \leq 1$$

где  $R_j$  — прочность материала по  $j$ -ой технологии;  $R_T$  — теоретическая прочность (величина  $\Phi_{m,j}$  далее будет использоваться в качестве показателя степени реализации потенциала вещества).

Закономерно, что высокие показатели качества материала определяются в основном достижениями технологии переработки вещества. Безусловно, некоторое повышение эффективности физических и/или химических воздействий достигается посредством изменения рецептуры материала. Например, существенное улучшение технологии строительных материалов достигнуто за счет применения различных поверхностно-активных веществ. Таким образом, достижение значе-

ния  $R$  (прочность в данном случае рассматривается как свойство интегрально характеризующее качество сформированной структуры) есть совокупность физических и/или химических воздействий, осуществляющихся в процессе технологической переработки вещества. *Потенциал технологии*  $I_t$  также оценивается величиной, характеризующей степень достижения максимальной прочности при данной технологии:

$$\frac{\Delta I_t}{I_{t,0}} = \frac{I_{t,0} - I_{t,j}}{I_{t,0}} = 1 - \Phi_{t,j}; \quad (2)$$

$$\Phi_{t,j} = \frac{R_j}{R_{max,j}}, \quad \Phi_{t,j} \leq 1,$$

где  $R_{max,j}$  — максимальная прочность материала, достигнутая по  $j$ -й технологии изготовления.

Степень совершенства организации вещества по существующей технологии равна:

$$\Phi_{m,j} = \sqrt{\Phi_{m,j} \Phi_{t,j}}, \quad \Phi_{m,j} > 0. \quad (3)$$

Предлагаемое выражение фактически является математической записью рецептурно-технологического дуализма, указывающего на *необходимость симбатного изменения рецептуры и технологии* изготовления материала для повышения его качества. Также он указывает, что после достижения предела в реализации технологического потенциала (при  $R_j = R_{max,j}$ ) повышение качества материала достигается только при повышении использования потенциала вещества  $I_m$ . Указанное следует из рассуждений. При замене  $R_j = \Phi_{t,j} R_{max,j}$  получим:

$$\Phi_{m,j} = \Phi_{t,j} \frac{R_{max,j}}{R_T}$$

(при использовании указанной замены следует еще одно выражение, характеризующее рецептурно-технологический дуализм, а именно:  $\Phi_{m,j} / \Phi_{t,j} = R_{max,j} / R_T$ ). Откуда использование потенциала вещества для  $j$ -ой технологии равно:

$$\Phi_{m,j} = \lim_{\Phi_{t,j} \rightarrow 1} \Phi_{m,j} = \frac{R_{max,j}}{R_T}$$

При интенсификации использования потенциала вещества  $I_m$ , то есть  $\Phi_{m,j+1} = k \Phi_{m,j}$  ( $k > 1$ ), величина максимальной прочности должна быть увеличена:  $R_{max,j+1} = k R_{max,j}$  (при  $R_T = \text{const}$ ), а следовательно, и потенциал технологии:  $R_{j+1} = k R_j$ . При этом численно  $\Phi_{t,j+1} = \Phi_{t,j}$ , а  $\Phi_{m,j+1} / \Phi_{m,j} = \sqrt{k}$ . Эти изменения в факторном пространстве будут представлены ломаной траекторией кривой  $A \rightarrow B$  (рис. 1, а); при  $k \rightarrow 0$  — рис. 1, б.

Развитие технологии бетона отражены в его эволюции, детально изложенной в [13] и наглядно представленной на рис. 2. В табл. 1 приведены результаты расчета потенциалов  $\Phi_m$ ,  $\Phi_t$  и  $\Phi_{m,t}$ , а графическое представление расчетных значений — на рис. 3.

<sup>1</sup> Печатается при поддержке гранта Президента РФ МД-6090.2012.8.

<sup>2</sup> Также труды IV Международной конференции «Нанотехнологии для экологичного и долговечного строительства», Каир, Египет, 23–27 марта 2012 г.

<sup>3</sup> История развития материаловедения указывает на закономерное движение технологий «сверху — вниз», т. е. от управления структурообразованием на макроуровне к микро- и наномасштабному уровню.

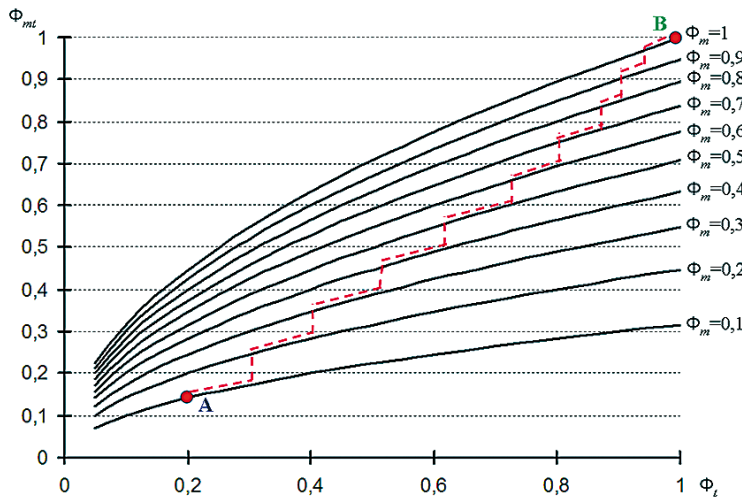


Рис. 1. Кривая совершенствования материала в факторном пространстве «Φ<sub>m</sub> – Φ<sub>t</sub>»

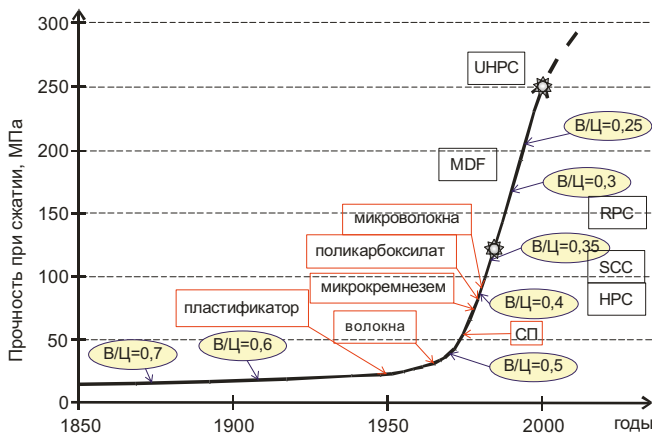
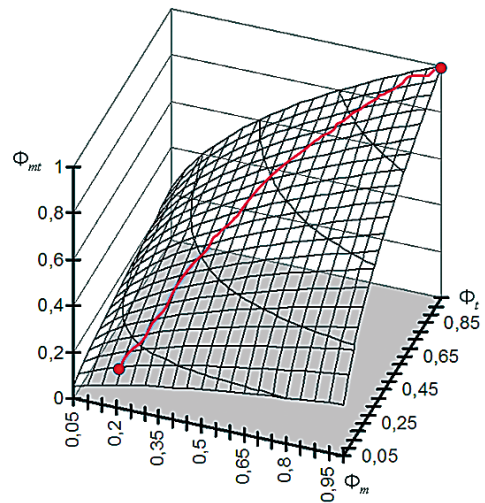


Рис. 2. Развитие технологии цементных бетонов [13]

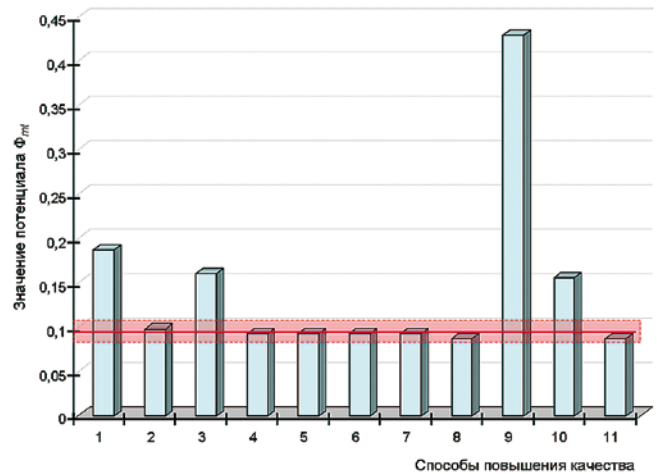


Рис. 3. Значения потенциала Φ<sub>m</sub> для различных технологических способов

Анализ данных показывает, что из представленных способов повышения качества композитов на основе портландцемента значимые достижения достигнуты при реализации способов №№ 1, 3, 9 и 10. Способы № 1 и № 3 являются рецептурными и характеризуют качественное изменение технологии за счет уменьшения водоцементного отношения (при сохранении подвижности или жесткости бетонной смеси), недостижимого физическими воздействиями (способы № 6–8 и № 11) или уплотнителей (способы № 4 и № 5). Указанные способы (№ 1 и № 3) базируются на управлении поверхностными явлениями в системе «портландцемент – вода» посредством использования поверхностно-активных веществ и минеральных затравок, регулирующих фазовый состав и плотность камня. Способы № 9 и № 10 характеризуют новые самостоятельные технологические подходы к формированию плотного и прочного материала. В способе № 9 повышение качества достигается посредством заполнения порового пространства полимерным веществом, имеющим высокие адгезионную и когезионную прочность. В способе № 10 предложено изменение концепции изготовления изделия, а именно формование осуществляется из смеси минеральных компонентов с последующей пропиткой водой или ее растворами без стадии приготовления бетонной смеси. Другие способы не обеспечивают значимого повышения качества материала и являются предложениями по реализации концепции снижения содержания воды как на стадии при-

готовления бетонной смеси (указанное требует увеличения интенсивности воздействий на стадии переработки бетонной смеси), так и после формования изделия.

На основе представленного анализа целесообразно сформулировать принцип рецептурно-технологического совершенствования материала, который заключается в следующем: управление структурообразованием на нижеследующем масштабном структурном уровне осуществляется только после достижения максимального качества на предыдущих структурных уровнях. Характеристической величиной, позволяющей оценить целесообразность перехода на управление структурообразованием на нижеследующий структурный уровень, является *максимальный размер массового дефекта*. Реализация указанного принципа означает, что разработку технологии управления структурообразованием материала на наномасштабном структурном уровне целесообразно осуществлять после достижения максимального качества на микроструктурном уровне.

### Структурные уровни материала и развитие технологии

Из классической зависимости прочности изотропного материала, предложенной П.А. Ребиндером [20]

$$R = \gamma f_c N^{2/3} \quad (4)$$

(здесь  $\gamma$  – коэффициент;  $f_c$  – прочность контакта;  $N$  – количества связей) следует, что при прочих равных

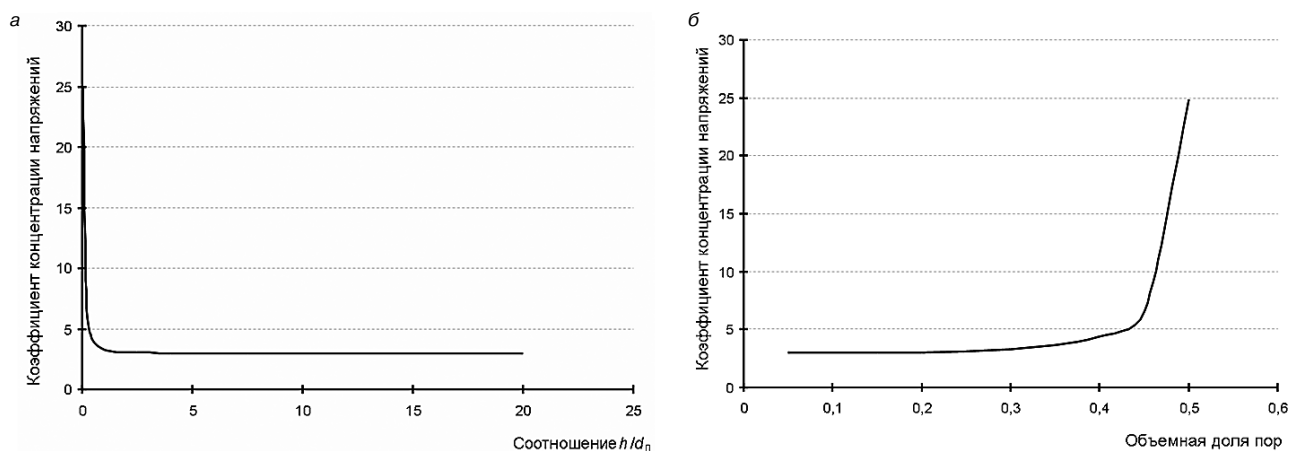


Рис. 4. Зависимость концентрации напряжений от соотношения: а –  $h/d_n$ ; б –  $\eta_w/v_n$

Таблица 1

**Способы повышения качества цементного композита (бетона) [14–18]**

№ п/п	Наименование способа	В/Ц	$R_b$ , МПа	$R_{b,max}$ , МПа*	$\Phi_m$	$\Phi_t$	$\Phi_{mt}$
1	Повышение активности портландцемента	0,5–0,6	40–50	43–54	0,009–0,011	0,925–0,93	0,091–0,101
	в том числе – вяжущие низкой водопотребности – тонкомолотые цементы – композиционные вяжущие	0,25–0,33	115–130	84–124	0,026–0,029	1,05–1,37	0,174–0,187
2	Применение подготовленных заполнителей	0,5–0,6	35–45	36–47	0,008–0,01	0,96–0,97	0,087–0,098
3	Снижение начального водосодержания посредством введения пластифицирующих добавок	0,4–0,5	40–50	47–64	0,009–0,011	0,78–0,85	0,087–0,093
	В том числе – супер- и гиперпластификаторы – органоминеральные модификаторы	0,25–0,33	80–120	84–124	0,018–0,027	0,95–0,97	0,13–0,16
4	Введение неорганических добавок, способствующих повышению плотности структуры	0,4–0,5	40–50	47–64	0,009–0,011	0,78–0,85	0,087–0,093
5	Введение полимерных веществ, уплотняющих структуру	0,4–0,5	40–50	47–64	0,009–0,011	0,78–0,85	0,087–0,093
6	Применение виброактивации цемента, обеспечивающее дезагрегацию цементных флоккул и уплотнение цементного геля	0,4–0,5	40–50	47–64	0,009–0,011	0,78–0,85	0,087–0,093
7	Интенсификация процесса уплотнения жестких смесей	0,4–0,5	40–50	47–64	0,009–0,011	0,78–0,85	0,087–0,093
8	Применение вакуумирования, центрифугирования, фильтрационного прессования	0,5–0,55	30–40	41–47	0,007–0,009	0,73–0,85	0,07–0,087
9	Пропитка поровой структуры бетона органическими веществами или серой	0,5–0,6	130–200	36–47	0,029–0,044	3,61–4,25	0,32–0,43
10	Применение сухого формования	0,27–0,29	77–110	100–111	0,017–0,024	0,77–0,99	0,115–0,156
11	Применение водопоглощающих перегородок	0,5–0,6	30–40	36–47	0,007–0,009	0,83–0,85	0,075–0,087

**Примечание.** Расчет  $R_{b,max}$  производили по формуле  $R_b = \frac{0,36R_t}{(B/\Pi)^{1,39}}$  [19], теоретическая прочность бетона принята  $R_t = 0,1E_c$  (примем  $R_t \sim 4500$  МПа).

условиях с увеличением количества связей прочность материала возрастает. Формирование поровой структуры фактически означает уменьшение количества связей в материале, которое приводит к очевидному снижению его прочности:

$$\frac{R}{R_0} = \left(1 - \frac{N_*}{N_0}\right)^{\frac{2}{3}} = (1 - \Pi)^{\frac{2}{3}}, \quad (5)$$

где  $N_0$  – количество связей в бездефектном материале;  $N_*$  – количество связей, исключенных вследствие наличия в объеме дефектов в виде пор и пустот:

$$N_* = V_{\Pi} \rho_N = \Pi N_0,$$

где  $V_{\Pi}$  – объем пустот ( $V_{\Pi} = \Pi V_0$ );  $\Pi$  – пористость;  $\rho_N$  – плотность связей ( $\rho_N = N_0/V_0$ ).

Другие формулы прочности композитов также дают экстенсивные зависимости от пористости, например [21]:

$$R_{см} = \sigma_p(1 - \Pi) - \sigma_p v_f (1 - \rho_f S_{уд} h_0 (k_m - 1)) + \sigma'_f v_f, \quad (6)$$

или [22, 23]

$$R \approx 10^{-2} \frac{\sigma_k}{d_k \varepsilon_k} (1 - \Pi)^2; \quad (7)$$

$$\frac{R}{R_0} = \exp(-k \Pi), \quad (8)$$

где  $\rho_f, S_{уд}$  – соответственно средняя плотность материала наполнителя и его удельная поверхность;  $h_0$  – усредненная толщина прослойки вяжущего, рассчитываемая для оптимальных составов;  $k_m = \sigma_p \sigma_p^{-1}$ ;  $\sigma_p, \sigma_f$  – коэффициенты, характеризующие прочности объемной и пленочной фаз вяжущего вещества;  $\sigma_k$  – поверхностное натяжение кристалла;  $\varepsilon_k$  – критическая деформация кристалла;  $d_k$  – средний размер кристаллов;  $k$  – константа.

Очевидно, что геометрические особенности порового пространства будут также оказывать существенное влияние на прочность материала. Однако имеющиеся теоретические данные [24] позволяют установить зависимость концентрации напряжений  $\alpha_\sigma$  от безразмерного параметра, характеризующего геометрические особенности дефекта. Например, при рассмотрении перфорированных пластин как аналогов порового пространства материала по данным [24] для квадратной решетки при условии всестороннего растяжения установить следующую зависимость:

$$\alpha_\sigma = \frac{1}{0,525 - 0,524 \lambda^{1,796}}$$

(здесь  $\lambda = (1 + h/d_n)^{-1}$ ), которая с учетом

$$h/d_n \approx \sqrt[3]{\eta_n/v_n} - 1$$

преобразуется к виду

$$\alpha_\sigma \approx \frac{1,905}{1 - (v_n/\eta_n)^{0,6}}, \quad (9)$$

где  $\eta_n$  – предельная доля пор;  $v_n$  – объемная доля пор.

Представленная зависимость указывает на экстенсивную зависимость  $\alpha_\sigma$  только от количества пор. При  $v_n \rightarrow \eta_n$  величина  $\alpha_\sigma$  резко возрастает (рис. 4).

При этом вид указанных кривых не зависит от масштабного структурного уровня композита. В [25] представлено, что получение композита с заданными показателями эксплуатационных свойств осуществляется совмещением масштабных структурных уровней, оптимизированных по критериям, устанавливаемым рецептурой уровня. В [26] с использованием правила фаз Гиббса показано, что для получения композитов с заданными свойствами достаточно оптимизацию проводить на двух масштабных уровнях. Макроуровень, соответствующий композиту, должен наследовать параме-

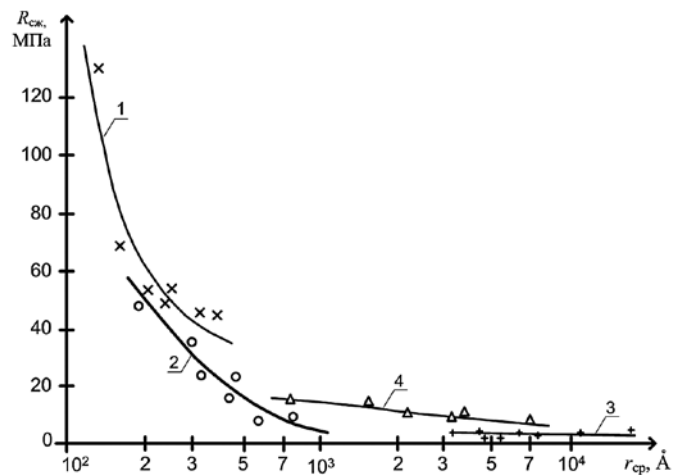


Рис. 5. Зависимость прочности цементного камня от среднего размера пор [15]: 1 – тоберморит и подобные материалы; 2 – CSH(I); 3 –  $C_3AH_6$  и гидрогранаты; 4 – смесь 70–80% гидрограната и 20–30% CSH(I)

тры структуры и свойства предыдущих структурных уровней, неоптимизированных по целевому критерию. Отсюда очевидно, что оптимизация предыдущих структурных уровней, содержащих дисперсные фазы, должна проводиться по критерию, обеспечивающему формирование плотной структуры макроуровня, а также наследование характеристик структуры предыдущих уровней. При этом структурный уровень, формируемый из минеральных вяжущих веществ, воды и добавок, также целесообразно рассматривать как композитную систему.

Таким образом, для уровней, содержащих дисперсные фазы, предыдущие структурные уровни должны оптимизироваться по реологическим свойствам смеси. При этом при переходе на следующий структурный уровень должно обеспечиваться формирование плотной структуры с  $N \rightarrow N_{max}$  (здесь  $N$  – количество связей). Для композитов на портландцементе кроме геометрических особенностей кристаллов продуктов гидратации и порового пространства на прочность цементного камня существенное влияние оказывает минералогический состав продуктов взаимодействия (рис. 5).

Указанное выражается условиями:

$$\begin{cases} \Pi_m \rightarrow 0 \\ \frac{B}{\Pi} \rightarrow \min \\ [Ca(OH)_2] \rightarrow \min \end{cases},$$

где  $\Pi_m$  – пористость, образующаяся в результате некачественного уплотнения бетонной смеси;  $[Ca(OH)_2]$  – концентрация  $Ca(OH)_2$ ;  $B/\Pi$  – водоцементное отношение.

Реализация указанных условий обеспечивает оптимизацию композита на масштабных уровнях от микро до макроуровня. Переход на наномасштабный уровень дополнительно формирует условия:

$$\begin{cases} \sigma_f \rightarrow \min \\ [C-S-H] \rightarrow \max, \\ \chi_m \rightarrow \max \end{cases}$$

где  $\sigma_f$  – внутренние напряжения на границе раздела фаз;  $\chi_m$  – трещиностойкость тоберморита и подобных материалов;  $[C-S-H]$  – концентрация тоберморита и подобных материалов.

Отсюда возможно сформулировать два направления реализации нанотехнологии, а именно: регулирование внутренних напряжений на границе раздела фаз и повышение трещиностойкости аморфно-кристаллических вяжу-

щих систем. Указанное возможно реализовать образованием на поверхности дисперсных фаз слоя вещества с высокими деформативными свойствами и/или увеличением содержания аморфно-кристаллической фазы и ее армированием первичными наноматериалами. Частные примеры представленных способов представлены в [27, 28].

**Ключевые слова:** нанотехнологии, наноматериалы, потенциал технологии, рецептурно-технологический потенциал.

## Список литературы

1. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. Модифицирование строительных материалов нанотрубами и фуллеренами // Строительные материалы. 2006. № 8. С. 2–4.
2. Баженов Ю.М., Королев Е.В. Нанотехнология и наномодифицирование в строительном материаловедении. Зарубежный и отечественный опыт // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2007. № 2. С. 16–19.
3. Толчков Ю.Н., Михалева З.А., Ткачев А.Г., Попов А.И. Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками: актуальные направления разработки промышленных технологий // Нанотехнологии в строительстве. 2012. № 6(22). С. 57–68.
4. Баженов Ю.М., Фаликман В.Р., Булгаков Б.И. Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов // Вестник МГСУ. 2012. № 12. С. 125–133.
5. Шуйский А.И., Явруян Х.С., Торлина Е.А., Филонов И.А., Фесенко Д.А. Настоящее и будущее применения нанотехнологий в производстве строительных материалов // Вестник МГСУ. 2012. № 12. С. 154–160.
6. Королев Е.В., Кувшинова М.И. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами // Строительные материалы. 2010. №9. С. 85–88.
7. Королев Е.В., Иноземцев А.С. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 76–87.
8. Королев Е.В. Проблемы и перспективы нанотехнологии в строительстве // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2011. № 1(16). С. 200–208.
9. Калашников В.И. Бетоны: макро-, микро-, нано- и пикомасштабные сырьевые компоненты. Реальные нанотехнологии бетонов // Сборник докладов конференции «Дни современного бетона», Запорожье. 2012. С. 38–50.
10. Орешкин Д.В. Проблемы строительного материаловедения и пути развития производства строительных материалов // Вестник МГСУ. 2009. Спецвыпуск № 3. С. 13–17.
11. Орешкин Д.В. Проблемы строительного материаловедения и производства строительных материалов // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 6–8.
12. Сахаров Г.П. О краткосрочной перспективе нанотехнологий в производстве строительных материалов и изделий // Технологии бетонов. 2009. №4. Ч. 1. С. 65–67. № 5. Ч. 2. С. 13–15.
13. Ушеров-Маршак А.В. Современный бетон и его технологии // Бетон и железобетон. 2009. С. 20–25.
14. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Высшая школа, 1987. 415 с.
15. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны, М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. 368 с.
16. Баженов Ю.М. Бетонполимеры. М.: Стройиздат, 1983. 472 с.
17. Методические рекомендации по устройству бетонных конструкций методом вакуумирования бетонной смеси. М.: Госстрой СССР, 1984.
18. Батяновский Э.И. Особо плотный бетон сухого формирования, Минск: НПО «Стринко», 2002. 224 с.
19. Несветаев Г.В. Некоторые вопросы применения добавок для бетонов // Бетон и железобетон. 2011. С. 78–80.
20. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур // Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 3–16.
21. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Альбакасов А.И. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы, Оренбург: ИПК ОГУ, 2010. 364 с.
22. Полак А.Ф., Бабков В.В. К теории прочности пористых тел // Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 28–31.
23. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир. 1996. 506 с.
24. Григолюк Э.И., Фильшинский Л.А. Перфорированные пластины и оболочки. М.: Наука, 1970. 556 с.
25. Королев Е.В., Самошин А.П., Королева О.В., Смирнов В.А. Радиационно-защитные композиты вариативно-каркасной структуры на основе расплавов. Пенза: ПГУАС, 2010. 242 с.
26. Королев Е.В., Смирнов В.А., Альбакасов А.И. Некоторые аспекты проектирования составов многокомпонентных композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. 2011. № 6. С. 32–41.
27. Королев Е.В. Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные материалы // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета: Строительство и архитектура. Воронеж: ВГАСУ, 2008. № 2(10). С. 51–59.
28. Соколова Ю.А., Вернигорова В.Н., Королев Е.В. Влияние модифицированных порошкообразных наноразмерных гидросиликатов кальция на распределение наночастиц в цементном камне // Интеграл. 2009. № 6(50). С. 22–23.

**23 – 26 ОКТЯБРЯ 2013, г. СОЧИ**  
Павильоны у Морпорта

**SOCHI BUILD**

**XIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ ФОРУМ**

SOCHI BUILD

	АРХИТЕКТУРА. СТРОИТЕЛЬСТВО. БЛАГОУСТРОЙСТВО
	СТРОИТЕЛЬНЫЕ И ОТДЕЛОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ОБОРУДОВАНИЕ
	КЛИМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ТЕПЛО-, ГАЗО-, ВОДОСНАБЖЕНИЕ
	ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКА
	СТРОЙСПЕЦТЕХНИКА. ДОРОГА. ТОННЕЛЬ
	ДИЗАЙН ИНТЕРЬЕРА, ЭКСТЕРЬЕРА. ДЕКОР
	ЗАГОРОДНОЕ ДОМОСТРОЕНИЕ. ЛАНДШАФТНЫЙ ДИЗАЙН
	ЭКОЛОГИЯ. БЕЗОПАСНОСТЬ

При поддержке:

- Администрации г. Сочи
- Союза Строителей (работодателей) Кубани
- Торгово-промышленной палаты г. Сочи

Партнер:

- 

**Выставочная компания**  
«Сочи-Экспо ТПП г. Сочи»  
тел./факс: +7 (862) 264-87-00,  
264-23-33, 264-75-55, (495) 745-77-09  
e-mail: m.lepikova@sochi-expo.ru;  
www.sochi-expo.ru