

УДК 544.774:691

Е.В. КОРОЛЕВ, д-р техн. наук, директор

Научно-образовательный центр «Наноматериалы и нанотехнологии»,  
Московский государственный строительный университет (129337, Москва, Ярославское ш., 26)

## Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов

Представлены модели механизмов влияния первичных наноматериалов на структурообразование строительных материалов: модель № 1 заключается в предположении об уплотняющем и упрочняющем влиянии первичных наноматериалов на вещество матричного материала композита, возникающем под действием физико-химического потенциала частиц; в модели № 2 – первичные наноматериалы являются центрами кристаллизации, а в модели № 3 первичные наноматериалы являются барьерами, предотвращающими объединение и перекристаллизацию кристаллов матричного материала композита. Проведена оценка концентрации и размеров первичных наноматериалов, введение которых обеспечивает формирование структуры материала с наноразмерными параметрами. Показано, что для формирования структуры материала с характерными размерами структурных элементов не более 100 нм первичный наноматериал должен иметь размер менее 100 нм и их концентрация должна быть близка к 10 об. %. Для каждой модели установлены зависимости, характеризующие интенсивную зависимость концентрации первичных наноматериалов от их размера. Сформулированы задачи развития исследований в области применения первичных наноматериалов в строительном материаловедении.

**Ключевые слова:** первичные наноматериалы, наноразмерный модификатор, оценка концентрации, строительный композит, нанотехнология.

E.V. KOROLEV, Doctor of Sciences (Engineering), Director  
Research and Education Center «Nanomaterials and Nanotechnology» Moscow State University of Civil Engineering  
(26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

### Assessment of Primary Nano-materials Concentration for Modification of Building Composites

The article presents models of mechanisms of influence of primary nano-materials on the structure formation of building materials: Model № 1 is a supposition about compacting and strengthening influence of primary nano-materials on the substance of matrix material of a composite which arise under the action of physical-chemical potential of particles; Model № 2 – primary nano-materials are centres of crystallization; Model № 3 – primary nano-materials are barriers which prevent the amalgamation and recrystallization of crystals of the composite matrix material. The assessment of concentration and sizes of primary nano-materials, introduction of which ensures the formation of material structure with nano-size parameters, is made. It is shown that to form the structure of material with characteristic sizes of structural elements not over 100 nm, the primary nano-material should have the size less than 100 nm and their concentration should be near 10% by volume. The dependences characterizing the intensive dependence of the nano-materials concentration on their sizes are established for each model. The goals of studies in the field of using primary nano-materials in the building material science are formulated.

**Keywords:** primary nano-materials, nano-size modifier, assessment of concentration, building composite, nano-technologies.

Современный этап развития нанотехнологии в строительном материаловедении связан с накоплением эмпирических данных по влиянию и эффективности применения различных первичных наноматериалов. Экспериментальные данные, как правило, различаются не только по величине достигаемого эффекта, но и его знаком. Также недостаточно статистической информации и сведений о влиянии первичных наноматериалов на весь спектр свойств, определяющих качество строительного материала. Кроме того, отсутствуют данные о влиянии среды-носителя, не содержащей первичных наноматериалов, но прошедшей все физические и/или химические воздействия, на показатели качества строительного материала. Отсутствие такой эмпирической информации сдерживает разработку адекватного механизма влияния первичных наноматериалов на структурообразование материала и его эффективную технологию [1].

Очевидно, что свойства дисперсной системы зависят от содержания контактирующих фаз. При этом масштабный эффект является интенсифицирующим фактором, влияющим на синергизм. Из этого следует, что при введении первичных наноматериалов их влияние также может быть оценено концентрацией (объемной долей –  $v_n$ ) и характерным размером  $d_n$ .

Рассмотрим несколько гипотез влияния первичных наноматериалов и установим соответствующие значения  $v_n$  и  $d_n$ , обеспечивающие получение материала, состоящего из структурных элементов с размерами не более 100 нм. Дополнительно условимся, что в данной работе рассматривается строительный композит, содержание матричного материала в котором оценивается величиной объемной доли  $v_m$  ( $v_m < 1$ ).

**Гипотеза № 1.** Первичные наноматериалы, обладая избыточной поверхностной энергией, влияют на структуро-

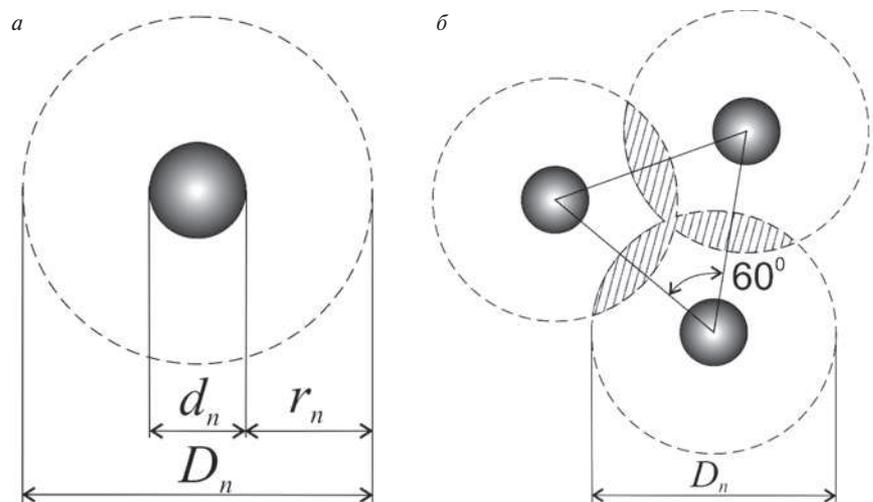


Рис. 1. Модельные представления по первой гипотезе

Таблица 1

Зависимость  $v_n=f(k)$ , % (при  $v_m=0,2$ ,  $\eta_n=0,74$ )

Значение $k=r_n/d_n$									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,548	0,118	0,043	0,02	0,011	0,007	0,004	0,003	0,0022	0,0016

Таблица 2  
Характерные размеры кристаллов  $d_k$ , нм (при  $v_m=0,2$ )

Характерный размер первичного наноматериала, нм				
10	50	100	500	1000
Объемная доля первичного наноматериала $v_n=1 \cdot 10^{-6}$				
471	2357	4714	23568	47135
$v_n=1 \cdot 10^{-5}$				
219	1094	2188	10939	21878
$v_n=1 \cdot 10^{-3}$				
47	236	471	2357	4714
$v_n=1 \cdot 10^{-1}$				
10	51	102	508	1015

Таблица 3  
Параметры  $d_n$  и  $v_n$  (при  $\xi=8$ ,  $d_k=100$  нм)

Параметр	Соотношение $d_n/d_k$			
	1	0,5	0,1	0,01
$d_n$	100	50	10	1
$v_n$	0,13	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

образование матричного материала, способствуя образованию плотного и прочного вещества.

Указанное предполагает наличие некоторой сферы влияния первичного наноматериала  $D_n$  (рис. 1, а). Количество таких сфер, которые могут разместиться в матричном материале композита, равно:

$$N_n = \frac{6\eta_n v_m V_0}{\pi D_n^3};$$

объем, занимаемый частицами первичного наноматериала:

$$V_n = \frac{\pi}{6} d_n^3 N_n,$$

где  $\eta_n$  – максимальная степень наполнения;  $V_0$  – объем композита.

Отсюда объемная доля первичного наноматериала равна:

$$v_n = \frac{V_n}{V_0} = v_m \eta_n \left( \frac{d_n}{D_n} \right)^3.$$

При замене  $D_n = d_n + 2r_n$  и  $r_n = kd_n$  получим:

$$v_n = v_m \eta_n \left( \frac{1}{1+2k} \right)^3.$$

Зависимость  $v_n=f(k)$  представлена в табл. 1, из которой видно, что при адекватной оценке величины  $r_n$  ( $r_n=10^{-7}-10^{-9}$  м [2]) характерный диаметр первичных наноматериалов не должен превышать 100 нм ( $d_n=1-100$  нм). Применение более крупных образований первичных наноматериалов, например агрегатов, существенно увеличивает их расход, но не увеличивает возможный положительный эффект.

При необходимости обеспечения воздействия первичных наноматериалов на весь объем матричного материала композита сферы их влияния будут пересекать-

ся (рис. 1, б). Это приведет к очевидному увеличению объемной доли первичных наноматериалов:

$$v_n = \frac{v_m}{k_g} \left( \frac{d_n}{D_n} \right)^3 = \frac{v_m}{k_g} \left( \frac{1}{1+2k} \right)^3,$$

где  $k_g = \frac{2 \cos(30^\circ) - 1}{\cos(30^\circ)} = 0,604$ .

Отсюда величина объемной степени наполнения первичных наноматериалов при условии их влияния на весь объем матричного материала будет больше величины объемной доли первичных наноматериалов при их контактном расположении (табл. 1) в  $\eta_n/0,604=1,225$  раза. При этом требование к характерному размеру первичных наноматериалов сохраняется.

**Гипотеза № 2.** Первичные наноматериалы являются центрами кристаллизации (рис. 2, а).

В этом случае число центров кристаллизации и количество кристаллов будут равны  $N_n$ :

$$N_k = N_n = \frac{6v_n V_0}{\pi D_n^3 k_g}.$$

Из предыдущих формул определим:

$$D_n^3 = \frac{v_m d_n^3}{k_g v_n}.$$

Отсюда число кристаллов:

$$N_k = \frac{6v_n V_0}{\pi d_n^3}.$$

Предположим, что все кристаллы растут равномерно и в конце процесса роста их характерный размер будет равен  $d_k$ . Тогда объем одного кристалла равен:

$$v_k = \frac{v_m V_0}{N_k} = \frac{v_m \pi}{v_n 6} d_n^3,$$

а его характерный размер  $d_k = 0,806 d_n \sqrt[3]{\frac{v_m}{v_n}}$ .

Результаты расчета приведены в табл. 2, из анализа которой можно заключить, что формирование структуры матричного материала, имеющей наноразмерные параметры, возможно при использовании первичных наноматериалов с размерами менее 100 нм и концентрацией (объемной долей) не менее 0,1.

**Гипотеза № 3.** Первичные наноматериалы располагаются на границе раздела кристаллов, предотвращая их укрупнение, перекристаллизацию и снижая плотность объемных дефектов.

Проведение оценки параметров  $d_n$  и  $v_n$  в соответствии с данной гипотезой требует некоторого дополнительного упрощения, а именно: предположим, что первичные наноматериалы располагаются только в узлах кристаллического строения (агломерата). Узлом является область примыкания кристаллов (рис. 2, б). В этом случае количество частиц первичного наноматериала  $N_n$  будет равно числу узлов  $N_{уз}$ :

$$N_{уз} = \frac{2}{\xi} N_k = \frac{2 v_m V_0}{\xi d_k^3},$$

где  $\xi$  – координационное число.

Отсюда объемная доля первичного наноматериала:

$$v_n = N_{уз} \frac{\pi}{6} d_n^3 / v_m V_0 = \frac{\pi}{3\xi} \left( \frac{d_n}{d_k} \right)^3.$$

Таблица 4

Эмпирические данные по влиянию первичных наноматериалов на свойства строительных материалов

Авторы	Вид системы	Вид первичного наноматериала	Концентрация	Эффект
М.Е. Юдович и др. [3]	Мелкозернистый бетон	Астралены™ – фуллероидный наномодификатор	0,01–0,013% от массы цемента	Снижение расхода пластификатора на 50–60%; повышение прочности на 15–20%
Г.И. Яковлев и др. [4]	Газобетон на основе фторангидрита	Углеродные нанотрубки «Таунит»	0,05% от массы матрицы	Повышение прочности на 14–19%
Г.И. Яковлев и др. [5]	Цементный пенобетон	Углеродные нанотрубки	0,05% от массы матрицы	Повышение прочности в 1,7–2 раза; снижение теплопроводности на 20%
С.Н. Толмачев и др. [6]	Мелкозернистый бетон	Углеродные коллоидные частицы	0,0045 и 0,0225% от массы цемента	Повышение прочности в 1,2–1,5 раза
Н.П. Лукутцова и др. [7]	Мелкозернистый бетон	Наноразмерный кремнезем	–	Повышение прочности до 1,9 раза
М.Г. Габидуллин и др. [8]	Мелкозернистый бетон	Углеродные нанотрубки Graphistrength	0,0005–0,0025% от массы цемента	Повышение прочности при сжатии на 13% и прочности при изгибе на 41%

Величины объемной доли первичного наноматериала, обеспечивающего формирование матричного материала композита с размерами структурных элементов (кристаллов) не более 100 нм, приведены в табл. 3.

Некоторые эмпирические данные представлены в табл. 4.

Расчеты объемной доли первичных углеродных наноматериалов, проведенные по представленным эмпирическим данным, показывают, что максимальная величина  $v_n = (1,1–1,4) \cdot 10^{-4}$ . Эти результаты существенно отличаются от величин, вычисленных теоретически по представленным моделям.

Данные, полученные с применением предложенных геометрических представлений, безусловно, являются общими и не позволяют прогнозировать результаты для конкретных материаловедческих систем по причине отсутствия взаимосвязи с физико-химическими свойствами контактирующих фаз (указанное заменено геометрическими величинами, не зависящими от свойств вещества и выбираемыми произвольно). Однако такие модели с привлечением эмпирических данных позволяют сделать оценки предельных значений величин (размер и концентрация первичного наноматериала), контроль которых может быть осуществлен в технологическом процессе. Кроме того, они являются основой для формирования модели механизма влияния первичного наноматериала на структурообразование модифицируемого строительного композита, его математической записи и основой для управления тиражируемых технологий различных материаловедческих систем. Проведенные расчеты показывают, что для получения строительных материалов, имеющих наноразмерные параметры структуры, необходимо использовать первичные наноматериалы с характерными размерами менее 100 нм, объемная доля которых должна быть близкой к 10%. Уменьшение размеров применяемых первичных наноматериалов способствует существенному снижению их концентрации. Так, по второй гипотезе при использовании первичных наноматериалов с характерным размером  $d_n = 10$  нм матричный

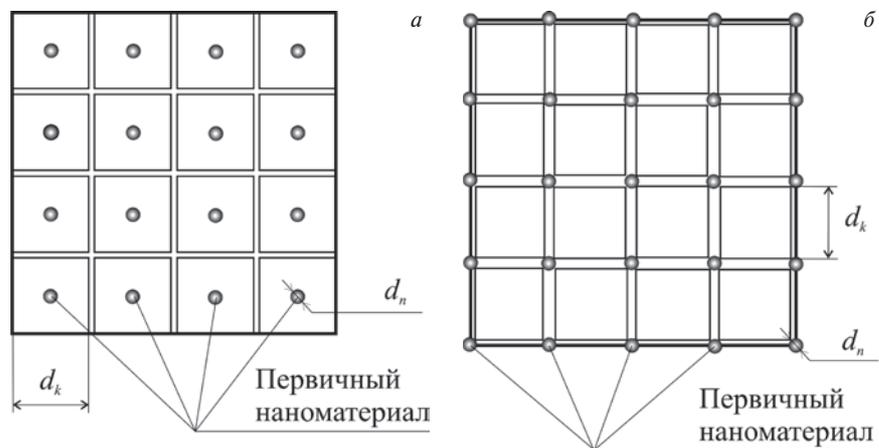


Рис. 2. Модельные представления второй (а) и третьей (б) гипотез

материал с  $d_k \approx 100$  нм формируется при  $v_n = 1 \cdot 10^{-4}$ , что сопоставимо с полученными эмпирическими данными (табл. 4).

Сопоставление эмпирических данных с представленными теоретическими оценками позволяет сформулировать задачи развития исследований в области применения первичных наноматериалов:

- а) установить влияние физико-химических аспектов взаимодействия контактирующих фаз;
- б) оценить влияние предыстории технологических воздействий на среду-носитель, содержащую первичные наноматериалы, на этапе подготовки к наномодифицированию композита;
- в) оценить адекватность полученных экспериментальных данных по влиянию первичных наноматериалов на параметры структуры и качество строительного композита с привлечением статистического анализа.

Список литературы

1. Королев Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2013. № 6. С. 60–64.
2. Вейцман Э.В. Квазитонная теория межфазовой области раздела и ее приложения. М.: Энергоатомиздат, 1999. 144 с.



3. Юдович М.Е., Пономарев А.Н., Великоруссов П.В., Емелин С.В. Регулирование свойств пластичности и прочности бетонов // *Строительные материалы*. 2007. № 1. С. 56–58.
4. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Крутиков В.А., Макарова И.С., Мачулайтис Р., Фишер Х.-Б., Бурьянов А.Ф. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами // *Строительные материалы*. 2008. № 3. С. 70–72.
5. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Кодолов В.И., Крутиков В.А., Кодолов В.И., Крутиков В.А. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками. *Строительные материалы*. 2009. № 3. С. 99–102.
6. Толмачев С.Н., Беличенко Е.А., Холодный А.Г. Технологические, механические и структурные характеристики цементных систем с углеродными коллоидными частицами // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 96–100.
7. Лукутцова Н.П. Наномодифицирующие добавки в бетон // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 101–104.
8. Габидуллин М.Г., Хузин А.Ф., Рахимов Р.З., Ткачев А.Г., Михалева З.А., Толчков Ю.Н. Ультразвуковая обработка – эффективный метод диспергирования углеродных нанотрубок в объеме строительного композита. *Строительные материалы*. 2013. № 3. С. 57–59.

**References**

1. Korolev E.V. Principle of realization of nanotechnology in building materials science. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 6, pp. 60–64. (In Russian)
2. Veitsman E.V. Kvizitonnyaya teoriya mezhfazovoi oblasti razdela i ee prilozheniya [Quasi-ton interphase regions theory and its applications]. Moscow: Energoatomizdat. 1999. 144 p.
3. Yudovich M.E., Ponomarev A.N., Velikorussov P.V., Emelin S.V. Regulation properties of ductility and strength concretes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 1, pp. 56–58. (In Russian)
4. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Krutikov V.A., Makarova I.S., Machulaitis R., Fisher Kh.-B., Bur'yanov A.F. Gas concrete based ftorangidrita modified carbon nanostructures. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 3, pp. 70–72. (In Russian)
5. G.I. Yakovlev, G.N. Pervushin, A.F. Buryanov, V.I. Kodolov, V.A. Krutikov, H.-B. Fisher, Ya. Kerene Modification of porous cement matrixes with carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 3, pp. 99–102. (In Russian)
6. Tolmachev S.N., Belichenko E.A., Kholodny A.G. Technological, mechanical and structural characteristics of cement systems with carbon colloidal particles. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 9, pp. 96–100. (In Russian)
7. Lukutsova N.P. Nanomodifying additives to concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 3, pp. 101–104. (In Russian)
8. Gabidullin M.G., Khuzin A.F., Rakhimov R.Z., Tkachev A.G., Mikhaleva Z.A., Tolchikov Yu.N. Ultrasound treatment is an efficient method of dispersion of carbon nanotubes in a volume of a building composite. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 3, pp. 57–59. (In Russian)

Министерство образования и науки Российской Федерации  
 Российская академия архитектуры и строительных наук  
 Кабинет Министров Республики Татарстан  
 Академия наук Республики Татарстан  
 Министерство образования и науки Республики Татарстан  
 Министерство строительства, архитектуры и ЖКХ  
 Республики Татарстан  
 Казанский государственный архитектурно-строительный университет

**VIII Академические чтения РААСН –  
 Международная научно-техническая  
 конференция**



**«Механика разрушения  
 строительных материалов и  
 конструкций»**



18–20 сентября 2014 г. г. Казань

**Основные научные направления**

- Фундаментальные закономерности механики разрушения строительных материалов и конструкций.
- Механика свойств бетона, железобетона и других строительных материалов, закономерности разрушения конструкций.
- Современные методы исследования и моделирования механизмов разрушения строительных композитов и конструкций.
- Разрушение строительных материалов и конструкций под воздействием эксплуатационных факторов.
- Структурные факторы управления сопротивлением разрушению строительных композитов, наномодифицирование структуры и повышение сопротивления разрушению.

**Адрес Оргкомитета:**  
 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1, КГАСУ, УИИД, к. 1-78.  
 Контактные тел.: (843) 510-46-05, 510-46-39, 238-37-71,  
 510-46-36, 238-37-91  
 Факс: (843)236-26-88  
 e-mail: nauka-info@kgasu.ru, patent@kgasu.ru,  
 irina-starovoitova@yandex.ru  
 сайт конференции: www.RAASN8.kgasu.ru