

The review of the results of master, Ph.D. and Doctorates research in the area of nanotechnologies, nanomaterials, housing and communal services and joint economic spheres

UDC 66.011

Author: KARPOV Alexey Ivanovich, Ph.D. in Engineering, referent, International Academy of Engineering; Gazetny str., 9, bld. 4, 125009, Moscow, Russian Federation, e-mail: info@nanobuild.ru



REVIEW OF THE RESULTS OF PH.D. THESES IN THE AREA OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS. Part 3

EXTENDED ABSTRACT:

To popularize scientific achievements the main results of Russian and foreign scientists' research are published in the form of abstract. The research «Increasing of concrete strength with carbon nanotubes by means of hydrodynamic cavitation» contains the calculation of prime cost of the main raw components which are necessary to produce fine-grained concrete with strength class B55, that demonstrates the economic efficiency of application of CNT as modifying additive for cement composites. Modification of concrete matrix with CNT leads to higher breaking point of compressive strength and that makes it possible to reduce discharge intensity of cement by the strength unit of the material. In this case introduction of 0,05% initial CNT of binder mass into concrete led to 1,5 times increased strength-to-weight ratio. The amount of saved resources was determined as the cost difference between amount of raw materials which are necessary to produce concrete B55 class of traditional composition and the concrete similar by the class obtained due to introduction of carbon nanomodifier into it. The choice of the cost of 1 gram of multilayer CNT was based on the analysis of commercial offers of Russian and foreign companies that are specialized in manufacture and realization of carbon nanomaterials.



The specialists may be also interested in the research held by Podgorny I.I. «Materials of autoclave hardening with the use of nanostructured modifier based on magnetic rock of acid content», Satjukov A.B. «Nanomodified composite binder for special construction mortars», Hammadi Mustafa Abdul Madzhid Hamid «The method to nanomodify cement concretes with nanomortar», Altynnik N.I. «Aeroconcrete of autoclave hardening with the use of nanostructured modifier», Volkov D.S. «Complex approaches to characterization of nanodiamonds of detonation synthesis and their colloid solutions», Ermolin M.S. «Rectification of nano- and microparticles in rotating spiral frames when analyzing polydispersed samples», Aloviddinov A.D. «Investigation of the structure of mechanical and electrophysical properties of natural fibers modified by nanosize particles», Kiselev D.G. «Nanomodified sulphur binders for building materials of general and special purpose», Emelianov A.I. «Polymer metal-containing nanocomposites based on 1-vinyl-1,2,4-triazole», Serchacheva N.S. «Polystyrene suspensions containing nanoparticles of metal oxides», Korotkih D.N. «Increased strength and crack resistance of the structure of modern cement concretes: the problems of material science and technology», Soloviova T.A. «Efficient cement compositions modified with carbon materials» et al.

Key words: carbon nanotubes, nanomaterials, concrete, nanosize particles, nanomodification, nanotechnologies in construction, nanocomposites, cement stone, nanostructures.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-96-114](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-96-114)

MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">An overview of the results of dissertation research in the field of nanotechnology and nanomaterials. Part 3.</span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 4, pp. 96–114. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-96-114. (In Russian)." property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Karpov A.I.</a>, публикуется на условиях <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2015/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2015/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:info@nanobuild.ru" rel="cc:morePermissions">info@nanobuild.ru</a>.
```

References:

1. *Petrinin S.Yu.* Povyshenie prochnosti betona uglerodnymi nanotrubkami s primeneniem gidrodinamicheskoy kavitacii [Increasing of concrete strength with car-



- bon nanotubes by means of hydrodynamic cavitation]. Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://www.dslib.net/stroj-materialy/povyshe-nie-prochnosti-betona-uglerodnymi-nanotrubkami-s-primeneniem.html> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian)
2. *Podgorny I.I.* Materialy avtoklavnogo tverdenija s ispol'zovaniem nanostrukturovannogo modifikatora na osnove magmaticeskikh porod kislogo sostava [Materials of autoclave hardening with the use of nanostructured modifier based on magnetic rock of acid content]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 3. *Satjukov A.B.* Nanomodificirovannoe kompozicionnoe vjzhushhee dlja special'nyh stroitel'nyh rastvorov [Nanomodified composite binder for special construction mortars]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 4. *Hammadi Mustafa Abdul Madzhid Hamid.* Metod modificirovanija cementnyh betonov nanorastvorom [The method to nanomodify cement concretes with nanomortar]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 5. *Karpov A.I.* An overview of the results of dissertation research in the field of nanotechnology and nanomaterials. Part 2. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 2, pp. 127-138. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-127-138](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-127-138). (In Russian).
 6. *Volkov D.S.* Kompleksnye podhody k karakterizacii nanoalmazov detonacionnogo sinteza i ih kolloidnyh rastvorov [Complex approaches to characterization of nanodiamonds of detonation synthesis and their colloid solutions]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 7. *Ermolin M.S.* Frakcionirovanie nano- i mikrochastic vo vrashhajushhihsja spiral'nyh kolonkah pri analize polidispersnyh obrazcov [Rectification of nano- and microparticles in rotating spiral frames when analyzing polydispersed samples]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 8. *Aloviddinov A.D.* Issledovanie struktury mehanicheskikh i jelektrofizicheskikh svojstv prirodnyh volokon, modificirovannyh nanorazmernymi chasticami [Investigation of the structure of mechanical and electrophysical properties of natural fibers modified by nanosize particles]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 9. *Karpov A.I.* An overview of the results of dissertation research in the field of nanotechnology and nanomaterials. Part 1. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nan-



- otechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 1, pp. 107-126. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-107-126. (In Russian).
10. *Emelianov A.I.* Polimernye metallsoederzhashhie nanokompozity na osnove 1-vinil-1,2,4-triazola [Polymer metal-containing nanocomposites based on 1-vinyl-1,2,4-triazole]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 11. *Serhacheva N.S.* Polistirool'nye suspenzii, soederzhashhie nanochasticy oksidov metallov [Polystyrene suspensions containing nanoparticles of metal oxides]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 12. *Korotkih D.N.* Povyshenie prochnosti i treshhinostojkosti struktury sovremennyh cementnyh betonov: problemy materialovedeniya i tehnologii [Increased strength and crack resistance of the structure of modern cement concretes: the problems of material science and technology]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 13. *Soloviova T.A.* Jeffektivnye cementnye kompozicii, modifitsirovannye uglerodnyimi materialami [Efficient cement compositions modified with carbon materials]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (Date of access: 25.05.2015). (In Russian).
 14. *Gusev B.V.* Development of nanotechnologies – the most important technological direction in construction. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 3, no. 2, pp. 6–20).

DEAR COLLEAGUES!**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

Karpov A.I. An overview of the results of dissertation research in the field of nanotechnology and nanomaterials. Part 3. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 4, pp. 96–114. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-96-114. (In Russian).

Contact information**e-mail: info@nanobuild.ru**

Обзор результатов диссертационных исследований магистрантов, аспирантов, докторантов в области нанотехнологий и наноматериалов в строительстве, ЖКХ и смежных отраслях экономики

УДК 66.011

Автор: КАРПОВ Алексей Иванович, канд. техн. наук, референт, Международная инженерная академия; Газетный пер., 9, стр. 4, г. Москва, 125009, Российская Федерация, e-mail: info@nanobuild.ru



ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ. Часть 3

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

С целью популяризации научных достижений в реферативной форме публикуются основные результаты исследований российских и зарубежных ученых. По направлению «Повышение прочности бетона углеродными нанотрубками с применением гидродинамической кавитации» [1] оценку экономической целесообразности использования многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве модифицирующей добавки для цементных композитов проводили на примере расчета себестоимости основных сырьевых компонентов, необходимых для получения мелкозернистого бетона класса по прочности В55. Модифицирование матрицы бетона УНТ приводит к повышению предела прочности на сжатие, что, в свою очередь, позволяет сократить удельный расход цемента на единицу прочности рассматриваемого материала. В данном случае введение в объем бетона 0,05% исходных УНТ в массе вяжущего способствовало повышению удельной прочности примерно в 1,5 раза. Значение сэкономленных средств определяли как разницу в стоимости между количеством сырьевых компонентов, необходимых для производства бетона класса В55 традиционного состава, и аналогичного по классу бетона, полученного за счет введения в его состав углеродного наномодификатора.



Стоимость одного грамма многослойных УНТ выбиралась на основе анализа коммерческих предложений российских и зарубежных компаний, специализирующихся на производстве и реализации углеродных наноматериалов.

Для специалистов также представляют интерес результаты следующих исследований: Подгорный И.И. «Материалы автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора на основе магматических пород кислого состава», Сатюков А.Б. «Наномодифицированное композиционное вяжущее для специальных строительных растворов», Хаммади Мустафа Абдул Маджид Хамид «Метод модифицирования цементных бетонов нанораствором», Алтынник Н.И. «Газобетон автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора», Волков Д.С. «Комплексные подходы к характеристике наноалмазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов», Ермолин М.С. «Фракционирование нано- и микрочастиц во вращающихся спиральных колонках при анализе полидисперсных образцов», Аловиддинов А.Д. «Исследование структуры механических и электрофизических свойств природных волокон, модифицированных наноразмерными частицами», Киселев Д.Г. «Наномодифицированные серные вяжущие вещества для строительных материалов общестроительного и специального назначения», Емельянов А.И. «Полимерные металлсодержащие нанокомпозиты на основе 1-винил-1,2,4-триазола», Серхачева Н.С. «Полистирольные суспензии, содержащие наночастицы оксидов металлов», Коротких Д.Н. «Повышение прочности и трещиностойкости структуры современных цементных бетонов: проблемы материаловедения и технологии», Соловьева Т.А. «Эффективные цементные композиции, модифицированные углеродными материалами» и др.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, наноматериалы, бетон, наноразмерные частицы, наномодифицирование, нанотехнологии в строительстве, нанокомпозиты, цементный камень, наноструктуры.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-96-114

Машиночитаемая информация о СС-лицензии в метаданных статьи (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Обзор результатов диссертационных исследований в области нано технологий и наноматериалов. Часть 3</span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-4-2015/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-4-2015/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.
```



Повышение прочности бетона углеродными нанотрубками с применением гидродинамической кавитации

Особенности получения и свойства УНТ

Одним из популярных способов получения УНТ является метод электродугового синтеза. Получение УНТ осуществляется в заполненной инертным газом герметичной камере установки при давлении ниже или несколько выше атмосферного. В процессе синтеза между электродами создается разность потенциалов, приводящая к возникновению электрической дуги от анода к катоду, в результате горения которой происходит возгонка и перенос материала анода на катод. Катодный осадок состоит из образований столбчатого строения, расположенных вдоль оси электродов. Данные новообразования имеют диаметр порядка 50–250 нм и содержат частицы многослойных УНТ, ориентированных в большинстве случаев перпендикулярно оси электрода.

На сегодняшний день выделяют два различных механизма образования УНТ. Согласно первой модели рост УНТ происходит вследствие присоединения атомов углерода или фрагментов из паровой фазы к висячим связям на концах открытых УНТ, что блокирует образование «шапочек». По второй модели, рост нанотрубок представляется закрытым и осуществляется за счет прикрепления углерода к топологическим дефектам в «шапочках» УНТ. Структура и свойства получаемого углеродного наноматериала во многом зависят от условий и параметров проведения процесса синтеза, таких как напряжение между электродами, давление в герметичной камере, сила и плотность тока, свойства и скорость подачи инертного газа. Помимо этого, характеристики наноматериала зависят от размеров реакционной камеры, длительности процесса синтеза, природы, чистоты и геометрической формы электродов.

В ряде работ описываются: способ увеличения объема синтезируемых УНТ за счет уменьшения плотности тока, диаметра анода и усиления давления инертного газа в герметичной камере; процесс, при котором в зависимости от параметров давления произведенный углеродный наноматериал состоит из различного числа фуллеренов и УНТ. При этом установлено, что повышение давления способствует возрастанию содержания УНТ. Согласно имеющимся данным существует зависимость между количеством УНТ и парциальным давлением газа. Данная зави-



симось имеет максимум, характерный для каждого конкретного вида газа, при значениях которого возможен максимальный выход УНТ.

В процессе электродугового синтеза метан распадается на C_2H_2 и H_2 , в связи с чем была предпринята попытка синтезировать УНТ в потоке H_2 . Более высокая теплопроводность H_2 по сравнению с инертными газами способствует тому, что объем УНТ, произведенный в атмосфере H_2 при давлении 13 кПа, сопоставим с объемом УНТ, полученным с использованием инертного газа при давлении 66 кПа. При исследовании структуры УНТ, синтезируемых в потоке H_2 , обнаружено увеличение длины отдельных нанотрубок, вероятнее всего обусловленное тем, что в процессе роста атомы H_2 примыкают к висячим связям на концах УНТ, препятствуя замыканию концов нанотрубок и образованию «шапочек».

Как отмечалось ранее, свойства углеродного наноматериала зависят не только от параметров электродугового процесса и вида газового сырья, но и от характеристик материалов, задействованных при создании электродов для синтеза УНТ. В практике же наиболее часто применяются электроды на основе высокочистого графита. Полученные при этом УНТ характеризуются достаточно высокой степенью однородности и чистотой.

Известны случаи, когда исследователи в качестве материала для производства электродов использовали карбонизированные угли. Присутствие значительного количества нелетучих соединений в объеме угля служит причиной загрязнения результирующих УНТ и, как следствия, ухудшения качества продукта в целом.

УНТ особого строения были синтезированы с использованием электродов на основе специального графита. Причем некоторые из внутренних слоев многослойных УНТ состояли из BN, в то время как внешний слой представлял собой графеновую поверхность. Уникальность таких УНТ заключается в различии электронных свойств составляющих их слоев, что позволяет говорить о возможности их применения для создания электронных приборов, обладающих радиальными гетеропереходами.

Иначе говоря, изменение химического состава электродов способствует изменению структуры свойств получаемых УНТ. Установлено, что введение в графитовый анод небольшого количества каталитических добавок в виде мелкодисперсного порошка металлов или их смесей влияет на структуру и приводит к повышению выхода УНТ.

Результаты исследования показали, что использование биметаллических катализаторов Ni–Y, Ni–Fe, Co–Ni, Co–Y, Co–Fe вызывает появ-



ление новообразований в виде мягкого пояса на поверхности катодного осадка, содержащего порядка 70–90% однослойных УНТ. В ходе микроструктурного исследования выявлено, что УНТ имеют упорядоченное строение и средний диаметр порядка 1,3 нм, при этом их концы закрыты сферическими «шапочками» и не содержат остаточных частиц металлического катализатора, в то время как применение катализаторов на основе одного металла (Си, Fe, Ni) способствует образованию паутиноподобного осадка между катодом и стенками камеры, состоящего из небольшого количества однослойных УНТ диаметром от 0,8–1,1 нм, фуллеренов, аморфного углерода и частиц графита.

Особо стоит отметить класс борсодержащих соединений для получения УНТ по электродуговой технологии. Использование В, B_2O_3 , а также ВВ увеличивает выход хорошо графитизированных, длинных УНТ, концы которых закрыты «шапочками», содержащими В. Присутствие бора в газовой фазе значительно уменьшает содержание частиц, что способствует снижению уровня конденсированности образующихся наноструктур, а в некоторых случаях и появлению индивидуальных УНТ.

Принцип формирования УНТ в присутствии катализатора отличается от описанного выше и основывается на адсорбции атомов углерода на поверхность каталитических частиц. При этом в зависимости от размеров катализатора механизмы формирования структуры УНТ могут различаться. В случае, если средний размер катализатора в десятки раз превышает диаметр УНТ, то на его поверхности образуется множество собранных в пучок закрытых УНТ. Вместе с этим, если размер катализатора сопоставим с диаметром УНТ, каталитическая частица перемещается вместе с растущим концом, что может приводить к возникновению самостоятельных УНТ.

Особенности диспергирования УНТ в водной среде для производства бетонных смесей

Экспериментальные исследования в рамках настоящей диссертационной работы были реализованы на базе кафедр: «Строительного производства» ВлГУ, «Строительных материалов и технологий» МГУПС (МИИТ), а также центра коллективного пользования БГТУ им. В.Г. Шухова. В работе использованы современные способы изучения прочностных свойств, структуры и фазового состава материалов. Выбор методов



исследования был определен на основе анализа целей настоящей диссертационной работы и типа используемых материалов.

Планирование эксперимента является средством получения математической модели, описывающей протекание различных технических, физических, химических процессов, позволяющее сократить время и средства, а также повысить производительность труда исследователя. Основная задача планирования эксперимента заключается в установлении минимального числа опытов, условий их проведения и выборе методов математической обработки результатов. Частным случаем планирования эксперимента является метод Бокса-Уилсона, называемый также методом крутого восхождения. Данный способ представляет собой процесс выбора количества и условий проведения опытов, минимально необходимых для нахождения экстремальных экспериментов, результатами которых является оптимальное значение изучаемого параметра. По методике Бокса-Уилсона опыты проводятся сериями, при этом в каждой серии одновременно изменяются все факторы. Цель исследования должна носить четкую формулировку и иметь количественную оценку. Результаты эксперимента используются для разработки математической модели исследуемого процесса. Под математической моделью понимается уравнение, связывающее параметр оптимизации с факторами варьирования.

В рамках настоящей работы изучали влияние на свойства водных дисперсий с УНТ таких существенных факторов, как время кавитационной обработки и концентрация сурфактанта. Основные физико-механические характеристики результирующего материала, подвергающегося наномодифицированию, зависят от качества указанных дисперсий. В качестве параметра оптимизации принимали показатель количества неагломерированных УНТ в объеме жидкой среды. Оценка количества отдельных УНТ в коллоидном растворе производили посредством спектрофотометрии в ультрафиолетовой области длин волн. Длительность диспергационной обработки, концентрация поликарбоксилатного пластификатора были определены как факторы, влияющие на параметр оптимизации.

За основу плана проведения экспериментальных исследований приняли центральный композиционный ортогональный план полного факторного эксперимента второго порядка. Такой тип плана является точным и не требует большого объема вычислений.



Работы в соответствии с планом эксперимента были осуществлены с помощью матрицы планирования, в которой использовались кодированные значения факторов: 1 – минимальный, 0 – средний, +1 – максимальный. Уровни и интервалы варьирования выбирали на основе априорных данных технической литературы таким образом, чтобы предусмотренное планом сочетание факторов было возможно реализовать в реальных технологических условиях. Для исключения систематических ошибок опыты, предусмотренные матрицей планирования, проводили в случайной последовательности. Порядок проведения опытов выбирался по таблице случайных чисел.

На начальном этапе реализовывали опыты в области значений уровней факторов. По результатам проведенных опытов находили дисперсию воспроизводимости эксперимента. На основании полученных данных записывали уравнение регрессии в виде полинома второй степени, вычисляли его коэффициенты.

Выражение полинома имеет вид:

$$y = 2,0 + 0,90x_1 + 0,22x_2 - 0,31x_1^2 + 0,11x_2^2 + 0,13x_1x_2, \quad (1)$$

где y – значение параметра оптимизации; x_1, x_2 – кодированные значения для факторов, влияющих на параметр оптимизации.

Статическую значимость полученных коэффициентов модели оценивали сравнением их абсолютной величины с доверительным интервалом, а также при помощи критерия Стьюдента. После чего проверяли гипотезу адекватности выбранной модели по критерию Фишера.

На втором этапе, после проверки адекватности модели, производили переход к методу крутого восхождения для выявления оптимальных значений факторов планирования. Установленные значения факторов варьирования использовали при синтезе дисперсий для модифицирования матрицы цементного камня.

Поверхностная модификация УНТ кислородсодержащими группами

Присутствие кислородсодержащих групп на поверхности УНТ оказывает влияние на гидратацию цементного клинкера, ускоряя протекание самого процесса. Гидратация на ранней стадии происходит за счет растворения клинкерных фаз поверхности зерна и перехода в рас-



твор гидрат ионов, которые откладываются вблизи цементных зерен, образуя оболочку из первичных гидратов в виде проницаемой мембраны. Сразу после взаимодействия цемента с водой наступает насыщение раствора ионами Ca по $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что вызывает замедление процессов гидратации и установление индукционного периода, в течение которого растворение фаз цементного клинкера идет крайне медленно. Длительность индукционного периода составляет приблизительно 2 часа, за это время раствор в несколько раз перенасыщается ионами Ca^{2+} , что приводит к образованию кристаллов портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и аморфных гидросиликатов кальция (C-S-H гель), наступает период ускорения. На этой стадии происходит увеличение скорости растворения исходных фаз и осаждение образующихся продуктов гидратации на поверхности цементных зерен. К моменту, когда толщина слоя достигает 0,5–1 мкм, оболочки соседних зерен начинают срастаться. При уменьшении проницаемости оболочки продукты гидратации откладываются на ее внутренней поверхности. В возрасте 7 суток оболочки имеют толщину порядка 8 мкм, зазор между непрореагировавшим зерном и оболочкой практически отсутствует. Растворение идет по топохимическому механизму, фронт реакции смещается к центру зерна.

Повышение скорости твердения и прочности мелкозернистого бетона в первые 7 дней выдержки объясняется тем, что УНТ оказывают влияние на процессы протекания индукционного периода, периода ускорения и последующего периода замедления растворения клинкерных фаз вплоть до момента заполнения зазора между сросшимися оболочками, состоящими из продуктов гидратации, поверхностью цементных зерен. При этом возможно изменение силикатной структуры и фазового состава цементного камня и, как следствие, повышение физико-механических свойств материала.

Как известно, ионы металлов, находясь в водном растворе, способны сорбироваться на поверхность УНТ. В этом случае сорбционные свойства наночастиц зависят от их поверхностной функционализации, pH водной среды и концентрации самих наноструктур. В ряде работ представлены результаты сорбции катионов Ca^{2+} из водного раствора на поверхность УНТ. Следовательно, на основании изложенного, при гидратации цементного клинкера в присутствии УНТ часть ионов Ca^{2+} , образующихся в ходе реакции гидратации, осаждаются на поверхности нанотрубок, взаимодействуя с гидроксид и силикат ионами и формируя



при этом центры кристаллизации портландита и аморфного геля гидросиликата кальция. Образующиеся таким образом продукты гидратации на поверхности УНТ служат «стоком» для катионов Ca^{2+} , в результате чего растворение клинкерных фаз цементных зерен происходит более интенсивно. Тем самым УНТ играют роль катализаторов, ускоряющих процессы фазообразования и структурообразования, момент прохождения индукционного и ускоренного периодов гидратации.

Стоит отметить, что оболочка вокруг цементных зерен, формирующаяся в течение индукционного и ускоренного периодов, является более проницаемой в связи с тем, что часть гидратных соединений сконцентрирована на поверхности УНТ, что не препятствует ионному обмену между твердой и жидкой фазами. Происходит более полное растворение цементных зерен, в результате чего повышается степень гидратации цементного камня.

В случае немодифицированного цементного теста гидрат ионы, образующиеся за счет растворения фаз цементного клинкера, оседают исключительно на поверхности цементных зерен, образуют оболочку на основе геля гидросиликата кальция. С течением времени толщина оболочек увеличивается, а их ионная проницаемость уменьшается, что является причиной замедления растворения клинкерных фаз, наряду с недонасыщением раствора ионами Ca^{2+} .

Введение углеродного наномодификатора способствует появлению областей повышенной концентрации катионов Ca^{2+} на поверхности УНТ. В этом случае процесс образования продуктов гидратации происходит более интенсивно, т.к. для роста кристаллов портландита и аморфного геля гидросиликата кальция необходимо, чтобы содержание Ca^{2+} в местах их формирования превышало концентрацию насыщенного раствора в 1,5–2 раза. Очевидно, в первую очередь перенасыщение Ca^{2+} наступает именно на поверхности УНТ. В связи с этим, частичное осаждение гидрат ионов на поверхность нанотрубок способствует увеличению ионной проницаемости оболочек вокруг самих зерен цементного клинкера и, как следствие, их более полному и быстрому растворению.

В первые дни выдержки скорость твердения цементных композиций, модифицированных функционализированными УНТ, выше по сравнению с бетоном с добавкой исходных УНТ. Кислородсодержащие группы на поверхности нанотрубок стимулируют более активную сорбцию катионов кальция, в результате чего ускоряются процессы образо-



вания гидратных фаз структуры материала и улучшается ионный обмен между твердой и жидкой фазами.

С целью аргументации данного положения были изучены фазовые составы бетонов в возрасте одних суток. Исследования проводили на предмет выявления изменений содержания аморфной фазы гидросиликата кальция при введении УНТ на основе полнопрофильного РФА по методу Ритвельда. Увеличение содержания аморфной фазы свидетельствует о повышении степени гидратации клинкерных минералов и увеличении прочностных характеристик материала в раннем возрасте. При введении УНТ наблюдаются изменения в количественном содержании аморфной фазы гидросиликата кальция, при этом отличий в качественном составе не обнаружено.

Технология получения дисперсии с УНТ методами гидродинамической кавитации

После подготовки к работе и устранения всех возможных замечаний и неполадок кавитационной установки осуществляют запуск установки по следующей схеме: производят загрузку основных компонентов раствора в рабочую емкость так, чтобы предел допускаемой погрешности дозирования не превышал 3%; включают электропитание двигателя насоса. Далее производят дополнительный контрольный осмотр и пуск установки. Насос, перекачивая раствор из рабочей емкости по соединительным трубам, обеспечивает подачу жидкости в гидродинамический диспергатор под давлением 7–12 атм. Кавитация возникает при прохождении потока через специальные устройства внутри канала кавитатора, происходит образование газовых или парогазовых пузырьков, схлопывание которых сопровождается интенсивными ударными, волновыми процессами с возникновением локальных зон сверхвысоких давлений и температур. За счет этого в процессе точечного ударно-волнового воздействия происходит разделение агломерированных УНТ, переход в коллоидное состояние отдельных углеродных наночастиц. После прохождения через кавитатор раствор по соединительным элементам возвращается в рабочую емкость.

Для обеспечения наиболее полного и оптимального разделения агломерированных УНТ необходимо совершение 50 циклов прохождения потока раствора через канал кавитатора.



С целью предотвращения испарения жидкости от нагрева в результате протекания процессов кавитации необходимо осуществление контроля за повышением температуры обрабатываемого раствора.

Контроль качества технической воды осуществляется на предмет обнаружения изменения окраса и наличия нежелательных примесей.

Данные исследования использовались при разработке технологического регламента для предприятия АНО «НИИЦ ПТ» (Научно-инновационного инжинирингового центра перспективных технологий Международной инженерной академии) на получение водных дисперсий, содержащих УНТ и предназначенных для производства бетонов.

Внедрение полученных результатов осуществлялось на предприятии ООО «НПП «НАНОтех» г. Владимир.

Технико-экономическое обоснование применения УНТ в качестве наномодифицирующей добавки в бетон

Оценку экономической целесообразности использования многослойных УНТ в качестве модифицирующей добавки для цементных композитов проводили на примере расчета себестоимости основных сырьевых компонентов, необходимых для получения мелкозернистого бетона класса по прочности В55. Как известно, цена такого материала зависит от его состава и эксплуатационных свойств. В данном случае основным компонентом, определяющим стоимостные характеристики бетона, является марка используемого цемента и его содержание.

Модифицирование матрицы бетона УНТ приводит к повышению предела прочности на сжатие, что, в свою очередь, позволяет сократить удельный расход цемента на единицу прочности рассматриваемого материала. В данном случае введение в объем бетона 0,05% исходных УНТ в массу вяжущего способствовало повышению удельной прочности примерно в 1,5 раза. Значение сэкономленных средств определяли как разницу в стоимости между количеством сырьевых компонентов, необходимых для производства бетона класса В55 традиционного состава, и аналогичного по классу бетона, полученного за счет введения в его состав углеродного наномодификатора. Стоимость одного грамма многослойных УНТ выбиралась на основе анализа коммерческих предложений российских и зарубежных компаний, специализирующихся на производстве и реализации углеродных наноматериалов.



Для специалистов также представляют интерес результаты следующих исследований:

1. Подгорный И.И. «Материалы автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора на основе магматических пород кислого состава» [2];
2. Сатюков А.Б. «Наномодифицированное композиционное вяжущее для специальных строительных растворов» [3];
3. Хаммади Мустафа Абдул Маджид Хамид «Метод модифицирования цементных бетонов нанораствором» [4];
4. Алтынник Н.И. «Газобетон автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора» [5];
5. Волков Д.С. «Комплексные подходы к характеристике наноалмазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов» [6];
6. Ермолин М.С. «Фракционирование нано- и микрочастиц во вращающихся спиральных колонках при анализе полидисперсных образцов» [7];
7. Аловиддинов А.Д. «Исследование структуры механических и электрофизических свойств природных волокон, модифицированных наноразмерными частицами» [8];
8. Киселев Д.Г. «Наномодифицированные серные вяжущие вещества для строительных материалов общестроительного и специального назначения» [9];
9. Емельянов А.И. «Полимерные металлсодержащие нанокомпозиты на основе 1-винил-1,2,4-триазола» [10];
10. Серхачева Н.С. «Полистирольные суспензии, содержащие наночастицы оксидов металлов» [11];
11. Коротких Д.Н. «Повышение прочности и трещиностойкости структуры современных цементных бетонов: проблемы материаловедения и технологии» [12];
12. Соловьева Т.А. «Эффективные цементные композиции, модифицированные углеродными материалами» [13] и др.



Редакция электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал» предлагает магистрантам, аспирантам, докторантам опубликовать результаты своих исследований в области нанотехнологий и наноматериалов в строительстве, ЖКХ и смежных отраслях экономики [14].

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**При использовании материала данной статьи
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Карпов А.И. Обзор результатов диссертационных исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 3 // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 4. – С. 96–114. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-96-114.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Karpov A.I. An overview of the results of dissertation research in the field of nanotechnology and nanomaterials. Part 3. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 4, pp. 96–114. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-96-114. (In Russian).



Библиографический список:

1. *Петрунин С.Ю.* Повышение прочности бетона углеродными нанотрубками с применением гидродинамической кавитации: дис. канд. техн. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dslib.net/stroj-materialy/povyshenie-prochnosti-betona-uglerodnymi-nanotrubkami-s-primeneniem.html> (дата обращения: 25.05.2015).
2. *Подгорный И.И.* Материалы автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора на основе магматических пород кислого состава: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).
3. *Сатюков А.Б.* Наномодифицированное композиционное вяжущее для специальных строительных растворов: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).
4. *Хаммади Мустафа Абдул Маджид Хамид.* Метод модифицирования цементных бетонов нанораствором: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).
5. *Карпов А.И.* Обзор результатов диссертационных исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 2 // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 2. – С. 127–138. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-127-138](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-127-138).
6. *Волков Д.С.* Комплексные подходы к характеристике наноалмазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).
7. *Ермолин М.С.* Фракционирование нано- и микрочастиц во вращающихся спиральных колонках при анализе полидисперсных образцов: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).
8. *Аловиддинов А.Д.* Исследование структуры механических и электрофизических свойств природных волокон, модифицированных наноразмерными частицами: Автореф. дис. канд. физ-мат. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).



9. *Карпов А.И.* Обзор результатов диссертационных исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 1. – С. 107–126. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-107-126.
10. *Емельянов А.И.* Полимерные металлсодержащие нанокомпозиты на основе 1-винил-1,2,4-триазола: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).
11. *Серхачева Н.С.* Полистирольные суспензии, содержащие наночастицы оксидов металлов: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).
12. *Коротких Д.Н.* Повышение прочности и трещиностойкости структуры современных цементных бетонов: проблемы материаловедения и технологии: Автореф. дис. д-ра тех. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).
13. *Соловьева Т.А.* Эффективные цементные композиции, модифицированные углеродными материалами: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 25.05.2015).
14. *Гусев Б.В.* Развитие нанотехнологий – актуальнейшее технологическое направление в строительной отрасли // Нанотехнологии в строительстве. – 2011. – Т. 3, № 2. – С. 6–20. – URL: http://nanobuild.ru/ru_RU (дата обращения: 25.05.2015).

Контакты**e-mail: info@nanobuild.ru**