



[6] 2018 6[1]

АГГ+ часопис за архитектуру, грађевинарство, геодезију и сродне научне области
ACEG+ Journal for Architecture, Civil Engineering, Geodesy and other related scientific fields

040-046

Прегледни научни рад | Scientific review paper

UDK I UDC 66.017/.018:691]:624.012.45

DOI 10.7251/AGGPLUS1806050M

Рад примљен | Paper received 16/06/2018

Рад прихваћен | Paper accepted 08/08/2018

Област *Грађевинарство* | Scientific field *Civil Engineering*

Siniša M. Vučenović

Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet, Mladena Stojanovića 2, Banja Luka, Republika Srpska, BiH, sinisa.vucenovic@pmf.unibl.org

Jovan P. Šetrajčić

Univerzitet „Union – Nikola Tesla“, Fakultet za sport, Narodnih heroja 30/1, Novi Beograd, Srbija, jovan.setrajcic@gmail.com

NANOTEHNOLOGIJE U
GRAĐEVINSKIM
MATERIJALIMA

NANOTECHNOLOGY IN
BUILDING
MATERIALS

Прегледни научни рад
Review scientific paper
Рад прихваћен | Paper accepted
08/08/2018
UDK I UDC
66.017/.018:691]:624.012.45
DOI
10.7251/AGGPLUS1806050M

Siniša M. Vučenović

Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet, Mladena Stojanovića 2, Banja Luka, Republika Srpska, BiH, sinisa.vucenovic@pmf.unobl.org

Jovan P. Šetrajčić

Univerzitet „Union – Nikola Tesla“, Fakultet za sport, Narodnih heroja 30/I, Novi Beograd, Srbija, jovan.setrajcic@gmail.com

NANOTEHNOLOGIJE U GRAĐEVINSKIM MATERIJALIMA

РЕЗИМЕ

Nanotehnologije su u stanju pružiti velike mogućnosti u unapređivanju, prvenstveno termodinamičkih i mehaničkih, osobina građevinskih materijala, najčešće betona i betonskih konstrukcija. Nanomaterijali poboljšavaju održivost, izdržljivost, ali i neka druga svojstva kao što je, npr., mogućnost samočišćenja. Naučna istraživanja nanostruktura su u stalnom porastu, pružajući nova saznanja o potencijalu njihove primjene u građivinarstvu, čime se otvaraju mnogobrojne mogućnosti u poboljšanju karakteristika, ali i smanjenju troškova proizvodnje i ugradnje građevinskih materijala. Ovaj rad će dati pregled nekih osnovnih definicija nanotehnologija i karakterizacije nanostruktura, kao i nanoaditiva koji su danas najznačajniji u unapređenju građevinskih (betonskih) proizvoda.

Ključne riječi: *nanotehnologije, nanomaterijali, beton, cement*

NANOTECHNOLOGIES IN BUILDING MATERIALS

ABSTRACT

Nanotechnologies are capable of giving great possibilities in improving mostly thermodynamical and mechanical properties of civil engineering materials, primarily concrete constructions. Nano-materials improve sustainability, durability and some other properties, such as the possibility of self-cleaning.

The scientific research on nanostructures is on a permanent boosting, providing new cognition on the potential of their application in civil engineering, which opens many possibilities in improving characteristics and reducing costs in the production and installation of materials. This paper will give a review of a general definition of nanotechnologies, their characterization and nano-additives which are today most significant in improving civil engineering (concrete) materials.

Keywords: *nanotechnology, nanomaterials, concrete, cement*

1. UVOD

Nanotehnologiju danas možemo definisati preko više definicija. U početku razvoja tehnike i tehnologije na nanonivou, ona se smatrala za oblast nauke i tehnologije u kojoj presudnu ulogu imaju dimenzija i tolerancija u intervalu od 0,1 do 100 nm [1], a danas je prihvaćena definicija da je nanotehnologija tehnika funkcionalnih sistema na molekularnom nivou [2]. U suštini, naučnici se nanotehnologijim bave odavno, naročito hemičari, ali danas je nanotehnologija multidisciplinarna u pravom smislu te riječi. Osim hemijskih inženjera, njome se bave fizičari, biolozi, medicinari, ali i mnogi drugi, posebno iz tehničkih disciplina, neophodnih zbog potencijalne primjene.

Nanomaterijali ili sistemi na nanodimenzionom nivou mogu se nalaziti u raznim strukturnim oblicima. Osnovna podjela ovih materijala vrši se na osnovu dimenzija karakterističnih za ograničenje stepena slobode kretanja (kvazi)čestica koje se u posmatраниh nanostrukture javljaju (najčešće elektrona, ali i fotona – kvantna mehaničkog oscilovanja, eksitona – kulonovski vezanih stanja elektrona i šupljina, i drugih). Tako, na primjer, izduženi oblik nanostrukture u obliku žica ili gredica nazivamo 1D (jednodimenzioni) nanomaterijal, jer se (kvazi)čestice u njima „nesmetano“ kreću samo duž jedne karakteristične dimenzije, dok je kretanje duž druga dva pravca potpuno ograničeno ili konfinirano – diskretno ograničeno. Riječ „nesmetano“ smo namjerno stavili u znake navoda, jer apsolutno neometan oblik kretanja (kvazi)čestica unutar nanostrukture postoji samo u superprovodnim materijalima, o čemu svakako ovdje nije riječ. Nanostrukture koje imaju oblik tankih ili ultratankih filmova nazivaju se i 2D nanomaterijali, jer se sloboda kretanja (kvazi)čestica vrši u dve nezavisne dimenzije (npr. duž x i y pravaca), dok je duž treće ose (z) kretanje ograničeno (više o ultratankim filmovima i diskretnosti stanja i energija u njima pogledati npr. u [3–5]). Na kraju, nanočestice predstavljaju kvantne čestice ili 0D nanomaterijale čija je konfiniranost prisutna duž sve tri ose pravouglog koordinatnog sistema.

Nanomaterijali se fabrikuju na dva osnovna i dijametralno suprotna načina: „top-down“ i „bottom up“. Prvi način („odozgo prema dolje“) koristi metode koje uključuju usitnjavanje (mljevenje) makroskopskih materijala sve do nanodimenzija. Drugi način („odozdo prema gore“), koji se naziva i molekulska nanotehnologija, podrazumijeva proizvodnju (slaganje ili pakovanje) nanomaterijala od osnovnih konstituenata – molekula ili atoma. Ovo slaganje vrše asembleri – hipotetičke mašine koje su u stanju da proizvode nanomaterijale na ovaj specifičan način. Iako se veliki broj modernih tehnologija oslanja i dalje na „top-down“ pristup, čini se da je molekulska nanotehnologija ipak ta od koje se mnogo više očekuje i koja bi trebala da da nove pristupe u elektronici, medicini, energetskom sektoru, bioinženjeringu, informacionim tehnologijama, vojnoj industriji itd.

Karakterizacija nanomaterijala zahtijeva mjerenje, odnosno određivanje njegovih fizičkih, hemijskih i mehaničkih svojstava. Za ovo su razvijene mnoge metode koje imaju visoku prostornu rezoluciju. Prve primjene nanotehnologije u nauci o materijalima bazirale su se na mjerenju mehaničkih osobina, metodama nano-utiskivanja ili tribološkim metodama (metode koje mjere koeficijent trenja prilikom „grebanja“ po površini). Revoluciju u metodama karakterizacije nanomaterijala su donijeli elektronski mikroskopi. AFM (*Atomic Force Microscope*) ili mikroskop atomske sile donio je ne samo prednost u karakterizaciji nanomaterijala, već i u molekularnoj nanotehnologiji, jer je AMF omogućio i manipulaciju molekulima, tj. njihovo pomjeranje u željenom pravcu i/ili postavljanje u željenu poziciju, što je značilo da se pomoću AFM ostvarila i „bottom-up“ primjena. Međutim, postoje metode

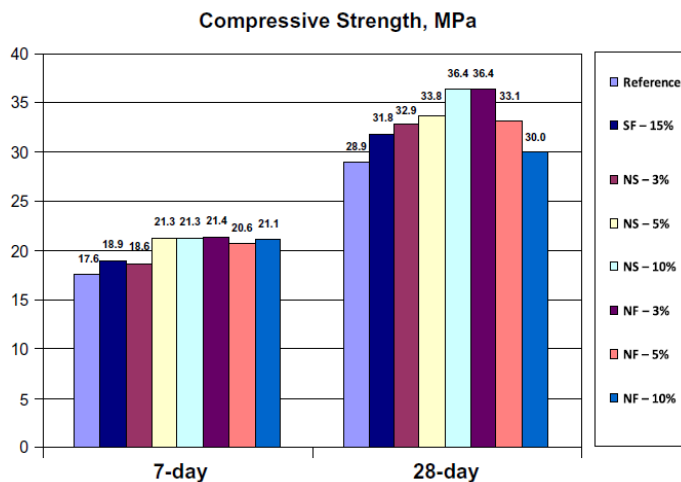
karakterizacije nanostrukture koje uključuju i druge načine, poput rasijanja neutrona ili X-zračenja, ali i razne spektroskopije. Metode, koje uključuju rasijanje čestica ili svjetlosti (x-zraka) na nanostrukturama, zasnivaju se na činjenici da, prilikom sudara čestica (fermiona) ili fotona na nanostrukturama, rasijane čestice ili fotoni nose sa sobom informaciju o meti s kojom su se sudarili. Ovo je utemeljeno na kvantnoj prirodi čestica i ima opravdanje u hipotezi De Brojla, po kojoj sve čestice imaju i talasnu prirodu. Upravo na taj način može se objasniti i zašto sudari „nose“ informaciju o meti sudara. Za karakterizaciju nanostrukture u građevinskim materijalima naročito korisne mogu biti i nuklearne metode, poput NMR (nuklearne magnetne rezonance), čija prostorna rezolucija dostiže veličinu nukleusa (protona).

2. NANOINŽENJERING GRAĐEVINSKIH MATERIJALA

Građevinski materijali kojima se dodaju odabrani nanostrukturirani materijali znatno poboljšavaju svoje fizičke karakteristike, pa se nanoinženjering ili nanomodifikovanje građevinskih materijala danas veoma ubrzano razvija. Jedan od najznačajnijih materijala u građevinarstvu jeste cement, pa se u tom pravcu razvijaju različiti aditivi, poput superplastičnih čestica, nanočestica ili nanoojačivača, koji se dodaju cementu. Oni se mogu primijeniti u pripremi betona kod cementa u čvrstoj, kao i u tečnoj fazi, na graničnim površima između čvrstih i tečnih faza, ili granicama između čvrstih faza [6]. Postoje od ranije razvijene metode kojima su neke fizičko-hemijske karakteristike betona poboljšane, kao npr. tačka mržnjenja betona. Međutim, ovdje ćemo se primarno baviti pregledom poboljšanja mehaničkih osobina građevinskih materijala.

U keramikama su nanočestice dodavane još u doba Rimljana (jedan od napoznatijih primjera je Likurgusov pehar, koji zbog nanočestica mijenja boju svjetlosti kada je osvijetljen izvana ili iznutra). Međutim, čini se da su nanočestice u ovim proizvodima završile više slučajno nego što je to bilo kontrolisano. Cilj nanotehnologija je ipak kontrolisano i svjesno dodavanje nanostrukture u finalne proizvode, tj. u toku proizvodnog procesa.

Dodavanje nanočestica SiO_2 u beton rezultovalo je povećanjem njegove čvrstoće i ovo povećanje je znatno veće od čvrstoće koju bi beton imao kada bismo dodavali makroskopski (ili bulk) SiO_2 [7]. Na slici 1 prikazana je čvrstoća nakon 7 i nakon 28 dana od kada se u beton dodaju različite koncentracije nanočestica SiO_2 (na slici označeno sa NS) u poređenju sa onima kada se u beton dodaju različite koncentracije čestica nanoželjeza (NF) i makroskopski SiO_2 (SF). Nanoželjezo (Fe_2O_3), osim što povećava čvrstinu betona (slika 1) – mijenja i vrijednost zapreminske otpornosti materijala u zavisnosti od primijenjene sile opterećenja. U tom slučaju beton ojačan nanoželjezom može samostalno da odmjeri, tj. da „osjeti“ primijenjeno opterećenje, u slučaju da su na takve betonske konstrukcije postavljeni određeni senzori koji mjere otpornost u realnom vremenu i na datim mjestima.



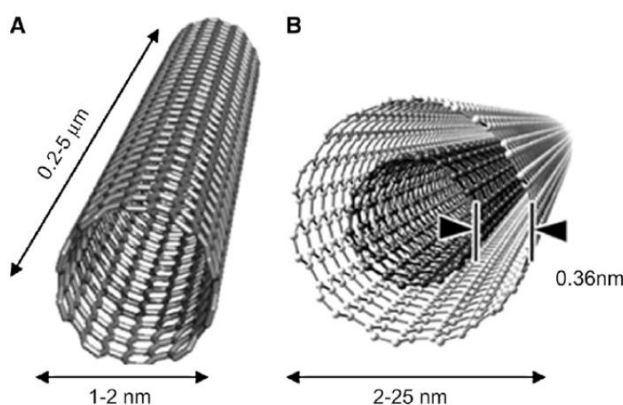
Slika 1. Kompresiona čvrstoća cementnog maltera nakon 7 i 28 dana pri različitim koncentracijama nano-SiO₂ (NS), različitim koncentracijama nanoželjeza (NF) i s 15% udjela makroskopskog (bulk) SiO₂ (slika prikazana iz [7])

Objašnjenje zašto nanočestice tako značajno pojačavaju čvrstinu betona leži u velikom odnosu površine u odnosu na zapreminu kod nanočestica u poređenju sa istim odnosom kod makroskopskih čestica. Ova činjenica nanočestice čini superiorno hemijski reaktivnijim i zbog toga one lakše stupaju i u hemijske reakcije prilikom očvršćavanja betona. Osim nano-SiO₂, postoje mnogobrojna istraživanja sa dodavanjem i drugih nanočestica: nano-TiO₂, nanoalumine (Al₂O₃) i nanogline [8–10]. Na primjer, nanočestice TiO₂ pokazale su se kao veoma efektivne u procesima samočišćenja, ali i u procesima fotokatalitičke degradacije različitih zagađivača kao što su No_x, CO, hlorofenola i aldehida (zagađivači koji potiču iz vozila sa motorima sa unutrašnjim sagorijevanjem ili industrijskih postrojenja) [11]. Naime, ove nanočestice ulaze veoma lako u hemijske reakcije sa ovim zagađivačima i vežu ih na sebe i prilikom atmosferskih padavina skidaju sa fasada ili puteva u kojima su ugrađeni. Interesantno je da su ove nanočestice već ugrađene na fasadama pojedinih zgrada u Evropi i Japanu, a jedna mala dionica puta izvan Milana je asfaltirana uz korištenje ovih nanočestica kao ekoloških pročišćivača. Osim osobina čišćenja, pokazano je da nanočestice TiO₂ pozitivno utiču na kompresionu čvrstinu, kao čvrstinu kod savijanja, ali i povećavaju otpornost na abrazivno habanje [12].

Posebno interesantno je ojačavanje betonskih konstrukcija dodavanjem 1D nanostrukture u građevinske materijale na bazi cementa. Ovdje su iskorištena ugljenična nanovlakna, a posebno ugljenične nanotube [13]. Ove posljednje su se pokazale kao nanostrukture sa značajno boljim fizičkim karakteristikama u odnosu na neke makroskopske materijale koji su smatrani veoma čvrstim materijalima (poput čelika). Na primjer, njihov modul elastičnosti je reda veličine TPa, dok je njihova čvrstoća na izvlačenje reda veličine GPa. Osim veoma dobrih mehaničkih osobina, ugljenične nanotube pokazuju i izuzetne hemijske i elektronske osobine. One se mogu pojaviti u dvije morfološke forme [14] – kao jednozidne (SWCNT – Single Wall Carbon Nanotube) ili višezidne (MWCNT – Multi Wall Carbon Nanotube), slika 2.

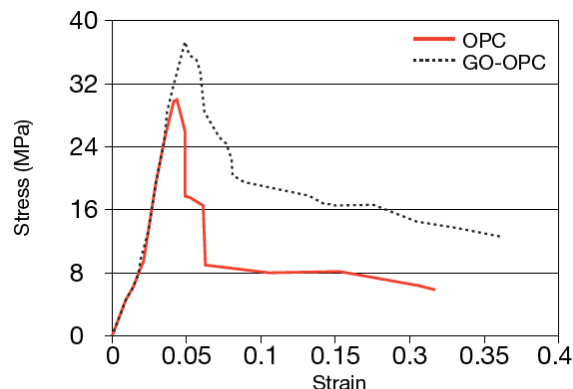
Ojačavanje betona, tj. povećanje njegove čvrstoće, za sobom povlači problem povećanja njegove krutosti i smanjenje elastičnosti. U tom smislu je i bilo za očekivanje da korištenje SWCNT ili MWCNT može značajno povećati čvrstinu, ali i elastičnost betona. Međutim, izazovi upotrebe ovih nanostrukture u betonu su u njihovoj pravilnoj disperziji u cementnoj smješi,

kako radi velike hidrofobnosti, tako i zbog velike međusobne privlačne sile – koja ove nanostrukture aglomerirše (ili formira klastere). Uz sve to postoji i ne tako beznačajan problem – i dalje visoka cijena ovih nanostrukture. Jednim dijelom ovaj problem se pokušava riješiti s ugljениčnim nanovlaknima (CNF – Carbon Nano Fibers). Proizvodnja ovih struktura je relativno jeftinija, jer se dobijaju hemijskom kondenzacijom iz gasne faze (CVD – Chemical Vapor Deposition), ali su ova vlakna znatno krupnija (dijametar CNF nerijetko prelazi i nekoliko μm – što znači da ovdje ne možemo ni govoriti o upotrebi nanotehnologije, jer je ona u domenu mikrotehnologija). Često njihov oblik gubi pravilnu koncentričnu strukturu, a postoji i veliki broj defekata. Sve ovo rezultuje činjenicama da su fizičke, a naročito mehaničke osobine CNF dosta slabije u poređenju sa nanotubama – ali ojačanje betona i sa ovakvim CNF je znatno bolje u pređenju sa običnim (nedopiranim) betonom. Posljednja istraživanja pokazuju da se upotrebom malih količina CNT ili CNF može uspješnije povećati elastičnost betona bez gubitka njegove čvrstoće [15].



Slika 2. Prikaz: A – jednozidne i B – višezidne (ovdje prikazane dvozidne) nanotube. (slika preuzeta iz [14])

Posljednjih godina najviše istraživana 2D nanostruktura jeste grafen. Ona predstavlja monosloj ugljenikovih atoma, poređanih u jednoj ravni i u formi pčelinjeg saća. Grafen zapravo čini gradivni element za sve SWCNT i MWCNT, ali i druge nanostrukture, poput fulerena – velikog molekula sačinjenog od ugljenikovih atoma u obliku koji veoma podsjeća na fudbalsku loptu (najznačajniji fuleren je molekul C_{60}). Na primjer, SWCNT ćemo dobiti ako grafen „uroliamo“ ili savijemo u tubu, cijev. Naravno, postoji određen (i konačan) stepen slobode na koji način ćemo da vršimo „rolovanje“ grafena, jer se u konačnom stanju molekuli ugljenika moraju „složiti“ u pravilnu formu i sa minimumom potencijalne energije, kako bi dobijena nanostruktura bila stabilna. Upravo ovaj konačan broj načina „rolanja“ grafena u SWCNT daje i širok dijapazon fizičkih osobina (uglavnom elektronskih) kod nanotuba. Dodavanje grafen-oksida kao ojačavajućih nanostrukture u beton istraženo je u radovima [16–18], a na slici 3 su prikazane mehaničke karakteristike običnog cementa (OPC – Ordinary Portland cement) u poređenju sa grafen-oksidom ojačanim cementom (GO-OPC). Vidljivo je poboljšanje čvrstoće na kompresiju od 46%.



Slika 3. Mehaničke karakteristike običnog cementa (OPC) i grafen-oksikom ojačanog cementa (GO-OPC) [18]

3. ZAKLJUČAK

U radu je dat opšti pregled nanomaterijala, kako po njihovim dimenzionim karakteristikama u pogledu konfiniranosti kretanja (kvazi)čestica u njima, tako i po načinu njihovog fabrikovanja – na „top down“ i „bottom up“ pristup. Karakterizacija nanomaterijala obuhvata elektronsku mikroskopiju (jer je optička sa vidljivom svjetlošću i X-zracima ili isuviše „gruba“ ili nema dovoljnu rezoluciju za posmatranje objekata na nanonivou), difrakcione, spektroskopke metode, kao i nuklearnu magnetnu rezonancu. AFM mikroskopija se više koristi u karakterizaciji građevinskih materijala, jer su oni mahom dielektrični (tj. električno slabo ili potpuno neprovodni materijali), pa se ostale mikroskopske metode koje koriste tunel-efekat ne mogu koristiti (osim ako se posmatrana površina ne napari nekim metalom i načini električno provodnom).

Ideja korištenja nanostrukture u građevinskim materijalima, sačinjenih prvenstveno od cementa – betona i betonskih konstrukcija, dolazi od potrebe da se ovi proizvodi načine što čvršćim, ali i elastičnijim. U radu je dat pregled nekih rezultata mehaničkih svojstava betona dopiranih nano-SiO₂, nanoželjezom, nano-TiO₂, nanoaluminom (Al₂O₃) i nanoglinom. Svi oni povećavaju mehaničku čvrstoću betona, dok nano-TiO₂ omogućava i svojstva samočišćenja, ukoliko su ove nanočestice primijenjene u površinskom sloju betona ili asfalta. Posebno je dat uticaj dopiranja betona ugljeničnim nanotubama (SWCNT i MWCNT), kao i ugljeničnim nanovlakanim (CNF), na koji način se povećavaju i elastične osobine betona. Dopiranje cementa grafenom, koji predstavlja osnovni gradivni element svih karbonskih nanostrukture, poseban je predmet naučnih istraživanja, koja pokazuju značajno povećanje neophodnih mehaničkih osobina.

Problemi (ne)ravnomjerne raspodjele nanostrukture u betonskim proizvodima, njihove pravilne i unaprijed planirane primjene određenih koncentracija radi efikasne upotrebe i maksimalnog pojačanja potrebnih mehaničkih osobina, zatim ekonomska opravdanost njihovog korištenja, ali posebno i pitanja biohazarda i toksičnosti dopiranih materijala i (ne)mogućnost njihovog adekvatnog recikliranja, ostaju prioritetni predmet daljih istraživanja iz ove oblasti.

Zahvalnost: Istraživanje u ovom radu je djelimično pomoglo Ministarstvo nauka i tehnologije u Vladi Republike Srpske, Sekretarijat za nauku i tehnološki razvoj AP Vojvodine (projekat 142-

451-2413/2018-03) i Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekti OI-171039 i TR-34019).

4. LITERATURA

- [1] A. Franks, „Nanotechnology“, *J.Phys.E: Sci. Instrum.* 20:1442–1451, 1987.
- [2] M. Treder, „Nanotechnology at War“, *Bulletin of the Atomic Scientists*, 63(6):57–58, 2007, doi: 10.2968/063006013.
- [3] S. M. Vučenović, J. P. Šetrajčić, „Fizičke specifičnosti materijala i optička pobuđenja u nanomaterijalima, ISBN 978-99955-21-37-0, PMF, BanjaLuka 2014.
- [4] S. M. Vučenović, D. Rodić, J. P. Šetrajčić, „Preferences for Nano-Delivery Optical Multilayer Core-Shell Model“, ISBN: 978-613-4-94013-9, LAP Lambert Academ.Publ., Saarbrücken (Germany) 2018.
- [5] J. P. Šetrajčić, S. K. Jaćimovski, S. M. Vučenović, „Diffusion of Phonons through (along and across) the Ultrathin Crystalline Films“, *Physica A*, 486, 839–848 (2017), doi: 10.1016/j.physa.2017.06.003.
- [6] E. J. Garboszi, „Concrete nanoscience and nanotechnology: Definitions and applications“, *Nanotechnology in construction proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*; Prague, Czech Republic, pp. 81–88, 2009.
- [7] H. Li, H-g. Xiao, J. Yuan, J. Ou, „Microstructure of Cement with Nanoparticles“, *Compos B Eng*; 35(2):185–189, 2004.
- [8] H. Li, M-h. Zhang, J-p. Ou, „Abrasion Resistance of Concrete Containing Nanoparticles for Pavement“, *Wear*, 260(11–12):1262–1266, 2006.
- [9] Z. Li, H. Whang, S. He, Y. Lu, M. Wang, „Investigation on the Preparation and Mechanical Properties of the Nano-Alumina Reinforced Cement Composite“, *Mater Lett*, 60(3):356–359, 2006.
- [10] T-P. Chang, J-Y. Shin, K-M. Yang, T-C. Hsiao, „Materials Properties of Portland Cement Paste with Nano-Montmorillonite“, *J.Mater.Sci*, 42(17):7478–7487, 2007.
- [11] J. Chen, S-s. Poon, „Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications“, *Build Environ*, 44(9):1899–906, 2009.
- [12] H. Li, M-h. Zhang, J-p. Ou, „Flexural Fatigue Performance of Concrete Containing Nanoparticles for Pavement“, *Int.J.Fatig*, 29(7):1292–301, 2007.
- [13] S. M. Stojković, J. P. Šetrajčić, I. D. Vragović, „Electron Configuration of Nanotubes“, *Materials Science Forum* 352:129–134, 2000.
- [14] R. M. Reilly, „Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine“, *J.Nucl.Med.*, 48(7):1039–1042, 2007.
- [15] P. A. Danoglidis, M. S. Konsta-Gdoutos, „Reinforcing Concrete with Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers: A Novel Method to Improve the Modulus of Elasticity“, In: E.Gdoutos, Ed., „Proceedings of the First International Conference on Theoretical, Applied and Experimental Mechanics“, ICTAEM Structural Integrity, vol 5. Springer, Cham, 2018.
- [16] Z. Pan, W. Duan, D. Li, F. Collins, „Graphene Oxide Reinforced Cement and Concrete“, Patent: WO2013096990A1, <https://patents.google.com/patent/WO2013096990A1/en>;
- [17] W. Duan, „Graphene Oxide Reinforced Cement“, Monash University, 2012. <http://www.monash.edu.au/assets/pdf/industry/graphene-oxide-reinforced-concrete.pdf>.
- [18] K. Gong, Z. Pan, A. H. Korayem, L. Qui, F. Collins, C. M. Wang, W. H. Duan, „Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste“, *J.Mater.Civil Eng.*, 27(2):A4014010, 2015.