

UDC 666.972.16, 691.32

Author: URKHANOVA Larisa A., Doctor of Engineering, Professor, Head of department «Production of building materials and articles», East Siberia state university of technology and management; Kluchevskaya st., 40v, Ulan-Ude, Russian Federation, 670013, urkhanova@mail.ru;

Author: LKHASARANOV Solbon A., Ph.D. in Engineering, Senior lecturer of department «Production of building materials and articles», East Siberia state university of technology and management; Kluchevskaya st., 40v, Ulan-Ude, Russian Federation, 670013, solbon230187@mail.ru;

Author: BUYANTUEV Sergey L., Doctor of Engineering, Professor of department «Electric power supply industrial plants and agriculture», East Siberia state university of technology and management; Kluchevskaya st., 40v, Ulan-Ude, Russian Federation, 670013, buyantuevsl@mail.ru;

Author: KUZNETSOVA Anastasia Yu., Master student of department «Production of building materials and articles», East Siberia state university of technology and management; Kluchevskaya st., 40v, Ulan-Ude, Russian Federation, 670013, nastasyu1994@mail.ru

ABOUT THE INFLUENCE OF CARBON NANOMATERIALS ON THE PROPERTIES OF CEMENT AND CONCRETE

EXTENDED ABSTRACT:

The article presents the results of studies on the modification of the cement stone and concrete with carbon nanomaterials, which were obtained as a by-product in the plasma gasification of coal. Under the action of plasma arc from the electrode material and coal supplied for the gasification, carbon nanomaterials – fullerene-containing soot are formed simultaneously in one apparatus. This method of production of carbon nanomaterials is a perspective due to a smaller effect on the increase in the cost of the final composite. These carbon nanomaterials have both compact and ultra-disperse fibrous structure, which indicates the presence of such basic forms of nanoparticles as «onion carbon structures» (multiwall, hyperfullerens) and «filamentous carbon structures» (nanotubes, nanofibers).

Considering the problem of introduction and uniform distribution of carbon nanoparticles in the cement matrix, that are prone to aggregation, ultrasonic treatment of carbon nanomaterials and mixing water was carried out. The optimal dosage of carbon nanomaterials is 0.01 wt. %, which led to improved physical and mechanical properties of cement stone. It is found that when using various superplasticizers carbon nanomaterials ef-



fectively distributed in the mixing water amount, but the complex effect of improving cement varies depending on the type of superplasticizer.

Changing of hydration temperature of the cement with carbon nanomaterials and various superplasticizers is determined. It has been shown that the introduction of carbon nanomaterials increase the maximum temperature during hydration.

The introduction of carbon nanomaterials improves the physical, mechanical and performance properties of cement and concrete by accelerating the hydration process of Portland cement, improving the microstructure and reduction of porosity of cement stone. Lower total porosity of cement stone with the introduction of carbon nanomaterials was found by the method of mercury porosimetry, as well as changes in the number of micropores of cement stone of various sizes was shown.

Physical and mechanical properties and performance of the concrete with the introduction of carbon nanomaterials were determined. The improvement in strength at different times of hardening, frost resistance, water absorption and water resistance of concrete were found.

Key words: Portland cement, carbon nanomaterials, hydration temperature, porosity, mechanical properties.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41

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 /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">About the influence of carbon nanomaterials on the properties of cement and concrete</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no. 5, pp. 16–41. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Urkhano va L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuev S.L., Kuznetsova A.Yu. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2016/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2016/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="solbon230187@mail.ru" rel="cc:morePermissions">solbon230187@mail.ru</a>.
```



The widespread use of a variety of physical and chemical research methods of hydration processes and hardening of cement, as the main component of concrete, has allowed extending idea of its structure and properties, the relationship between construction and technical properties of concrete and phase composition, microstructure, porosity of a cement stone [1]. Modification of cement and concrete using various nanomodifiers is promising because their introduction significantly improves the physical-mechanical characteristics at low dosages of additives and enables to adjust the material structure through various effects [2–13].

Carbon nanomaterials (CNM) can allocate as perspective additive from wide range of nano-additives for cement and concrete modification. The development and commercialization of carbon nanomaterials requires the optimization of methods and conditions of their production. A special place in this regard takes ways in which CNM formation occurs simultaneously. Carbon nanomaterials which were produced by these methods, along with their beneficial structure-forming effect on the material, will affect a lesser extent on the cost increase of the final product.

In current research for modification of cement stone CNM was used, which was produced in the apparatus for plasma processing of coal. Under the action of plasma arc from electrode material and coal supplied for gasification in a single apparatus synthesis gas ($\text{CO}+\text{H}_2$), activated carbon (sorbent) and a carbon nanomaterial - fullerene-containing soot (FCS) were formed [14, 15]. Fullerene-containing soot is simultaneously formed in the apparatus, which favorably distinguishes this method of production of carbon nanomaterials in comparison with others. The results of the phase composition of the FCS indicate that the content of C_{60} in additive is about 1.5–2%. According to the electron microscopic analysis, carbon nanomaterial has an average primary particle size of less than 100 nm [15].

For high-strength cement and concrete it is preferred to obtain ultrafine nano-carbon suspension, as well as to ensure the stability of the uniform distribution of the composite volume. For the distribution of FCS ultrasonic treatment was performed in a volume of mixing water.



Optimal content FCS as a part of Portland cement (PC) is 0.01 wt. % with the highest strength characteristics, but when the amount additive is 0.1 wt. % there is a decrease of strength of cement composites (Fig. 1). This fact is associated with a complex action mechanism of nanosized FCS, to the greatest extent manifested at very low dosages. With increasing of ultrasonic treatment time from 10 to 20 minutes, the cement stone strength increases by 5–15%. Obviously, nanosized carbon particles act as nucleation sites of cement hydration products that accelerate hydration and hardening processes, particularly in the initial period of hardening.

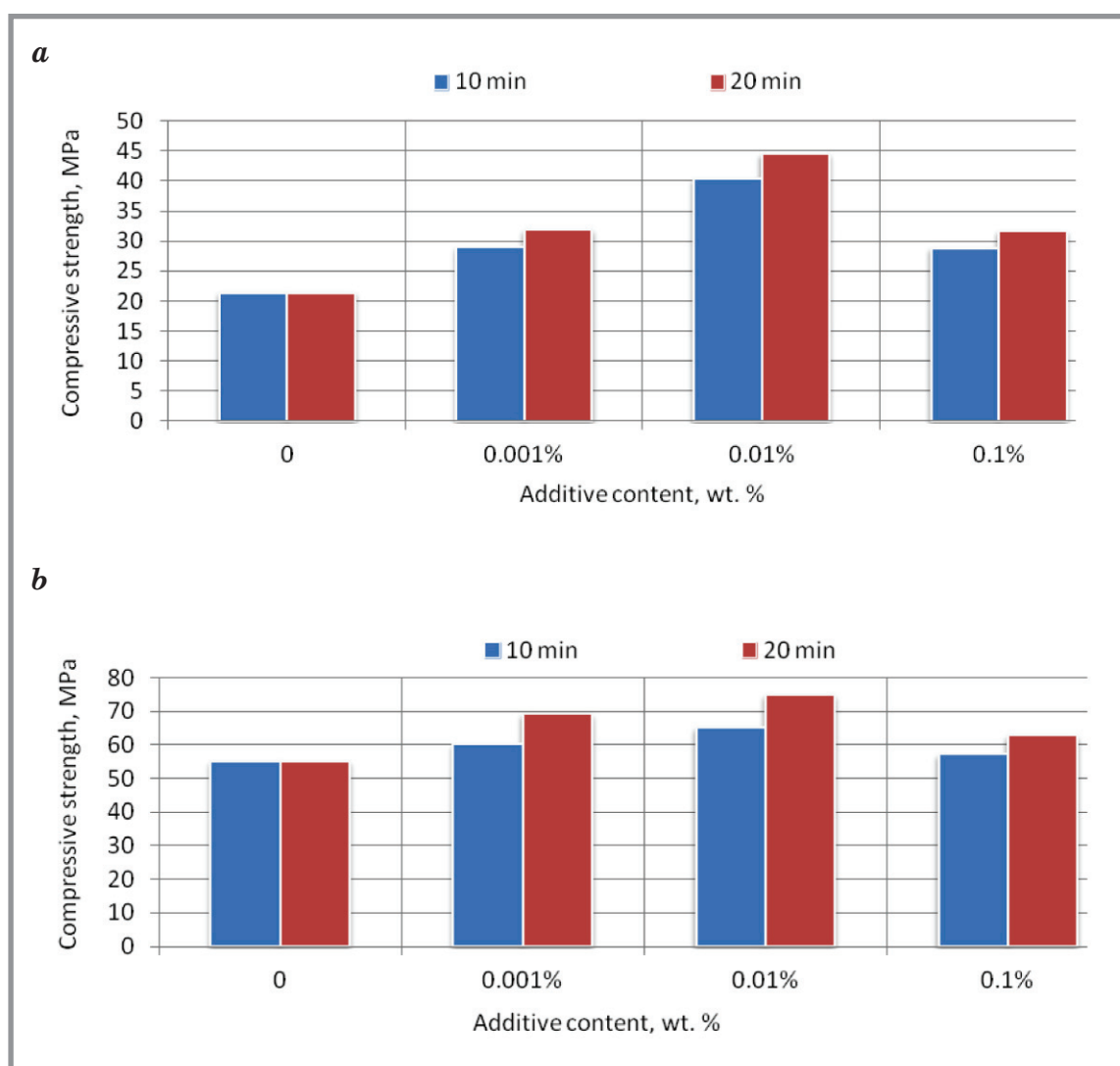


Fig. 1. Physical and mechanical properties of cement stone with the FCS at the age of 2 days (a) and 28 days (b) at different times of ultrasonic treatment



Recently, studies on the distribution of carbon nanomaterials are focused on methods that are compatible with the chemistry of Portland cement. In this regard, the use for this purpose organic solvent (benzene, toluene) will negatively effect on the cement hydration process. The basic approach is to apply commonly used superplasticizers (SP) as dispersing agents of nanoadditives [16, 17].

Introduction of additives in an amount of 0.01% together with SP S-3 lead to cement strength increasing to 21% compared with a control composition (Fig. 2). There is a slight increase in strength by 5–11% in the case of using SP «Steinberg GROS -63 MB» together with the FCS. This might due to the fact that SP based on polycarboxylates («Steinberg GROS-63 MB»), although effective for uniform distribution of nanomodifier, but when it is used to a greater extent to envelop the nanomodifier particles preventing interaction with the cement grains.

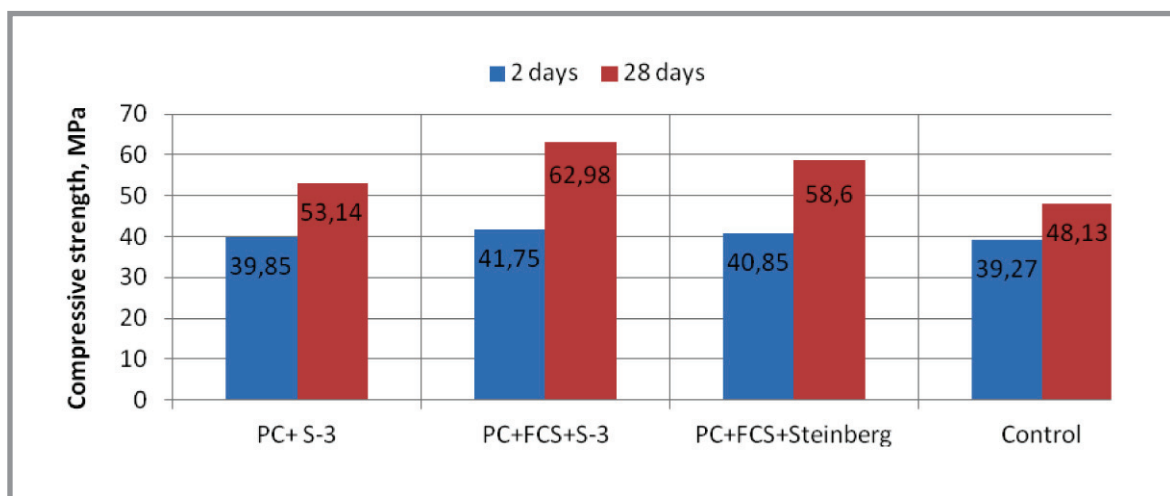


Fig. 2. The strength of the modified cement stone when using superplasticizer S-3 and «Steinberg GROS-63 MB»

The effect of the polycarboxylate type SP is based on steric effects in contrast to the SP on basis of sulfonated naphthalene-formaldehyde polycondensates («S-3»), where the electrostatic repulsion effect predominates [18–20]. Both types of SP provide around the FCS the particles adsorption layer, and in the case of SP «S-3» structure of its molecules is characterized by a linear form of the polymer chain.

Typical structure for SP «Steinberg GROS-63 MB» is the cross-linked molecules with two- or three dimensional form. This form of cross-linked molecules contributes to creation of a larger adsorption layer than the linear form of the molecules, wherein repulsion force the particles caused by SP of the polycarboxylate type nearly twice that when using SP based on naphthalene-formaldehyde polycondensates.

The properties of the cement are changed due to the fact that the introduction of carbon nanomaterials accelerates the hydration process. According to different authors effect of nano-additives on the cement hydration process can detail study and reveal by determining the thermo-kinetic characteristics [21–24].

In order to identify changes in the hydration process study of cement hydration temperature was conducted (Testo 176 T4) (Fig. 3). From these results it is clear that at introduction FCS in an amount of 0.001% and 0.01%, there is an increase of maximum temperature of 5–10 degrees compared with a control composition. Temperature growth at given concentrations is more intensive compared to the control composition. At the same time, when the content of FCS is 0.1% change in temperature is slightly compared to the control composition, which correlates with the data of physical and mechanical properties of cement.

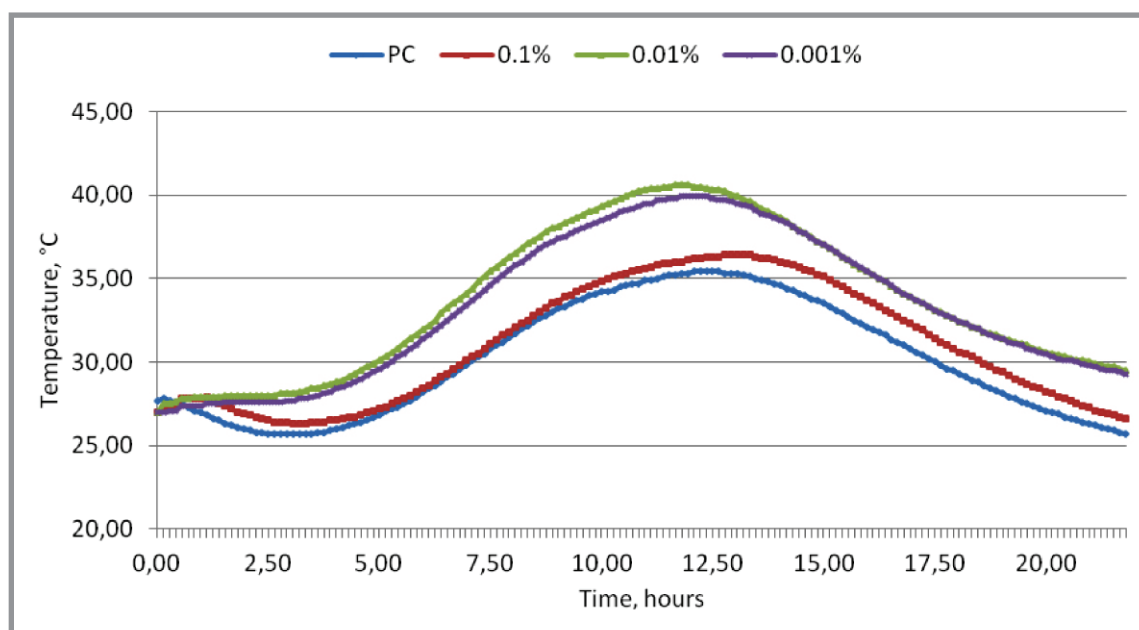


Fig. 3. Changing the temperature during cement hydration at various dosages of FCS (% of cement weight)



It is observed an increase in hydration temperature by 10–15% when co-introducing FCS and SP of both types (Fig. 4). It is proved that carbon nanoparticles act as active nucleation centers that accelerate the hydration processes by increasing the hydration temperature with introduction of FCS [21].

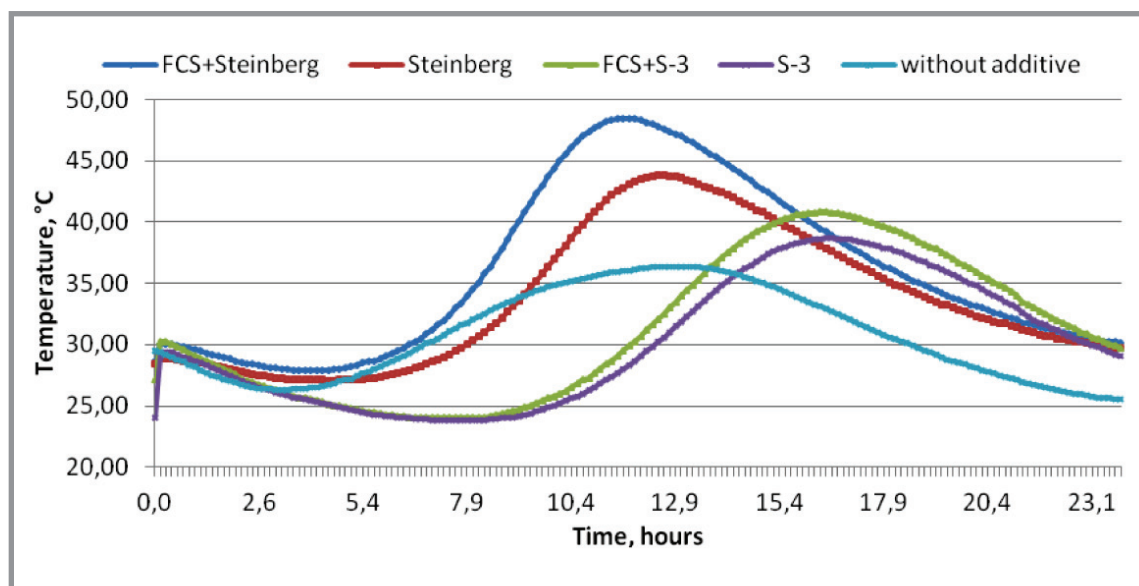


Fig. 4. Changing the temperature during the cement hydration with various superplasticizers

Comparison of hydration temperature of cement systems at introduction different types of SP shows that the polycarboxylate type of SP significantly increases the hydration temperature compared with SP based on sulfonated naphthalene-formaldehyde polycondensates. The compositions with SP «S-3» show «delayed» heat dissipation compared to compositions with SP «Steinberg GROS-63 MB».

Increasing the strength of cement is not only due to the acceleration of the hydration processes, but it also includes changes in the structure and porosity of the cement stone. It is found by mercury porometry (Quantachrome PoreMaster 33) that the introduction of FCS reduces the total porosity by 12% compared with the control composition (Table 1, Fig. 5).

Analysis of the data shows an improvement of capillary-porous structure of the cement stone with FCS in comparison with the structure of the cement stone without additives. In concrete technology it has developed

Table 1

The porosity of the cement stone after 28 days of hardening

Composition	Total porosity, cm^3/g	The pore diameter, μm					
		1–0.1		0.1–0.01		0.01–0.001	
		cm^3/g	%	cm^3/g	%	cm^3/g	%
Control	0.094	0.02	21.2	0.072	76.4	0.002	2.4
PC+FCS	0.083	0.008	9.6	0.073	87.7	0.002	2.7

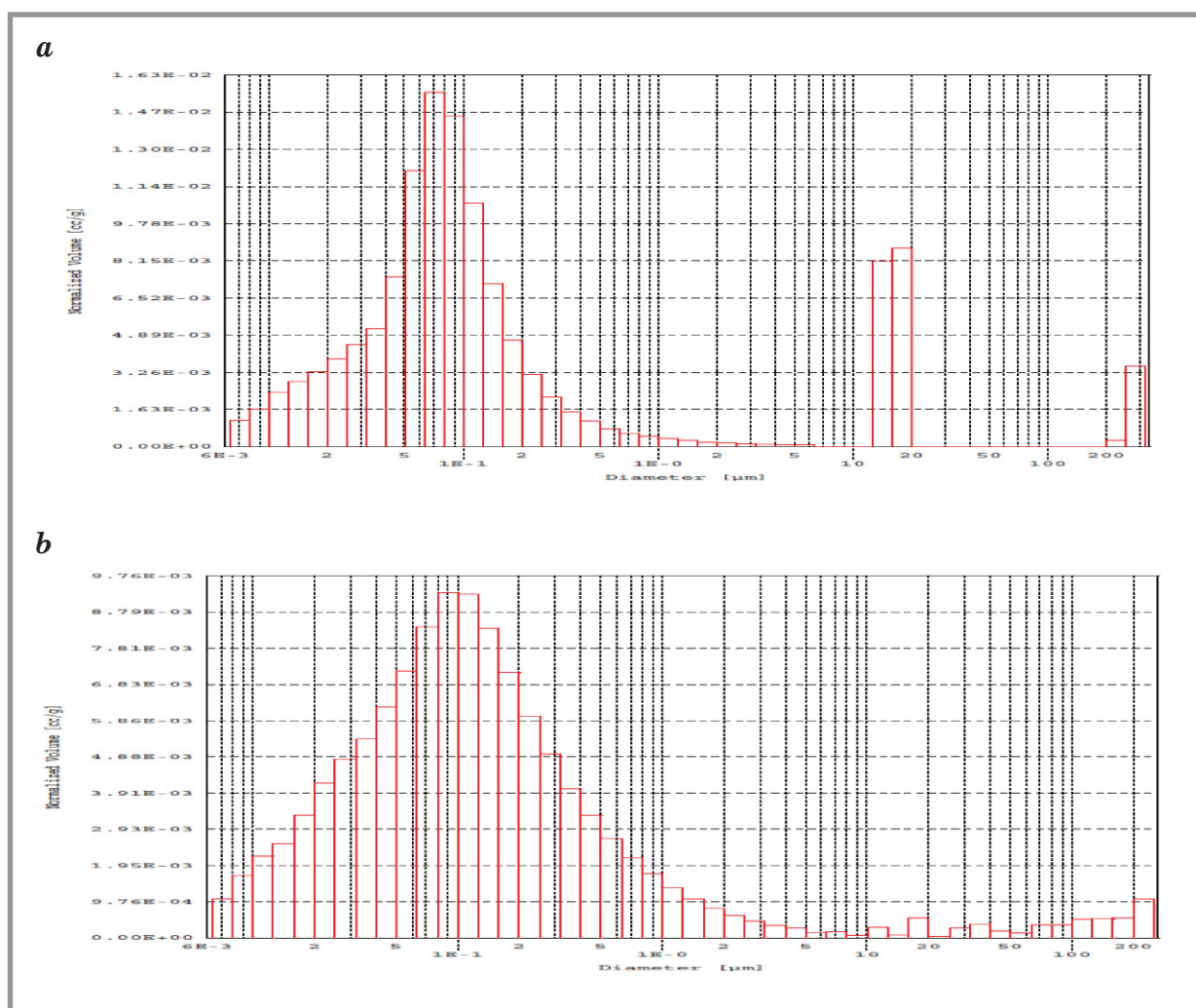


Fig. 5. Histograms of the pore size distribution in the cement stone:
 a – control sample, b – with introduction of FCS (0.01%)

a generalized representation that in cement concrete structure prevail micro- and macropores with a radius no greater than 10^{-4} cm, which should be mostly enclosed [25]. Pore size distribution in the cement stone with FCS shifts toward increasing the amount of small pores, the pore diameter of 1–0.1 microns content decreased to 11.6%, while the content of pores in the range of 0.1–0.01 microns increased to 11.3%. The changing porosity character in towards increasing amount of small micropores with FCS contributes to a dense cement stone and improves its physical and mechanical properties.

The positive impact of the FCS on the properties of Portland cement leads to improved properties of modified concrete. In modified concrete compositions FCS was used with the optimal concentration of 0.01% by weight of binder, whose consumption was 300 kg/m^3 . The main technological, physical, mechanical and performance properties of the concrete mix and concrete have been identified (Table 2). Introduction of FCS increases concrete compressive strength by 15–20% compared with a control composition. Complex influence the FCS at different stages of hardening contributes to a high-density structure, change the character of porosity and improve the hydro-physical and operational indicators of the modified concrete.

Table 2

**Technological and physical-mechanical properties
of modified concrete**

Characteristic	Indicators	
	Control	FCS
Workability of the concrete mix, cm	17	17.5
Compressive strength, MPa, at the age		
3 days	8.9	10.6
7 days	17.7	18.9
28 days	24.5	32.8
Water resistance	0.86	0.91
Water absorption, wt. %	1.4	1.1
Frost resistance, cycles	100	150



As a result of the research, there are the following conclusions:

- The introduction of FCS leads to improved physical and mechanical properties of cement;
- Cement hydration temperature analysis confirmed that FCS at optimum content of 0.01% leads to accelerated hydration process, which is associated with a complex structure-effect of FCS;
- Reduction of the cement stone porosity is found at introduction of FCS. Changing the structure of the porosity is due to the complex effect of FCS on the processes of hydration and hardening of cement stone;
- The introduction of FCS leads to improved physical-mechanical, hydro-physical and performance properties of modified concrete.

The work carried out as a part of the base government assignments in the sphere of scientific work № 13.892.2014/K on the topic «Production of new composite materials from molten rocks and slag waste in plasma reactor and research of their physical and technical and operational characteristics» of East Siberia State University of Technology and Management.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuev S.L., Kuznetsova A.Yu. About the influence of carbon nanomaterials on the properties of cement and concrete. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no. 5, pp. 16–41. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41.



References:

1. *Artamonova O.V., Sergutkina O.R.* Construction Nanomaterials: Trends and Prospects. Nauchnyj Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta = Scientific Bulletin of the Voronezh State Architecture and Construction University. 2013, Issue 6, pp. 13–23.
2. *Pukharenko Yu.V., Aubakirova I.U., Nikitin V.A. Staroverov V.D.* Structure and properties of nano-modified cement systems. Intern. Congress «Science and Innovation in» the SIB-2008 construction. «Modern problems of building materials and technology». Voronezh, 2008. Vol. 1, B. 2, pp. 424–429.
3. *Li G.Y., Wang P.M., Zhao X.* Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Carbon, 2005, no. 43, pp. 1239–1245.
4. *De Ibarra Y.S., Gaitero J.J., Campillo I.* Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions. Phys. Status Solidi A. 2006, no. 203, pp. 1076–1081.
5. *Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V.* Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. Adv. Cem. Res. 2008, no. 20, pp. 65–73.
6. *Korotkikh D.N., Artamonova O.V., Chernyshov E.M.* About requirements to nanomodified additives for high-strength cement concrete. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2009, no. 2, pp. 42–49. (In Russian).
7. *Falikman V., Vajner A.* New high performance nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis and study. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 1, pp. 18–28. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28.
8. *Ivanov L.A., Muminova S.R.* New technical solutions in nanotechnology. Part 1. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no. 2, pp. 52–70. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-2-52-70. (In Russian).
9. *Gusev B.V., Petrunin S.Y.* Cavitation dispersion of carbon nanotubes and modification of cement systems. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 50–57. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57 (In Russian).
10. *Tolmachev S.N., Belichenko E.A.* Features of the influence of carbonaceous nanoparticles on the rheological properties of cement paste and technological properties of



the fine-grained concrete. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no. 5, pp. 13–29. (In Russian).

11. *Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Buryanov A.F., Kerene Ya. Maeva I.S., Khazeev D.R., Pudov I.A., Senkov S.A.* Applying multi-walled carbon nanotubes dispersion for producing silicate autoclaved aerated concrete. *Stroitel'nye materialy = Construction Materials*. 2013. No 2. pp. 25–29. (In Russian).
12. *Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ya., Polyanskikh I.S., Pudov I.A., Khazeev D.R., Senkov S.A.* Complex additive based on carbon nanotubes and silica fume for modification autoclaved gas silicate. *Stroitel'nye materialy = Construction Materials*. 2014, no. 1–2, pp. 3–7. (In Russian).
13. *Pudov I.A., Yakovlev G.I., Lushnikova A.A., Izryadnova O.V.* Hydrodynamic method of dispersion of multiwalled carbon nanotubes in the modification of mineral binders. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve = Intelligent systems in production*. 2011, no. 2, pp. 285–293. (In Russian).
14. *Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Damdinov B.B.* A method for producing carbon nanomaterials using low-temperature plasma energy and the installation for its implementation. Patent RU 2488984. 2013. (In Russian).
15. *Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Khmelev A.B.* Peculiarities of carbon nanomaterials by plasma integrated coal processing. *Vestnik VSGUTU = Bulletin of ESSUTM*. 2013, no. 3 (42), pp. 21–25. (In Russian).
16. *Nisina T.A., Kochetkov S.N., Ponomarev A.N., Kozeev A.A.* Assessment of the effectiveness nanomodifiers effects on strength and rheology of cement composites, depending on the type of plasticizing additives. *Regional'naja arhitektura i stroitel'stvo = Regional architecture and engineering*. 2013, no. 1, pp. 43–49. (In Russian).
17. *Ponomarev A.N., Nikitin V.A., Rybalko V.V.* Study multilayer polyhedral nanoparticles fulleroid type – astralenes. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya = Surface. X-ray, synchrotron and neutron research*. 2006, no. 5, pp. 44–47. (In Russian).
18. *Ohta A., Sugiyama T., Tanaka Y.* Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers. *Proceedings Fifth CANMET/ACI Int. Conference*. Rome, Italy. 1997. SP 173-19.
19. *Uchikawa H., Hanehara Sh.* Influence of Characteristics of Sulfonic Acid-Based Admixture on Interactive Force between Cement Particles and Fluidity of Cement Paste. *Proceedings Fifth CANMET/ACI Int. Conference*. Rome, Italy. 1997. SP173-2.



20. *Kaprielov S.S., Batrakov V.G., Sheynfeld A.V.* Modified concretes new generation: Reality and Perspectives. *Beton i zhelezobeton = Concrete and reinforced concrete*. 1999, no. 6, pp. 6–10. (In Russian).
21. *Pukharenko Yu.V., Ryzhov D.I.* The effect of nanoparticles on carbon fulleroid heat of cement paste. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov = Bulletin of Civil Engineers*. 2013, no. 4, pp. 156–161. (In Russian).
22. *Khuzin A.F.* Kinetics of heat during hydration of the cement with complex nano-modified additive. *Izvestija KGASU = News of Kazan State Architecture and Construction University*, 2016, no. 1 (35), pp. 216–220. (In Russian).
23. *Usharov-Marshak A.V.* Additives in concrete: progress and problems. *Stroitel'nye materialy = Construction Materials*. 2006, no. 8, pp. 8–12. (In Russian).
24. *Senff L., Labrincha J.A., Ferreira V.M., Hotza D., Repette W.L.* Effect of nano silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Constr. Build. Mater.* 2009, no. 3, pp. 2487–2491.
25. *Bazhenov Yu.M., Demyanova V.S., Kalashnikov V.I.* Modified high-quality concretes. Moscow, *Izdatelstvo Assotsiatsii stroitelnykh vuzov*, 2006, 368 p. (In Russian).



УДК 666.972.16, 691.32

Автор: УРХАНОВА Лариса Алексеевна, д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой «Производство строительных материалов и изделий», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления; ул. Ключевская, 40в, г. Улан-Удэ, Российская Федерация, 670013, urkhanova@mail.ru;

Автор: ЛХАСАРАНОВ Солбон Александрович, канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры «Производство строительных материалов и изделий», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления; ул. Ключевская, 40в, г. Улан-Удэ, Российская Федерация, 670013, solbon230187@mail.ru;

Автор: БУЯНТУЕВ Сергей Лубсанович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Электроснабжение промышленных предприятий и сельского хозяйства», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления; ул. Ключевская, 40в, г. Улан-Удэ, Российская Федерация, 670013, buyantuevsl@mail.ru;

Автор: КУЗНЕЦОВА Анастасия Юрьевна, магистрант, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления; ул. Ключевская, 40в, г. Улан-Удэ, Российская Федерация, 670013, nastasyu1994@mail.ru

О ВЛИЯНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА И БЕТОНА

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

В статье представлены результаты исследований по модифицированию цементного камня и бетона углеродными наноматериалами, полученными в качестве сопутствующего продукта при плазменной газификации угля. Под действием электродуговой плазмы из материала электродов и угля, подаваемого для газификации, в одной установке попутно образуются углеродные наноматериалы – фуллеренсодержащая сажа. Данный способ производства углеродных наноматериалов является перспективным ввиду меньшего влияния на увеличение себестоимости конечного композита. Полученные при плазменной обработке углеродные наноматериалы имеют как компактную, так и волокнистую ультрадисперсную структуру, что указывает на наличие в ней таких основных форм наночастиц, как «луковичные углеродные структуры» (многослойные, гиперфуллерены) и «нитевидные углеродные структуры» (нанотрубки, нановолокна).

Учитывая сложность введения и равномерного распределения в цементной матрице углеродных наночастиц, склонных к агрегированию, про-



водилась ультразвуковая обработка углеродных наноматериалов и воды затворения. Установлена оптимальная дозировка углеродных наноматериалов в количестве 0,01 масс.%, при которой получены максимальные физико-механические показатели цементного камня. Установлено, что при использовании суперпластификаторов различной природы углеродные наноматериалы эффективно распределяются в объеме воды затворения, однако комплексный эффект улучшения показателей цемента варьируется в зависимости от вида суперпластификатора.

Исследовано изменение температуры гидратации цемента при введении углеродных наноматериалов и различных суперпластификаторов. Показано, что при введении углеродных наноматериалов происходит увеличение максимальной температуры при гидратации.

Введение углеродных наноматериалов повышает физико-механические и эксплуатационные свойства цемента и бетона за счет ускорения процессов гидратации портландцемента, улучшения микроструктуры и снижения пористости цементного камня. Методом ртутной порометрии установлено снижение общей пористости цементного камня при введении углеродных наноматериалов, а также изменение количества микропор цементного камня разных размеров.

Определены физико-механические свойства и эксплуатационные свойства бетонов при введении углеродных наноматериалов. Установлено улучшение прочности бетона в разные сроки твердения, морозостойкости, водопоглощения и водостойкости бетона.

Ключевые слова: портландцемент, углеродные наноматериалы, температура гидратации, пористость, физико-механические свойства.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41

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">О влиянии углеродных наноматериалов на свойства цемента и бетона </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-5-2016/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-5-2016/</a><br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:solbon230187@mail.ru" rel="cc:morePermissions">solbon230187@mail.ru</a>.
```



Широкое применение различных физико-химических методов исследований процессов гидратации и твердения цемента как основного компонента бетона позволило расширить представления о его структуре и свойствах, связи между строительно-техническими свойствами бетона и фазовым составом, микроструктурой, пористостью цементного камня [1]. Модифицирование цемента и бетона с применением различных наномодификаторов является перспективным, поскольку их введение заметно улучшает физико-механические характеристики при малых дозировках добавок и позволяет направленно регулировать структуру материала путем различных эффектов [2–13].

В числе широко применяемых для модифицирования цемента и бетона нанодобавок можно выделить углеродные наноматериалы (УНМ). Развитие и промышленное внедрение углеродных наноматериалов требует оптимизации способов и условий их получения. Особое место в этой связи занимают способы, в которых образование УНМ происходит попутно. Углеродные наноматериалы, полученные данными способами, наряду с их благоприятным структурообразующим воздействием на материал, в меньшей степени будут влиять на повышение себестоимости конечного продукта.

В проводимых исследованиях для модификации цементного камня был использован УНМ, полученный на установке при плазменной обработке угля. Под действием электродуговой плазмы из материала электродов и угля, подаваемого для газификации, в одной установке образуются синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), активированный уголь (сорбент) и углеродный наноматериал – фуллеренсодержащая сажа (ФСС) [14, 15]. Фуллеренсодержащая сажа в данной установке образуется попутно, что выгодно отличает данный способ получения углеродных наноматериалов по сравнению с другими. Результаты определения фазового состава ФСС свидетельствуют, что содержание фуллерена C_{60} в добавке приблизительно 1,5–2%. По данным электронно-микроскопического анализа полученный углеродный наноматериал имеет средний размер первичных частиц не более 100 нм [15].



Для получения высокой прочности цемента и бетона предпочтительно получить ультрадисперсную нанокремниевую суспензию, а также обеспечить устойчивость равномерного распределения по объему композита. Для распределения ФСС в объеме воды затворения проводилась ультразвуковая обработка.

Оптимальное содержание ФСС в составе портландцемента 0,01 масс. %, при увеличении количества добавки до 0,1 масс. % наблюдается снижение прочности цементных композитов (рис. 1). Данный факт связан с комплексным механизмом действия наноразмерной ФСС, в наибольшей мере проявляющимся при очень малых до-

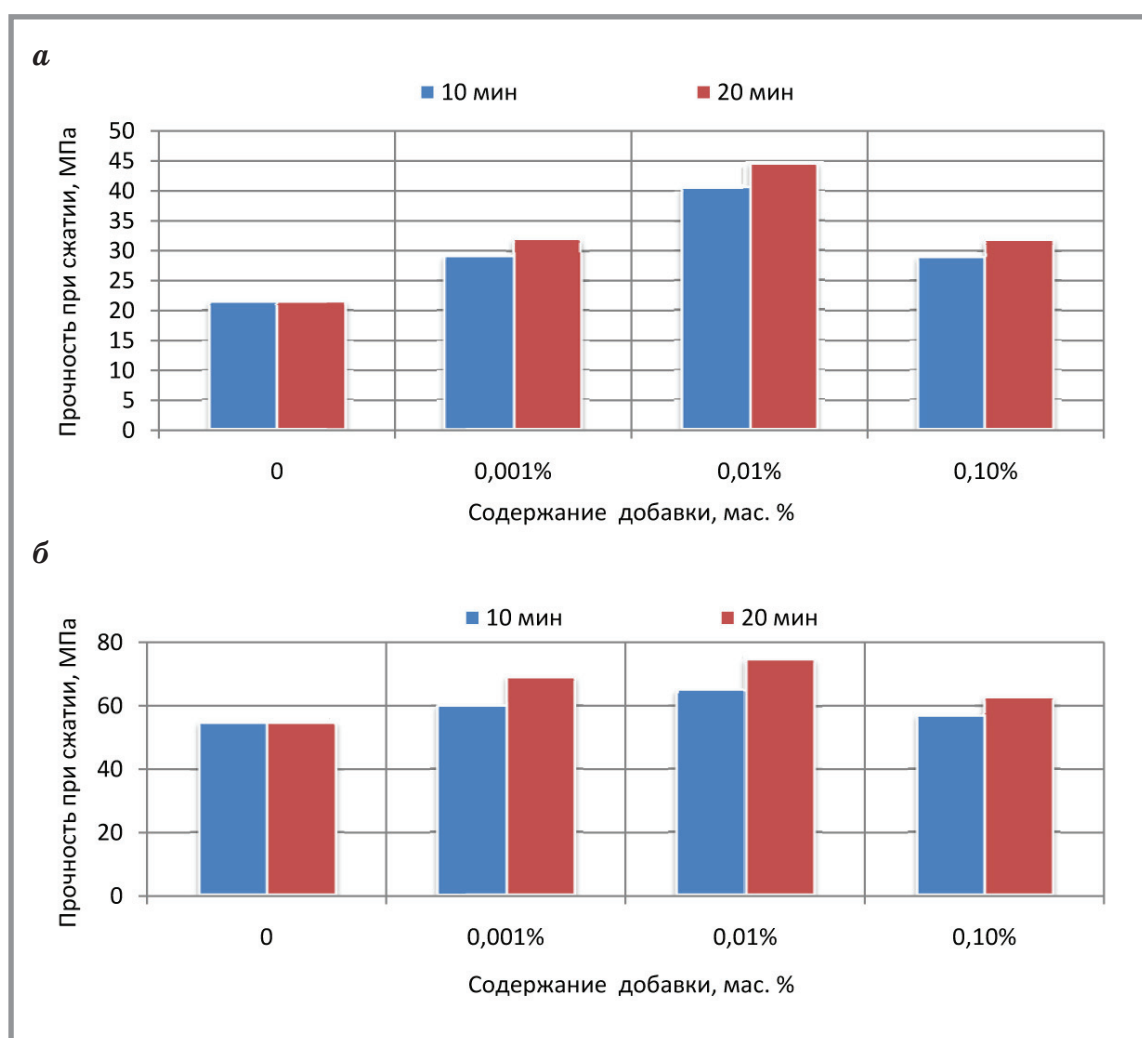


Рис. 1. Физико-механические показатели цементного камня с ФСС в возрасте 2 сут (а) и 28 сут (б) при различном времени ультразвуковой обработки

зировках. При увеличении времени ультразвуковой обработки от 10 до 20 минут прочность цементного камня увеличивается на 5–15%. Очевидно, что частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы его гидратации и твердения, особенно в начальные сроки твердения.

Исследования по распределению углеродных наноматериалов сосредоточены на методах, совместимых с химией портландцемента. В этой связи применение для этой цели органических растворителей (бензола, толуола) будет неблагоприятно сказываться на процессах гидратации цемента. Основной подход заключается в том, чтобы применять повсеместно используемые суперпластификаторы (СП) в качестве диспергирующих агентов нанодобавок [16, 17].

Введение добавки в количестве 0,01% совместно с СП С-3[®] повышает прочность цемента на 21% по сравнению с контрольным бездобавочным составом (рис. 2). В случае использования СП «Штайнберг GROS-63 MB» совместно с ФСС происходит незначительное увеличение прочности – на 5–11%. Это связано с тем, что СП на основе поликарбоксилатов хотя и эффективен для равномерного распределения наномодификатора, но при его использовании в большей степени происходит обволакивание частиц наномодификатора, препятствующего взаимодействию с цементным зерном.

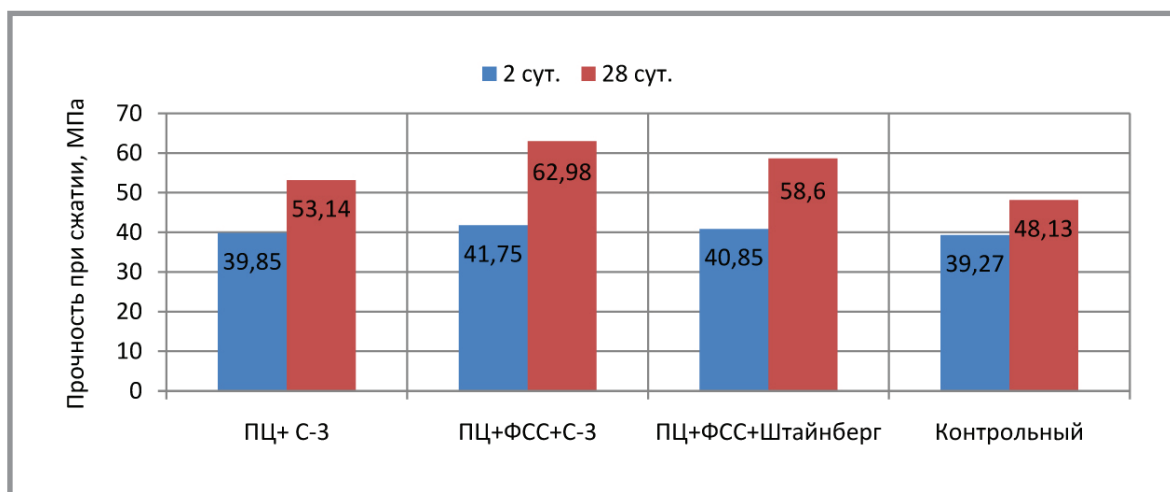


Рис. 2. Прочность модифицированного цементного камня при применении суперпластификаторов С-3 и «Штайнберг GROS-63 MB»



Эффект действия СП поликарбоксилатного типа основан на стерическом эффекте в отличие от СП на основе сульфированных нафталин-формальдегидных поликонденсатов, где преобладает эффект электростатического отталкивания [18–20]. СП обоих типов создают вокруг частиц ФСС адсорбционный слой, причем в случае СП С-3[®] строение его молекул характеризуется линейной формой полимерной цепи. Для СП «Штайнберг GROS-63 MB» характерно строение молекул с поперечными связями и двух- или трехмерная форма. Данная форма молекул с поперечными связями способствует созданию более объемного адсорбционного слоя по сравнению с линейной формой молекул, при этом силы отталкивания частиц, вызываемые СП поликарбоксилатного типа, почти вдвое больше, чем при использовании СП на основе нафталин-формальдегидных поликонденсатов.

Изменение свойств цемента обусловлено тем, что введение углеродных наноматериалов способствует ускорению процесса гидратации. По данным разных авторов эффект воздействия наномодифицирующих добавок на процесс гидратации цемента можно более подробно изучить и раскрыть путем определения термокинетических характеристик [21–24].

Для выявления изменения процессов гидратации было проведено исследование температуры гидратации цемента термосным способом (Testo 176 T4) (рис. 3). Из представленных результатов видно, что при введении ФСС в количестве 0,001 и 0,01% происходит повышение максимальной температуры на 5–10 град. по сравнению с контрольным бездобавочным составом. Темп нарастания температуры при данных концентрациях более интенсивен по сравнению с контрольным составом. В то же время, при содержании добавки 0,1% изменение температуры незначительно по сравнению с контрольным составом, что коррелирует с данными физико-механических свойств цемента.

При введении ФСС в составах с СП обоих типов наблюдается повышение температуры гидратации на 10–15% (рис. 4). Повышение температуры гидратации при введении ФСС доказывает предположение о действии углеродных наночастиц в качестве активных центров зародышеобразования кристаллогидратов, способствующих ускорению процесса гидратации [21].

При сравнении температуры гидратации цементных систем при введении СП различных типов установлено, что СП поликарбоксилат-



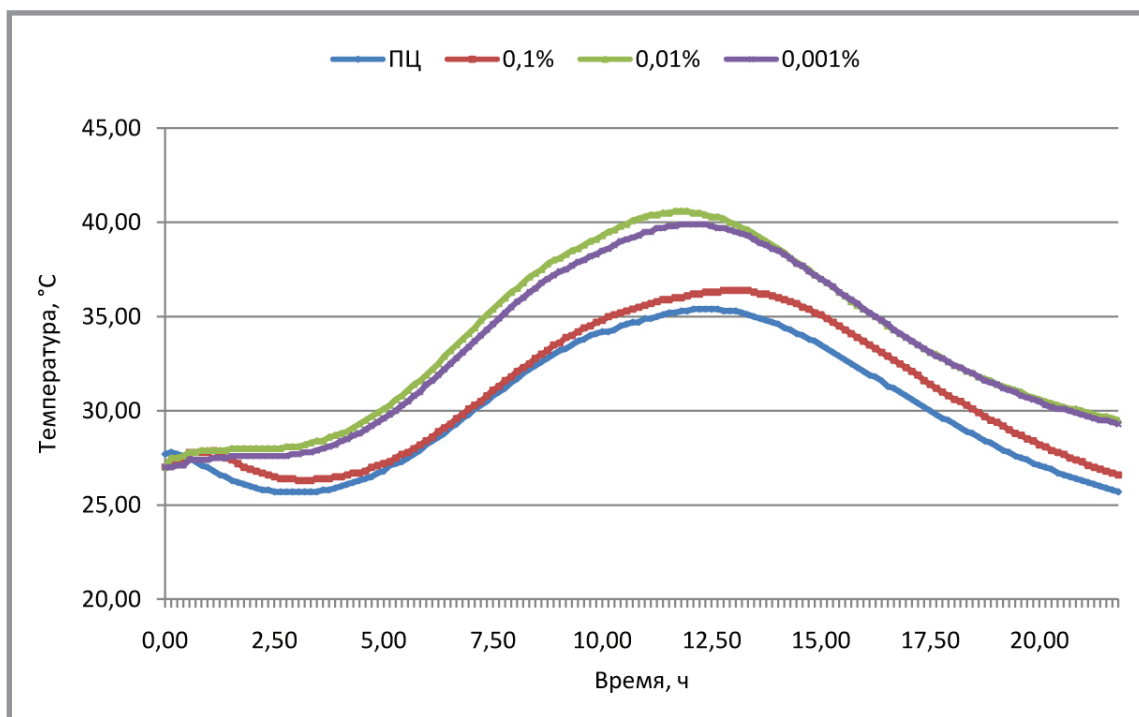


Рис. 3. Изменение температуры при гидратации цемента при различных концентрациях ФСС (% от массы цемента)

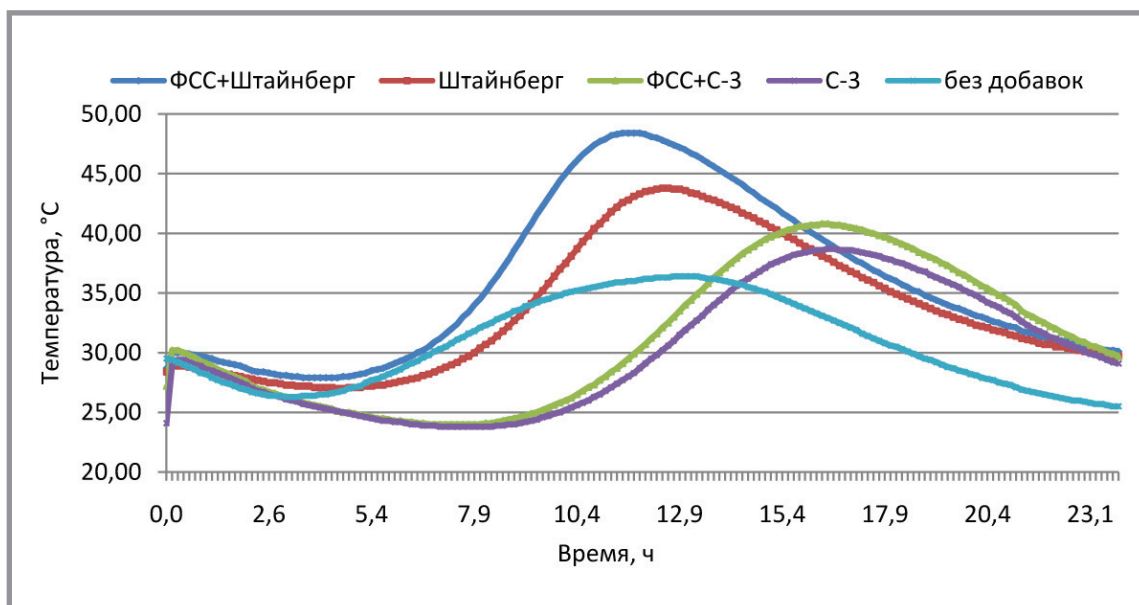


Рис. 4. Изменение температуры при гидратации цемента с различными суперпластификаторами



ного типа значительно повышает температуру гидратации по сравнению с СП на основе сульфированных нафталин-формальдегидных поликонденсатов. Составы с СП С-3 показали «отложенное» тепловыделение по сравнению с составами с СП «Штайнберг GROS-63 MB».

Повышение прочности модифицированного цемента происходит не только благодаря ускорению процессов его гидратации, но в том числе благодаря изменению структуры и пористости цементного камня. Методом ртутной порометрии (Quantachrome PoreMaster 33) установлено, что введение ФСС приводит к снижению суммарной пористости на 12% по сравнению с контрольным составом (табл. 1, рис. 5).

Анализ данных показывает улучшение капиллярно-пористой структуры цементного камня при введении ФСС в сравнении со структурой цементного камня без добавок. В технологии бетона сложилось обобщенное представление, что в структуре цементных бетонов должны преобладать микро- и макропоры с радиусом, не превышающим 10^{-4} см, которые должны быть большей частью замкнутыми или тупиковыми [25]. Распределение пор по размерам в цементном камне с ФСС сдвигается в сторону увеличения количества мелких пор, содержание пор диаметром 1–0,1 мкм снизилось на 11,6%, в то же время содержание пор в интервале 0,1–0,01 мкм повысилось на 11,3%. Изменение характера пористости в сторону увеличения количества мелких микропор при введении ФСС способствует созданию плотной структуры цементного камня и улучшению его физико-механических свойств.

Положительное влияние ФСС на свойства портландцемента приводит к улучшению свойств модифицированного бетона. При подборе со-

Таблица 1

Пористость цементного камня после 28 суток твердения

Состав	Суммарная пористость, см ³ /г	Диаметр пор, мкм					
		1–0,1		0,1–0,01		0,01–0,001	
		см ³ /г	%	см ³ /г	%	см ³ /г	%
Контрольный (без добавок)	0,094	0,02	21,2	0,072	76,4	0,002	2,4
ПЦ+ФСС	0,083	0,008	9,6	0,073	87,7	0,002	2,7



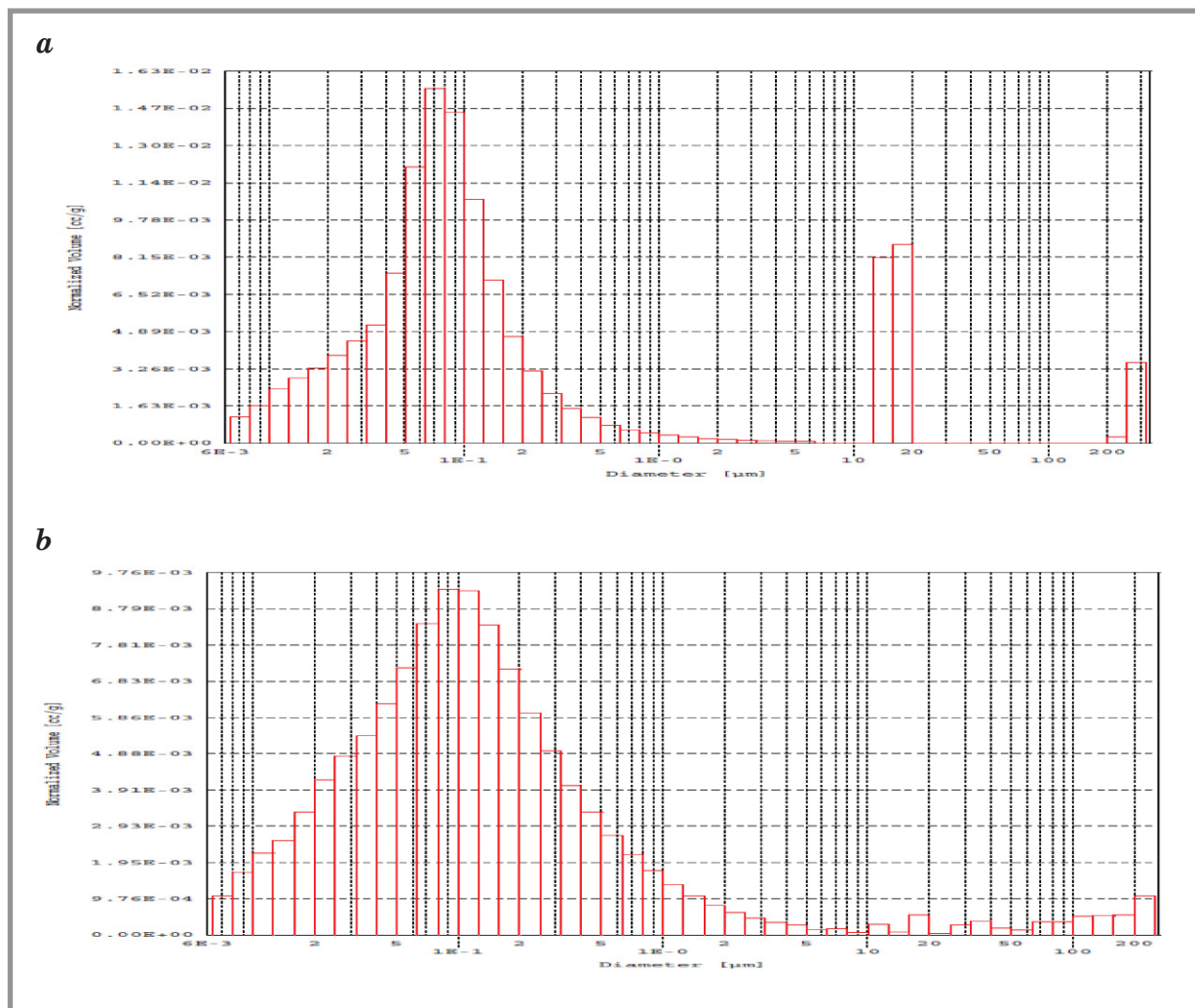


Рис. 5. Гистограммы распределения пор по размерам в цементном камне: а – контрольный образец, б – с введением ФСС (0,01%)

ставов модифицированных бетонов класса В20 использована ФСС с оптимальной концентрацией 0,01% от массы вяжущего, расход которого составил 300 кг/м³. Были определены основные технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства бетонной смеси и бетона (табл. 2). Введение ФСС увеличивает прочность при сжатии бетона на 15–20% по сравнению с контрольным бездобавочным составом. Комплексное воздействие ФСС на разных этапах твердения бетона способствует созданию высокоплотной структуры, изменению характера пористости и улучшению гидрофизических и эксплуатационных показателей модифицированного бетона.

Таблица 2

**Технологические и физико-механические свойства
модифицированных бетонов**

Характеристика	Показатели	
	Контрольный	ФСС
Подвижность бетонной смеси, см	17 (П4)	17,5 (П4)
Прочность при сжатии, МПа, в возрасте		
3 сут	8,9	10,6
7 сут	17,7	18,9
28 сут	24,5	32,8
Водостойкость, $K_{разм}$	0,86	0,91
Водопоглощение по массе, %	1,4	1,1
Морозостойкость, циклы	100	150

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- введение ФСС приводит к улучшению физико-механических свойств цемента;
- анализ температуры гидратации цемента подтверждает, что введение ФСС при оптимальном содержании 0,01% приводит к ускорению процесса гидратации, что связано со структурообразующим комплексным действием ФСС;
- методом ртутной порометрии установлено снижение пористости цементного камня при введении ФСС. Изменение структуры пористости происходит благодаря комплексному воздействию ФСС на процессы гидратации и твердения цементного камня;
- введение ФСС приводит к улучшению физико-механических, гидрофизических и эксплуатационных свойств тяжелого бетона.

Статья подготовлена в рамках выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 13.892.2014/К по теме «Получение новых композиционных материалов из расплавов горных пород и золошлаковых отходов в плазменодуговом реакторе и исследование их физико-технических и эксплуатационных свойств» ВСГУТУ.



УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Урханова Л.А., Лхасаранов С. А., Буянтуев С.Л. Кузнецова А.Ю. О влиянии углеродных наноматериалов на свойства цемента и бетона // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 5. – С. 16–41. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41).

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuev S.L., Kuznetsova A.Yu. About the influence of carbon nanomaterials on the properties of cement and concrete. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016, Vol. 8, no. 5, pp. 16–41. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41).

Библиографический список:

1. *Артамонова О.В., Сергуткина О.Р.* Строительные наноматериалы: тенденции развития и перспективы // Научный Вестник воронежского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – Вып. 6. – С. 13–23.
2. *Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А., Староверов В.Д.* Структура и свойства наномодифицированных цементных систем // Междунар. конгресс «Наука и инновации в строительстве «SIB-2008». Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. – Воронеж. 2008, – Т. 1, кн. 2. – С. 424–429.
3. *Li G.Y., Wang P.M., Zhao X.* Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2005. № 43. P. 1239–1245.
4. *DeIbarra Y.S., Gaitero J.J., Campillo I.* Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions // *Phys. Status Solidi A*. 2006. № 203. P. 1076–1081.



5. *Cwirzen A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V.* Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // *Adv. Cem. Res.* 2008. № 20. P. 65–73.
6. *Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М.* О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // *Нанотехнологии в строительстве.* – 2009. – № 2. – С. 42–49.
7. *Фаликман В.Р., Вайнер А.Я.* Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // *Нанотехнологии в строительстве.* – 2015. – Том 7, № 1. – С. 18–28. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28).
8. *Иванов Л.А., Муминова С.Р.* Новые технические решения в области нанотехнологий. Часть 1 // *Нанотехнологии в строительстве.* – 2016. – Том 8, № 2. – С. 52–70. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-2-52-70](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-2-52-70).
9. *Гусев Б.В., Петрунин С.Ю.* Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок и модифицирование цементных систем // *Нанотехнологии в строительстве.* – 2014. – Том 6, № 6. – С. 50–57. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57).
10. *Толмачев С.Н., Беличенко Е.А.* Особенности влияния углеродных наночастиц на реологические свойства цементного теста и технологические свойства мелкозернистых бетонов // *Нанотехнологии в строительстве.* – 2014. – Том 6, № 5. – С. 13–29.
11. *Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д.Р., Пудов И.А., Сеньков С.А.* Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы.* – 2013. – № 2. – С. 25–29.
12. *Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Полянских И.С., Пудов И.А., Хазеев Д.Р., Сеньков С.А.* Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения // *Строительные материалы.* – 2014. – № 1–2. – С. 3–7.
13. *Пудов И.А., Яковлев Г.И., Лушникова А.А., Изряднова О.В.* Гидродинамический способ диспергации многослойных углеродных нанотрубок при модификации минеральных вяжущих // *Интеллектуальные системы в производстве.* – 2011. – № 2. – С. 285–293.
14. *Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Дамдинов Б.Б.* Способ получения углеродных наноматериалов с помощью энергии низкотемпературной плазмы и установка для его осуществления // Патент РФ № 2488984. 2013.



15. Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б. Особенности получения углеродных наноматериалов методом комплексной плазменной переработки углей // Вестник ВСГУТУ. – 2013. – № 3 (42). – С. 21–25.
16. Низина Т.А., Кочетков С.Н., Пономарев А.Н., Козеев А.А. Оценка эффективности влияния наномодификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов в зависимости от вида пластифицирующих добавок // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 1. – С. 43–49.
17. Пономарев А.Н., Никитин В.А., Рыбалко В.В. Исследование многослойных полиэдрических наночастиц фуллероидного типа – астраленов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 5. – С. 44–47.
18. Ohta A., Sugiyama T., Tanaka Y. Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers // Proceedings Fifth CANMET/ACI Int. Conference. Rome, Italy. – 1997. SP 173-19.
19. Uchikawa H., Hanehara Sh. Influence of Characteristics of Sulfonic Acid-Based Admixture on Interactive Force between Cement Particles and Fluidity of Cement Paste // Proceedings Fifth CANMET/ACI Int. Conference. Rome, Italy. – 1997. SP173-2.
20. Каприелов С.С., Батраков В.Г., Шейнфельд А.В. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива // Бетон и железобетон. – 1999. – № 6. – С. 6–10.
21. Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И. О влиянии углеродных фуллероидных наночастиц на тепловыделение цементного теста // Вестник гражданских инженеров. – 2013. – № 4. – С. 156–161.
22. Хузин А.Ф. Кинетика тепловыделения при гидратации цемента, модифицированного комплексной наномодифицированной добавкой // Известия КГАСУ. – 2016. – № 1 (35). – С. 216–220.
23. Ушеров-Маршак А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы // Строительные материалы. – 2006. – № 8. – С. 8–12.
24. Senff L., Labrincha J.A., Ferreira V.M., Hotza D., Repette W.L. Effect of nanosilica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars, Constr. Build. Mater. – 2009. – № 23. – P. 2487–2491.
25. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.

