

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Ю. Н. Толчков, З. А. Михалева, А. Г. Ткачев

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; Tolschkow@mail.ru*

Ключевые слова: кинетика гидратации цемента; наномодификатор; рентгенофазовый анализ; углеродные нанотрубки; цементный камень.

Аннотация: Рассмотрены возможности применения углеродных нанотрубок в качестве модифицирующей комплексной нанодобавки. Исследованы основные прочностные характеристики цементного камня. Рост прочностных характеристик цементного камня при внедрении наномодификатора подтверждается ускоренным процессом гидратации цемента и изменением микроструктуры цементного камня. По данным рентгенофазового анализа в первоначальные сроки твердения происходит образование дополнительных низкоосновных гидросиликатов группы тоберморита. Результаты сканирующей электронной микроскопии подтвердили формирование направленной кристаллизации частиц новообразований цементного камня преимущественно с контактами срастания. Предел прочности наномодифицированных образцов при сжатии увеличивается на 20 – 30 % в возрасте 28 суток.

Введение

Получение композитов строительного назначения с заданными технологическими параметрами зависит от определенных факторов: типа и характеристики минерального вяжущего вещества (химического и минералогического составов, тонкости помола, наличия различных добавок в составе); заданных назначений отношения вода/цемент (**В/Ц**); дополнительной механо-химической активации цемента; условий и режимов перемешивания; температурных и влажностных условий твердения; введения специальных добавок в бетонную смесь, в том числе проявляющих свое действие на микро- и наноструктурных уровнях цементного камня и бетона [1].

В последнее время наблюдаются существенные изменения в технологиях строительных материалов. Рассматриваются их дополнительные свойства на разных размерных уровнях; появились новые виды композитов – высокотехнологичные, высокопрочные, малоусадочные; рассматриваются подходы для направленного изменения свойств. Параллельно с изменением подходов и развитием строительных материалов дополнительное совершенствование получили новые классы добавок. Отличительная особенность таких веществ заключается в существенном влиянии на определяющие глубинные параметры и механизмы структурообразования. К наиболее востребованным и перспективным материалам относятся нанодобавки или наномодификаторы [2]. Модифицирование композитов с примени-

ем различных наномодификаторов, в том числе углеродсодержащих, является перспективным, поскольку их введение заметно улучшает физико-механические характеристики при малых дозировках добавок и позволяет направленно регулировать структуру материала путем проявления различных эффектов [2 – 5]. Между тем значительные показатели поверхностной энергии наночастиц существенно препятствуют их использованию в качестве компонентов наномодификатора, так как они могут быть склонны к агломерации. Размер агломератов может достигать микрометровых масштабов. Основные подходы при наномодифицировании композитов реализуются двумя основными способами: в первом варианте наноструктуры заданных параметров и размеров предварительно синтезируются, после чего синтезируемый материал при соблюдении определенных технологических подходов вносится в требуемый материал; во втором – в системе реализуется направленный синтез наночастиц, за счет чего происходит наномодифицирование структуры материала. При первом варианте предварительно синтезированные наноструктуры (например, сухая смесь компонентов) дополнительно обрабатывают перед процедурой введения в структуру композита, так наиболее распространенным способом является получение водной суспензии на их основе. При использовании второго способа существенные трудности при внесении наномодификатора и его равномерного распределения максимально минимизированы.

Рассмотренные работы [4, 5] по наномодифицированию строительных композитов фиксируют положительные изменения структуры, например, углеродные нанодобавки позволяют существенно увеличить значения физико-механических показателей. Эти изменения достигнуты благодаря формированию в наномодифицированных образцах менее пористой структуры и увеличенного количества образовавшихся гидросиликатов кальция по сравнению с немодифицированными составами.

Коллоидная система «вода – углеродные нанотрубки» является эффективным инструментом передачи высоких механических характеристик и свободных химических связей углеродного наноматериала, благодаря чему осуществляется лучшее сцепление составных компонентов композита и, как следствие, выполняется рост предела прочности строительного материала. Вопросы влияния воды затворения, структурированной фуллероидными наночастицами, рассмотрены в работе [6]. Установлено влияние наноструктурированной воды затворения, что приводит к снижению вязкости цементного теста в 1,4 – 1,7 раза. Результаты указывают на значительное качественное повышение показателей удобоукладываемости, сохраняемости заданной подвижности при сохранении заданного расхода цемента или его сокращении.

Математические подходы по оценке свойств наномодифицированных композитов рассмотрены в исследованиях [7, 8]. С помощью предложенных моделей оценивались изменения и влияние применяемых углеродных нанодобавок на прочностные показатели материала. При оценке микроструктуры наномодифицированных образцов установлено образование отдельных кристаллитов гидросиликатов кальция, которые расположены в зоне близкого контакта углеродных наночастиц, что способствует заполнению микропустот и образованию единой мелкокристаллической структуры с пониженным напряжением срастания кристаллов. В работах определены зависимости, влияющие на агломерацию наночастиц в объеме структуры композита. Определяющим фактором оказалось значение длины углеродных нанотрубок (УНТ): при использовании более «коротких» скапливание наночастиц существенно не наблюдается или отсутствует.

Учеными из Санкт-Петербурга разработан модификатор на основе водорастворимого фуллерена, применение которого ориентировано на материалы строительного назначения [9, 10]. Модификатор обладает следующими свойствами: насыпная плотность 600...900 кг/м³, средний размер кластеров 300 нм. Примене-

ние наномодификатора оценивалось на цементных смесях (0,15 % от массы цемента). В результате у модифицированных образцов зафиксировано изменение подвижности в пределах П1...П5, прочностные показатели увеличились в пределах 25 – 40 %.

Анализ результатов исследования [11, 12] выявил рост физико-механических показателей образцов строительных композитов при использовании дисперсии полифункциональной добавки на основе многослойных УНТ в дозировке 0,006 % от вяжущего вещества (гипса, цемента), что способствует повышению прочности в ранние сроки твердения (7-е сутки) и составляет порядка 55 % в сравнении с контрольными составами.

Цель данной работы – изучение влияния УНТ как модифицирующей комплексной нанодобавки на кинетику гидратации цемента, фазовый состав и прочностные характеристики цементного камня.

Методы и материалы

В работе представлены экспериментальные данные, направленные на изучение и применение комплексной нанодобавки для модифицирования цементного камня и материалов строительного назначения. В качестве основного наномодифицирующего компонента добавки использовались углеродные наноматериалы (УНМ) серии «Таунит» (предприятие производитель – ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов). Многослойные трубки имеют в среднем наружный диаметр 40 нм, внутренний – 5 нм, плотность 560 кг/м³, средняя длина одиночных нанотрубок составляет 2 мкм. На рисунке 1 представлены изображения УНТ «Таунит», полученные с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Рассматриваемый наномодификатор вносился в композит в виде коллоидной системы, получение дисперсии выполнено за счет ультразвуковой обработки УНТ в водной среде, содержащей поверхностно-активные вещества (ПАВ) – сурфактанты. Применение технологий получения коллоидных дисперсных систем является достаточно энергоэффективным методом наномодифицирования – снижаются затраты на синтез наночастиц, при правильно подобранных параметрах система остается устойчивой достаточно длительное время. Методика получения модифицирующих добавок и оптимальные рецептурные составы использовались на основе ранее разработанных параметров [13]. Воздействие ультразвука на систему проводили с помощью ультразвуковой установки серии ИЛ-100-6/4, оптимальное время диспергирования составило 20...30 минут, амплитуда колебаний на частоте

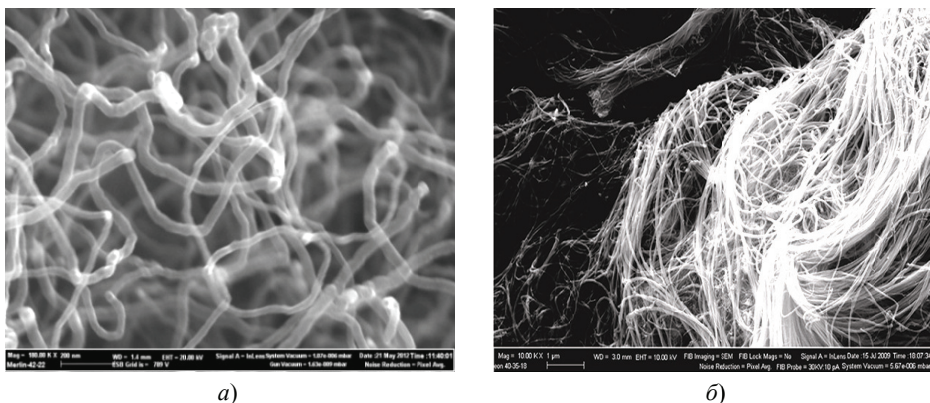
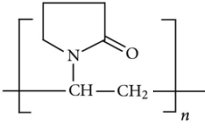
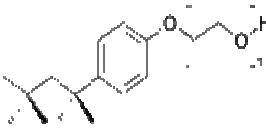
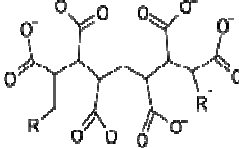
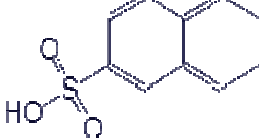


Рис. 1. СЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (б) УНТ «Таунит»

Составы, формы и способы получения наномодификаторов

Наименование и состав наномодификатора	Химическая формула применяемых ПАВ		Способы получения
Коллоидный раствор: УНМ «Таунит» – 0,0001 – 1 %, ПАВ – 0,0002 – 2 %, вода – остальное	Поливинилпирролидон (C ₆ H ₉ NO) _n 	Октилфенол этоксилат (Тритон X-100) (C ₃₄ H ₆₂ O ₁₁) 	Ультразвуковая обработка Время воздействия – 20...30 мин Частота – (22 ± 10) % кГц
	Поликарбоксилатные эфиры 	Лингосульфонаты нафталина (пластификатор С-3) R _n C ₁₀ H _{7-n} SO ₃ M 	

22 кГц (табл. 1). Диспергируемость УНТ и стабильность полученных дисперсий контролировали на фотоколориметре серии КФК-3 при длине волны 500 нм. Распределение наноматериалов в водной суспензии оценивали по оптической плотности коллоидных растворов [14]. В качестве основного ПАВ, способствующего сохранению системы в седиментационно-устойчивом состоянии, выступает поливинилпирролидон. Оптимальное соотношение компонентов УНМ/ПАВ по сухому веществу составило 1 : 2.

Применение ПАВ обусловлено необходимостью снижения эффекта коагуляции в суспензии, что способствует существенному понижению поверхностной межфазной энергии и значительно упрощает процесс диспергирования (рис. 2).

Стабильность дисперсных систем обычно зависит от их заряда. Если частицы имеют одноименные заряды, они отталкиваются, предотвращая таким образом слипание (при выборе пластификаторов данный параметр учитывался). Стабилизация суспензий реализуется за счет образования средой сурфактантов адсорбционного слоя на поверхности нанотрубок, который препятствует их сближению, благодаря чему происходит сохранение уникальных свойств наноструктур (адсорбция, хемосорбция, топологический эффект). При этом активированная вода с УНТ являлась водой затворения для цементной системы твердения.

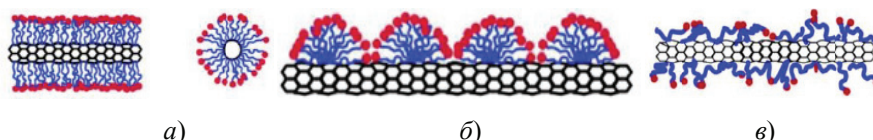


Рис. 2 Схема взаимодействия углеродных нанотрубок с ПАВ при ультразвуковом воздействии в водной среде:

a – инкапсулирование; *b* – гемимицеллярная; *в* – случайная, бесструктурная

Таким образом, решалась проблема равномерного распределения наноструктур в строительном композите. Предварительными экспериментальными исследованиями определена оптимальная концентрационная дозировка комплексной углеродной нанодобавки в составе цементных композиций, которая находится в интервале 0,0001 – 0,0007 % от массы цемента [15, 16], отвечает качественному изменению физико-механических показателей модифицированного композита и способствует получению седиментационно-устойчивой суспензии на основе УНТ с оптимальными параметрами использования и хранения (не более 3 суток). Сделано предположение, что наличие такого интервала в дозировке может быть связано с высокой химической активностью и большой реакционно-активной площадью поверхности углеродных наномодификаторов. При повышенной дозировке УНТ, вероятнее всего, создаются условия, при которых химически активные углеродные наноструктуры удерживают часть необходимой воды затворения. В таком случае возможно образование дефицита воды для протекания процессов гидратации минералов вяжущего материала.

Применяемые интервалы дозировок нанодобавок подтверждены в работах [17 – 20].

В экспериментальных исследованиях при получении цементного теста с В/Ц = 0,33 использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5Н и названные нанодобавки с дозировкой 0,0006 %. Исследования параметров кинетики процесса гидратации цемента проводили при нормальных условиях с продолжительностью реализации процесса в течение 1, 3, 7, 14, 28 сут. Фазовый состав эталонного и наномодифицированного цементного камня контролировали рентгенодифрактометрическим методом (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, дифрактометр Bruker D2 Phaser); обработка дифрактометрических данных осуществлялась автоматически с использованием компьютерной программы PDWin 4.0. Степень гидратации рассчитывали [21] по формуле

$$C_h(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{\text{mod}}}{I_0}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где I_{mod} – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2,75 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) образцов разного состава и различным срокам гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2,75 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) исходного цемента.

Предел прочности при сжатии цементного камня определяли через 1, 3, 7, 14, 28 суток твердения в «нормальных условиях»; испытания образцов размером $5 \times 5 \times 5$ см вели на испытательной системе ИП-500М-авто; для обеспечения статистической достоверности результатов физико-механических испытаний число образцов в сериях составляло 9 – 12. Определено, что внутрисерийный коэффициент изменчивости результатов оценки прочности не превышал 7 – 10 %.

Результаты и обсуждения

Полученные в ходе исследований данные показывают, что в системах, содержащих наномодифицирующие компоненты, процесс гидратации цемента существенно ускоряется (табл. 2): к суточной продолжительности твердения степень гидратации образцов достигает значений, близких к 50 %, в эталонных образцах сравнимые значения формируются к 28 суткам.

Результаты рентгенофазового анализа образцов цементного камня контрольного состава и модифицированных углеродным наномодификатором показали, что изменение соотношения интенсивностей пиков на дифрактограммах модифицированных образцов может быть связано с блокирующим действием наномоди-

**Степень гидратации цементного камня
при использовании наномодификаторов**

Название системы	Содержание УНТ в наномодификаторе, %	Степень гидратации, сутки				
		1	3	7	14	28
Ц – В	0	30,0	32,9	34,6	38,5	46,8
Ц – В – SMM	0,0006	53,9	59,2	65,2	63,5	64,0
Ц – В – SMTK		21,4	28,0	60,6	63,1	63,1
Ц – В – SM24		46,8	51,1	51,4	55,0	62,3

фикатора, при котором часть ионов кальция остается в растворе и не вступает в дальнейшее взаимодействие с другими веществами, что может привести к образованию более мелких кристаллов, закрывающих свободные поры цементного камня [22, 23]. Анализ результатов рентгенодифрактометрических исследований модифицированных образцов показал, что на всех рентгенограммах фиксируются фазы гидросиликатов кальция различного состава $((CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$); при этом дифрактометрические пики являются более широкими, что может свидетельствовать об образовании мелкокристаллической структуры; с увеличением времени твердения фиксируется наличие фазы этtringита, это подтверждает влияние УНТ на морфологию получаемого цементного камня [24].

Исследование микроструктуры контрольных и наномодифицированных образцов мелкозернистого бетона проводили методом электронной микроскопии (рис. 3).

Установлено, что в модифицированном комплексном наномодификатором композите формируется увеличенное взаимодействие числа контактов срастания и направленная кристаллизация частиц новообразований.

Структура композита при использовании наномодификаторов на основе УНТ приобретает более плотную упаковку частиц, что позволяет сделать вывод о повышении физико-механических характеристик материала (рис. 4), в результате формирования упорядоченной структуры и новообразований с измененной морфологией кристаллогидратов. Это подтверждается наличием игольчатых кристаллов (размер отдельных кристаллов достигает 3...5 мкм), которые, предположительно, выполняют дискретное наноструктурирование цементных систем, соединяя новообразования в единый конгломерат и выполняя армирующую роль

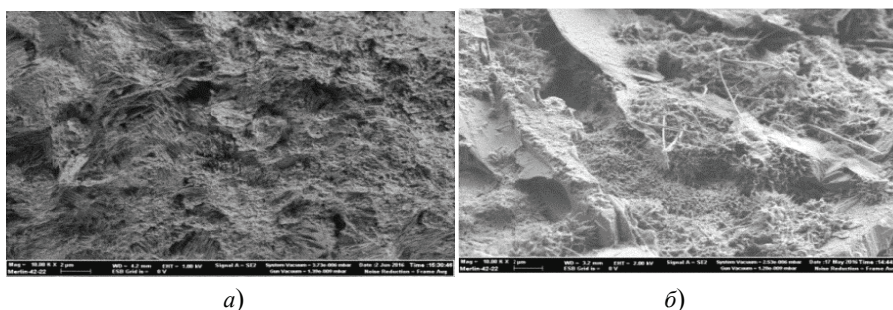


Рис. 3. Микроструктура наномодифицированного мелкозернистого бетона:
а – контрольный образец; б – наномодифицированный

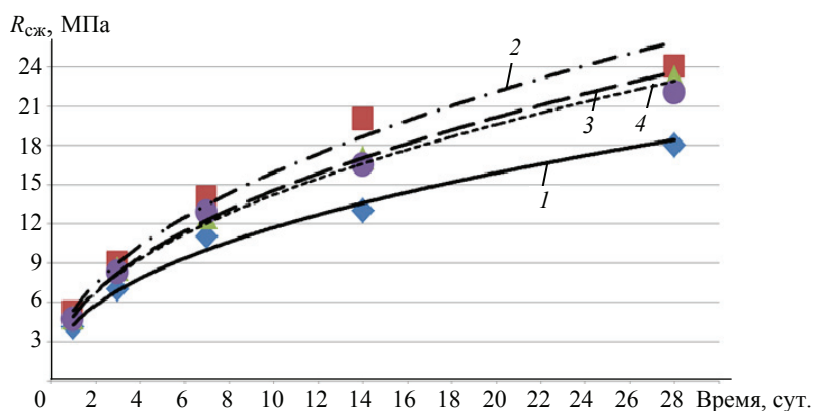


Рис. 4. Кинетика набора прочности цементного камня при использовании наномодификаторов:

1 – Ц – В; 2 – Ц – В – SM24; 3 – Ц – В – SMM; 4 – Ц – В – SMTK

в структуре бетона. При этом также наблюдается агломерация нанонаполнителя из множества наночастиц в виде сфер, что характеризует степень активности углеродных наночастиц и их поверхностных сил. Образование кристаллогидратов по поверхности УНТ приводит к формированию дополнительной надмолекулярной структуры, имеющей свою направленность и повторяющую поверхность нанотрубок с организацией собственной субструктуры [25, 26].

Все полученные наномодифицированные образцы показали прирост показателей удельной поверхности относительно контрольного состава на 30 – 50 %. Отметим, что значения удельной поверхности определяют, с одной стороны, дисперсность материала и геометрические характеристики поровых каналов, с другой, – эти факторы являются ключевыми элементами для формирования качественной и долговечной структуры материала.

При модифицировании структуры цементного камня нанодобавками, определяющим в эффективности данного процесса может быть не только изменение кинетики гидратации, но и изменение кинетики прочности (скорости набора прочности, продолжительности достижения «отпускных» и достигаемых предельных значений прочности цементного камня). Проведенные исследования показывают ускорение набора прочности всех наномодифицированных образцов, а также повышение предела прочности на сжатие примерно на 20 – 30 %.

Заключение

Рассмотрено влияние комплексного наномодификатора на основе УНТ на кинетику гидратации цемента, фазовый состав и прочностные характеристики цементного камня.

Установлено, что при введении наномодификатора наблюдается ускорение процесса гидратации цемента с формированием оптимальной микроструктуры цементного камня. При этом методом сканирующей электронной микроскопии показано формирование дополнительной направленной кристаллизации частиц новообразований цементного камня преимущественно с контактами срастания.

По данным рентгенофазового анализа наблюдается изменение фазового состава наномодифицированных образцов, при этом уже в начальные сроки твердения происходит дополнительное образование низкоосновных гидросиликатов кальция.

Проведенные исследования кинетики набора прочности наномодифицированного цементного камня показывают повышение предела прочности на сжатие примерно на 20 – 30 % в возрасте 28 суток для всех образцов.

Список литературы

1. Артамонова, О. В. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1 : общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок / О. В. Артамонова, Е. М. Чернышов // *Строительные материалы*. – 2013. – № 9. – С. 82 – 95.
2. Чернышов, Е. М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 3 : эффективное наномодифицирование систем твердения цемента и структуры цементного камня (критерии и условия) / Е. М. Чернышов, О. В. Артамонова, Г. С. Славчева // *Строит. материалы*. – 2015. – № 10. – С. 54 – 64.
3. Scrivener, K. L. Innovation in use and Research on Cementitious Material / K. L. Scrivener, R. J. Kirkpatrick // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – No. 38 (2). – P. 128 – 136.
4. Konsta-Gdoutos, M. S. Highly Dispersed Carbon Nanotube Reinforced Cement Based Materials / M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, S. P. Shah // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – Vol. 40. – P. 1052 – 1059.
5. Konsta-Gdoutos, M. S. Multi-Scale Mechanical and Fracture Characteristics and Early-age Strain Capacity of High Performance Carbon Nanotube/Cement Nanocomposites / M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, S. P. Shah // *Cement and Concrete Composites*. – 2010. – Vol. 32. – P. 110 – 115.
6. Pukhareno, Yu. Structural Features of Nanomodified Cement Stone / Yu. Pukhareno, I. Aubakirova, V. Staroverov // *Architecture and Engineering*. – 2016. – Vol. 1, No. 1. – P. 66 – 70.
7. Dispersion of Carbon Nanotubes and its Influence on the Mechanical Properties of the Cement Matrix / A. Sobolkina [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. – 2012. – Vol. 34. – P. 1104 – 1113.
8. Smilauer, V. Micromechanical Analysis of Cement Paste with Carbon Nanotubes / V. Smilauer, P. Hlavacek, P. Padevet // *Acta Polytechnica*. – 2012. – Vol. 52. – P. 22 – 28.
9. Kiski S.S., Ponomarev A.N., Ageev I.V, Chang Cun Modification of the Fine – Aggregate Concrete by High Disperse Silica Fume and Carbon Nanoparticles Containing Modifiers / S. S. Kiski, A. N. Ponomarev, I. V. Ageev // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vols. 941 – 944. – P. 430 – 435.
10. On the Low-temperature Anomalies of Specific Heat in Disordered Carbon Nanotubes / A. N. Ponomarev [et al.] // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. – 2015. – Vol. 66. – P. 13 – 17.
11. Cement Based Foam Concrete Reinforced by Carbon Nanotubes / G. Yakovlev [et al.] // *Materials Science*. – 2006. – Vol. 12 (2). – P. 147 – 151.
12. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes / G. Yakovlev [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 57. – P. 407 – 413. doi: 10.1016/j.proeng.2013.04.053.
13. Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками: актуальные направления разработки промышленных технологий [Электронный ресурс] / Ю. Н. Толчков [и др.] // *Нанотехнологии в строительстве : научный интернет-журнал*. – 2012. – Т. 4, № 6. – С. 57 – 69. – Режим доступа : http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2012_RUS.pdf (дата обращения: 23.08.2018).
14. Влияние поверхностно-активных веществ на распределение углеродных наноматериалов в водных дисперсиях при наномодифицировании строительных композитов / Ю. Н. Толчков [и др.] // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2017. – Т. 19, № 2. – С. 292 – 298.

15. Толчков, Ю. Н. Разработка наномодифицирующих добавок на основе УНМ «Таунит» в строительные композиты / Ю. Н. Толчков, З. А. Михалева // Аспекты ноосферы безопасности в приоритетных направлениях деятельности человека : материалы II-й Междунар. кластер. науч.-практ. конф. – Тамбов, 2011. – С. 68 – 69.
16. Ультразвуковая обработка – эффективный метод диспергирования углеродных нанотрубок в объеме строительного композита / М. Г. Габидуллин [и др.] // Строит. материалы. – 2013. – № 3. – С. 57 – 59.
17. Староверов, В. Д. Влияние наноструктурированной воды затворения на свойства цементных композитов / В. Д. Староверов // Актуальные проблемы современного строительства : сб. материалов 60-й Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. – СПб., 2007. – Ч. I. – С. 178 – 183.
18. Reconstruction of the "Phase Separation – Ordering" Type and Specific Heat in Carbon / A. N. Ponomarev [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2014. – Vol. 1623. – P. 503 – 506.
19. Староверов, В. Д. Научные основы применения углеродных наночастиц фуллероидного типа в цементных композитах [Электронный ресурс] / В. Д. Староверов, Ю. В. Пухаренко // Междунар. форум по нанотехнологиям, 6 – 8 октября 2009 г. : электрон. журн. – Режим доступа : <http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Home.aspx>. (дата обращения: 18.07.2018).
20. Pukhareno, Yu. Structural Features of Nanommodified Cement Stone / Yu. Pukhareno, I. Aubakirova, V. Staroverov // Architecture and Engineering. – 2016. – Vol. 1, No. 1. – P. 66 – 70.
21. Пащенко, А. А. Теория цемента / А. А. Пащенко (под ред.). – Киев : Будівельник, 1991. – 168 с.
22. Influence of Carbon Nanotubes Structure on the Mechanical Behavior of Cement Composites / S. Musso [et al.] // Composites Science and Technology. – 2009. – Vol. 69, No. 11-12. – P. 1985 – 1990.
23. Структуризация цементных вяжущих матриц многослойными углеродными нанотрубками / Г. И. Яковлев [и др.] // Строит. материалы. – 2011. – № 11. – С. 22 – 24.
24. The Effect of a Carbon Nanotubes-Based Modifier on the Formation of the Cement Stone Structure / Yu. N. Tolchkov [et al.] // Advanced Materials and Technologies. – 2018. – No. 3. – P. 049 – 056. doi: 10.17277/amt.2018.03.pp.049-056
25. Modification of Gypsum Binders by Using Carbon Nanotubes and Mineral Additives / Y. Tokarev [et al.] // Procedia Engineering. – 2017. – Vol. 172. – P. 1161 – 1168.
26. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками / И. С. Маева [и др.] // Строит. материалы. – 2009. – № 6. – С. 4 – 5.

Modifying Building Composites with Carbon Nanostructures

Yu. N. Tolchkov, Z. A. Mikhaleva, A. G. Tkachev

*Department of Engineering and Technology of Nanoproducts
TSTU, Tambov, Russia; Tolschkow@mail.ru*

Keywords: cement hydration kinetics; nano-modifier; X-ray phase analysis; carbon nanotubes; cement stone.

Abstract: The paper considers the possibility of using carbon nanotubes as modifying complex nanoadditives to improve the basic strength characteristics of a cement stone. The introduction of a nanomodifier has an effect on the growth of the strength characteristics of cement stone, which is confirmed by the accelerated process of cement hydration and a change in the microstructure of the cement stone. According to X-ray phase analysis, in the initial periods of hardening, additional low-basic hydrosilicates of the tobermorite group are formed. The results of scanning electron microscopy confirmed the formation of directional solidification of cement stone neoplasm particles mainly with intergrowth contacts. The compressive strength of nanomodified samples increases by 20–30% at the age of 28 days.

References

1. Artamonova O.V., Chernyshov E.M. [Concepts and Foundations of Technologies for Nanomodifying Structures of Construction Composite Structures. Part 1: General Problems of fundamentality, Main Directions of Research and Development], *Stroitelnye materialy* [Construction Materials], 2013, no. 9, pp. 82-95 (In Russ.)
2. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. [Concepts and Foundations of Technologies for Nanomodifying Structures of Construction Composite Structures. Part 3: Efficient Nanomodification of Cement Hardening Systems and Cement Stone Structure (Criteria and Conditions)], *Stroitelnye materialy* [Construction Materials], 2015, no. 10, pp. 54-64 (In Russ.)
3. Scrivener K.L., Kirkpatrick R.J. Innovation in use and Research on Cementitious Material, *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38 (2), pp. 128-136.
4. Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P. Highly Dispersed Carbon Nanotube Reinforced Cement Based Materials, *Cement and Concrete Research*, 2010, vol. 40, pp. 1052-1059.
5. Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P. Multi-Scale Mechanical and Fracture Characteristics and Early-Age Strain Capacity of High Performance Carbon Nanotube/Cement Nanocomposites, *Cement and Concrete Composites*, 2010, vol. 32, pp. 110-115.
6. Pukharens Yu., Aubakirova I., Staroverov V. Structural Features of Nanomodified Cement Stone, *Architecture and Engineering*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 66-70.
7. Sobolkina A., Mechtcherine V., Khavrus V., Maier D, Mende M., Ritschel M., Leonhardt A. Dispersion of Carbon Nanotubes and its Influence on the Mechanical Properties of the Cement Matrix, *Cement and Concrete Composites*, 2012, vol. 34, pp. 1104-1113.
8. Smilauer V., Hlavacek P., Padevet P. Micromechanical Analysis of Cement Paste with Carbon Nanotubes, *Acta Polytechnica*, 2012, vol. 52, pp. 22-28.
9. Kiski S.S., Ponomarev A.N., Ageev I.V. Chang Cun Modification of the Fine – Aggregate Concrete by High Disperse Silica Fume and Carbon Nanoparticles Containing Modifiers, *Advanced Materials Research*, 2014, vols. 941-944, pp. 430-435.
10. Ponomarev A.N., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Bobenko N.G. On the Low-Temperature Anomalies of Specific Heat in Disordered Carbon Nanotubes, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2015, vol. 66, pp. 13-17.
11. Yakovlev G., Keriene J., Gailius A., Girmiene I. Cement Based Foam Concrete Reinforced by Carbon Nanotubes, *Materials Science*, 2006, vol. 12 (2), pp. 147-151.
12. Yakovlev G., Pervushin G., Maeva I., Keriene Ja., Pudov I., Shaybadullina A., Buryanov A., Korzhenko A., Senkov S. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Procedia Engineering*, 2013, vol. 57, pp. 407-413, doi: 10.1016/j.proeng.2013.04.053
13. http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2012_RUS.pdf (accessed 23 August 2018).
14. Tolchikov Yu.N., Panina T.I., Mikhaleva Z.A., Galunin E.V. Memetov N.R., Tkachev A.G. [The Effect of Surfactants on the Distribution of Carbon Nanomaterials

in Aqueous Dispersions During Nanomodification of Construction Composites], *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, vol. 19, no. 2, pp. 292-298 (In Russ.)

15. Tolchkov Yu.N., Mikhaleva Z.A. [Development of Nanomodifying Additives Based on CNM “TAUNIT” in Construction Composites], *Aspekty noosferoy bezopasnosti v prioritnykh napravleniyakh deyatel'nosti cheloveka: materialy II-oy mezhdunarodnoy klasternoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Aspects of Noospheric Security in the Priority Areas of Human Activities: Materials of the 2-nd International. Cluster Scientific-Practical Conference], Tambov, 2011, pp. 68-69 (In Russ.)

16. Gabidullin M.G., Zhuzin A.F., Rakhimov R.Z., Tkachev A.G., Mikhaleva Z.A., Tolchkov Yu.N. [Ultrasonic Treatment – An Effective Method of Dispersing Carbon Nanotubes in the Bulk of a Construction Composite], *Stroitelnye materialy* [Construction Materials], 2013, no. 3, pp. 57-59 (In Russ.)

17. Staroverov V.D. [The Effect of Nanostructured Mixing Water on the Properties of Cement Composites], *Aktual'nyye problemy sovremennogo stroitel'stva: sbornik materialov 60-y Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii molodykh uchenykh* [Actual Issues of Modern Construction: Materials of the 60-th Scientific-Technical Conference of Young Researchers], St. Petersburg, 2007, part. I, pp. 178-183 (In Russ.)

18. Ponomarev A.N., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Bobenko N.G. Reconstruction of the “Phase Separation – Ordering” Type and Specific Heat in Carbon, *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 1623, pp. 503-506.

19. <http://rusnanotech09.rusnanoforum.com/Home.aspx>. (accessed 18 July 2018).

20. Pukhareno Yu., Aubakirova I., Staroverov V. Structural Features of Nano-modified Cement Stone, *Architecture and Engineering*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 66-70.

21. Paschenko A.A. (Ed.). *Teoriya tsementa* [The Theory of Cement], Kiev: Budivel'nik, 1991, 168 p. (In Russ.)

22. Musso S., Tulliani J.-M., Ferro G., Taglia-ferro A. Influence of Carbon Nanotubes Structure on the Mechanical Behavior of Cement Composites, *Composites Science and Technology*, 2009, vol. 69, no. 11-12, pp. 1985-1990.

23. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Pudov I.A., Dulesova I.A., Bur'yanov A.F., Saber M. [Structurization of Cement Binding Matrices by Multilayer Carbon Nanotubes], *Stroitel'nyye materialy* [Building Materials], 2011, no. 11, pp. 22-24. (In Russ.)

24. Tolchkov Yu.N., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G., Artamonova O.V., Kashirin M.A., Auad M.S., The Effect of a Carbon Nanotubes-Based Modifier on the Formation of the Cement Stone Structure, *Advanced Materials and Technologies*, 2018, no. 3, pp. 049-056, doi: 10.17277/amt.2018.03.pp.049-056 (In Eng., abstract in Russ.)

25. Tokarev Y., Ginchitsky E., Sychugov S., Krutikov V., Yakovlev G., Buryanov A., Senkov S. Modification of Gypsum Binders by Using Carbon Nanotubes and Mineral Additives, *Procedia Engineering*, 2017, vol. 172, pp. 1161-1168.

26. Mayeva I.S., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Bur'yanov A.F., Pustovgar A.P. [Structuring Anhydrite Matrix Nanodispersed Modifying Additives], *Stroitel'nyye materialy* [Construction materials], 2009, no. 6, pp. 4-5. (In Russ.)

Modifizieren der Verbundwerkstoffe für Bauzwecke durch Kohlenstoffnanostrukturen

Zusammenfassung: In dem Artikel wird die Möglichkeit der Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren als modifizierenden komplexen Nanozusatz in Bezug auf die grundlegenden Festigkeitseigenschaften eines Zementsteins in Betracht gezogen. Das

Wachstum der Festigkeitseigenschaften von Zementstein mit der Einführung eines Nanomodifikators wird durch den beschleunigten Prozess der Zementhydratation und die Veränderung der Mikrostruktur des Zementsteins bestätigt, wobei die Röntgenphasenanalyse in den Anfangsperioden der Härtung die Bildung von zusätzlichen Hydrosilikaten der Tobermorite-Gruppe mit niedrigem Grundgehalt bewirkt. Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie bestätigten die Bildung einer gerichteten Erstarrung von Zementstein-Neoplasmapartikeln, die hauptsächlich mit Kontaktwachsen miteinander verbunden sind. Die Druckfestigkeitsgrenze von nanomodifizierten Proben bei der Kompression steigt pro 28 Tage um 20–30%.

Modification des composites de la destination de construction par les nanostructures de carbone

Résumé: Sont examinées les possibilités de l'utilisation des nanotubes de carbone en tant que supplement complexe de modification sur les caractéristiques principales de la résistance de la pierre de ciment. La croissance des caractéristiques de la pierre de ciment lors de l'introduction du nanomodificateur est confirmée par le processus rapide d'hydratation du ciment et la modification de la microstructure de la pierre de ciment, selon l'analyse par rayons X dans le temps de durcissement initial. Les résultats de la micro-copie électronique de balayage ont confirmé la formation d'une cristallisation directionnelle des particules formées de la pierre de ciment, principalement avec les contacts de germination. La résistance à la compression des échantillons nanomodifiés augmente de 20 à 30% à l'âge de 28 jours.

Авторы: *Толчков Юрий Николаевич* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Михалева Зоя Алексеевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Дьячкова Татьяна Петровна* – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.