

УДК 691.328.42:539.2

М.Р. НУРТДИНОВ, инженер (nikerunner@yandex.ru), В.Г. СОЛОВЬЕВ, канд. техн. наук (s\_vadim\_g@mail.ru),  
А.Ф. БУРЬЯНОВ, д-р техн. наук (rga-service@mail.ru)

Московский государственный строительный университет (129337, Москва, Ярославское ш., д. 26)

## Мелкозернистые бетоны, модифицированные нановолокнами $AlOOH$ и $Al_2O_3$

Рассмотрены перспективы и особенности применения нановолокон из  $AlOOH$  и  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  в мелкозернистых бетонах. Приведены результаты экспериментальных исследований по определению свойств мелкозернистых бетонов с добавкой нановолокон в количестве 3,8 и 13% от массы вяжущего. Установлено влияние различного содержания нановолокон на свойства мелкозернистых бетонных смесей. Максимальный эффект введение нановолокон в мелкозернистые бетоны оказывает на модуль упругости, значение которого увеличивается от 18,3 до 40,9 ГПа в зависимости от дозировки добавки. Установлено, что при введении нановолокон до 8% от массы вяжущего происходит снижение прочностных характеристик, обусловленное повышенной пористостью полученных композитов, и только при введении 13% волокон происходит увеличение прочностных характеристик до 25%.

**Ключевые слова:** бетон мелкозернистый, модуль упругости, пористость, прочностные характеристики, нановолокна  $AlOOH$  и  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$ .

M. R. NURTDINOV, Engineer, V.G. SOLOVYEV, Candidate of Sciences (Engineering) (s\_vadim\_g@mail.ru),  
A.F. BURYANOV, Doctor of Science es (Engineering)  
Moscow State University of Civil Engineering (129337, Moscow, 26 Yaroslavskoe sh.)

### Fine Concretes Modified with $AlOOH$ and $Al_2O_3$ Nanofibers

The article discusses the prospects and features of application of the nano-fibers from  $AlOOH$  and  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  in fine concrete. Showed the results experimental studies to determine the properties of fine concretes with the addition of nanofibers in an amount of 3,8 and 13% by weight of the binder. Determined the influence on the properties of fine concrete mixtures by different content of nanofibers. Maximal effect from introducing nanofibers into fine concretes affects on elastic modulus, whose value is increased from 18,3 GPa to 40,9 GPa, depending on the dosage of the additive. Found that the introduction of 8% nanofibers by weight of the binder causes a decrease in strength characteristics due to the increased porosity of the composites, and only entering 13% of the fibers increases the strength characteristics on 25%.

**Keywords:** fine concrete, elastic modulus, porosity, strength characteristics,  $AlOOH$  and  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  nanofibers.

Растворы и бетоны являются многокомпонентными материалами, конечные механические характеристики которых зависят от свойств, взаимодействия и распределения отдельных компонентов. Включение наноматериалов в матрицу мелкозернистых бетонов для повышения их эксплуатационных свойств перспективно на фоне успехов в других областях материаловедения по модификации различных материалов (металлов, полимеров и т. д.) наноразмерными добавками. Особо интересным является использование нанодисперсного армирования в мелкозернистых бетонах, которое позволит упрочить бетон в местах микродефектов, достигнуть высоких прочностных показателей при незначительной дозировке добавки [1], а также, по аналогии с применением фибры макроразмеров, изменить теплофизические свойства композиционного материала [2].

Для исследования были использованы нановолокна из  $AlOOH$  и  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  размером 50–150 нм, применение которых рекомендовано в виде добавок в металлы для повышения их эксплуатационных характеристик [3] и придания особых свойств бетонам [4]. Кроме вышесказанных эффектов следует отметить влияние оксида алюминия на активацию белитовых цементов в начальный период твердения [5]. В частности, добавление коллоидных частиц оксида алюминия со средним размером 50 нм значительно увеличило 7-суточную прочность образцов, изготовленных на основе белитового цемента. Таким образом, наночастицы оксида алюминия могут быть успешно использованы в качестве агента активации гидравлических свойств белитовых цементов для повышения механической прочности бетонов на ранних сроках твердения.

Целями эксперимента было получение композита на основе цементно-песчаной матрицы, дисперсно-армированного алюминиевой нановолокной, с последующим изучением свойств полученного материала. В качестве ма-

Mortars and concretes are multicomponent materials, where the final mechanical characteristics are depend of the properties, interaction and distribution of separate components. The inclusion of nanomaterials in a matrix of fine concretes to improve their performance characteristics is a promising direction on the background success in the other fields in science of materials by modification of different materials (metals, polymers, etc.) by the nanosize additives. Especially interesting is the usage of nanosized reinforcement in fine concrete, which will allow to harden the concrete in places of microdefects, to achieve high strength characteristics at low dosage of additives [1], and, by analogy with the usage of makrosized fiber, change thermophysical properties of the composite material [2].

For the study was used nanofiber from  $AlOOH$  and  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  with size 50–150 nm, the application of which is recommended as additives to metals to improve their performance characteristics [3], and giving a special properties to concretes [4]. In addition to these effects, should be noted the influence of alumina oxide on belite cements activation in the initial period of hardening [5]. In particular, adding colloidal alumina oxide particles with an average size of 50 nm greatly increased strength of the samples at 7 days made on base of belite cement. Thus, the aluminum oxide nanoparticles can be successfully used as an agent for activation of hydraulic properties of belite cements to enhance the mechanical strength of concrete at early stages of hardening.

The objectives of the experiment were to obtain a composite based on a cement-sandy matrix, reinforced by dispersed aluminum nanofibers, with following researching of the properties of resulting material. As a matrix was accepted fine concrete with following composition: cement-sand ratio is 1:2, the water-cement ratio is 0,45, the dosage of the superplasticizer S-3 – 0,7% by weight of the binder. Dosage of nanofibers  $AlOOH$  and  $Al_2O_3$  was 3, 8, and 13% by weight of cement. Comparison was made with the control samples made on identical compositions without the addition of nano-dispersed

трицы был принят мелкозернистый бетон следующего состава: цементно-песчаное отношение 1:2; водоцементное отношение 0,45; дозировка суперпластификатора С-3 – 0,7% от массы вяжущего. Дозировка нановолокон из  $Al_2O_3$  и  $AlOOH$  составила 3, 8 и 13% от массы цемента. Сравнение проводилось с контрольными образцами, изготовленными на идентичных составах без добавления нанодисперсных модификаторов.

В качестве материалов для изготовления мелкозернистых бетонов использовались: цемент ЦЕМ I/42,5-N, песок с модулем крупности  $M_k = 2,53$ , суперпластификатор С-3 в сухом виде. Было изготовлено по одной серии образцов-балочек (6 образцов в каждой серии) каждого состава размерами  $160 \times 40 \times 40$  мм. Образцы были изготовлены и испытаны по ГОСТ 30744–2001. Деформации определялись по методике, приведенной в ГОСТ 24544–81. Модуль упругости замеряли на образцах  $160 \times 40 \times 40$  мм по методике, приведенной в ГОСТ 24452–80.

Данные по реологическим свойствам, пористости и прочностным показателям изготовленных образцов в возрасте 28 сут приведены в таблице. График развития усадочных деформаций в процессе твердения для каждого состава приведен на рис. 1.

Анализ результатов исследования, приведенных в таблице, показывает, что введение нановолокон из  $AlOOH$  и  $Al_2O_3$  приводит к линейному снижению расплыва на встряхивающем столике, увеличению воздухоовлечения, увеличению пористости в зависимости от дозировки волокон, что обусловлено их высокой удельной поверхностью. Следует отметить повышенное воздухоовлечение и пористость составов с нановолокнами  $AlOOH$  (по сравнению с составами с нановолокнами  $Al_2O_3$ ). Данный эффект, по мнению авторов, связан с повышенной реакционной способностью нановолокон из  $AlOOH$  в щелочной среде твердеющего цементно-песчаного раствора. В результате часть нановолокон реагирует с продуктами гидратации цемента в начальный период с выделением водорода, который и приводит к повышению воздухоовлечения и общей пористости бетона. Уменьшение подвижности составов обусловле-

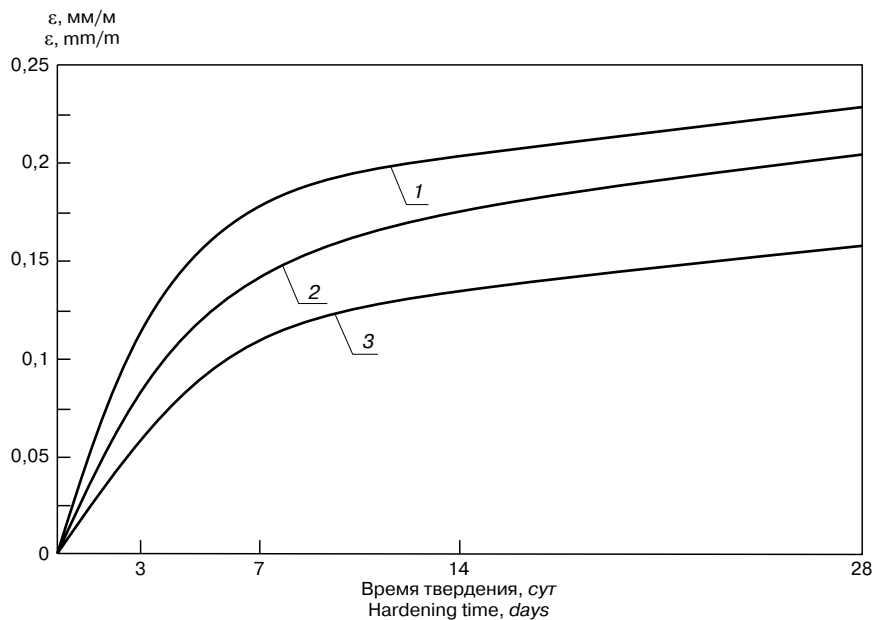


Рис. 1. Деформации усадки бетона в процессе твердения: 1 – без нановолокон; 2 – с нановолокнами  $AlOOH$ ; 3 – с нановолокнами  $Al_2O_3$

Fig. 1. Shrinkage strain in the process of hardening: 1 – without nanofibers; 2 – with nanofibers  $AlOOH$ ; 3 – with nanofibers  $Al_2O_3$

modifiers. As materials for the produce of fine concrete was used cement TSEM I / 42.5-N, sand with fineness modulus  $M_k = 2,53$ , superplasticizer S-3 in dry form. Was produced by one series of samples (6 samples in each series), each of the dimensions  $160 \times 40 \times 40$  mm. The samples were manufactured and tested in accordance with GOST 30744–2001. Deformations are determined by the method described in GOST 24544–81. Elastic modulus measured on samples of  $160 \times 40 \times 40$  mm by the method described in GOST 24452–80. Data on the rheological properties, porosity and strength parameters of the samples made at the age of 28 days are shown in Table. A graph of shrinkage strain in the process of hardening for each composition is shown in Figure 1.

Analyzing the results of the study are listed in Table, it was found that the introduce of nanofibers  $AlOOH$  and  $Al_2O_3$  in an amount of from 3 to 13% by weight of the binder reduces the spreading on a shaking table from 240 to 214–204 mm, an increase an air entrainment from 5,1 to 6,2–7,7%, also increase the porosity from 15,1 to 19,5–16%. These effects are linearly depends of the dosage of the fibers and be due to their high surface area. It should be noted increased air entrainment and porosity of compositions with nano  $AlOOH$  (com-

Результаты испытаний мелкозернистого бетона с нановолокнами из  $AlOOH$  и  $Al_2O_3$   
Test results of fine concrete with  $AlOOH$  и  $Al_2O_3$  nanofibres

Тип добавки Additive type	Дозировка, % от массы цемента Dosage, % by weight of cement	Воздухо-овлечение, % Air entrainment, %	Расплыв на встряхивающем столике, мм Spreading on a shaking table, mm	Пористость, % Porosity, %	$R_{сж}$ , МПа / (%) <sup>*</sup> $R_{compressive}$ MPa / (%) <sup>*</sup>	$R_{изг}$ , МПа / (%) <sup>*</sup> $R_{flexural}$ MPa / (%) <sup>*</sup>	Модуль упругости, МПа / (%) <sup>*</sup> Elastic modulus, MPa / (%) <sup>*</sup>
Нет No	–	5,1	240	15,1	48,1 / 100	5,75 / 100	18326 / 100
$Al_2O_3$	3	6,5	210	16,2	43,2 / 89,8	5,9 / 102,6	25551 / 139,4
	8	6,3	208	16	44,5 / 92,5	6,5 / 113	34847 / 190,2
	13	6,2	204	16,9	56,5 / 117,5	6,2 / 108	40903 / 223,2
$AlOOH$	3	7,6	214	17,4	40,5 / 84,2	5,2 / 90,4	21768 / 118,8
	8	7,7	209	18,6	41,5 / 86,3	5,4 / 94	26114 / 142,5
	13	7,5	205	19,5	48,1 / 100	7,2 / 125	31453 / 171,6

Примечание. \* – соотношение с контрольным составом в %.

Note. \* – ratio to reference composition in %.

но тем, что в сравнении с классическими растворами модифицированный нанодобавкой раствор обладает меньшей подвижностью из-за высокой удельной поверхности и водопотребности добавки.

Введение нановолокон AlOOH и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в дозировке 8% от массы вяжущего приводит к снижению усадки с 0,227 до 0,154 и 0,201 мм/м соответственно. Эффект снижения усадки обусловлен формированием внутреннего фиброкаркаса, который воспринимает напряжения, возникающие за счет деформации бетонной матрицы в процессе твердения, и тем самым снижает общую деформацию композиционного материала в целом. Несмотря на размеры применяемых нановолокон, общее влияние на усадку исследуемых композиционных материалов сопоставимо с эффектом при введении стальной фибры макроразмеров длиной 15 мм, диаметром 0,3 мм в количестве 0,3, 1,1 и 1,9% по объему [6].

Микроструктура полученных материалов исследовалась на электронном микроскопе (рис. 2). На основании полученных снимков структуры материала установлено, что нановолокна равномерно распределены в цементной матрице. При этом на поверхности волокон нет каких-либо продуктов гидратации цемента, присутствие которых указывало бы на достаточную адгезию между компонентами композита и высокую степень вовлеченности нановолокон в совместную работу композита при действии внешних механических воздействий.

При оценке прочностных свойств исследуемых материалов было установлено, что прочность при сжатии композитов с нановолокнами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличилась только при дозировке в 13% от массы цемента на 17,5%, а прочность при сжатии композитов с нановолокнами AlOOH при дозировке 13% достигла значения 100% от контрольного образца, а при пониженных дозировках была меньше контрольного на 7,5 и 10,2%. Прочность при изгибе композитов с нановолокнами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превысила значения контрольного образца на 2,6 и 13% в зависимости от дозировки нановолокон. Прочность при изгибе композитов с нановолокнами AlOOH при дозировках 3 и 8% от массы вяжущего была ниже контрольного образца на 6 и 9,6%, а при дозировке 13% – больше на 25%. Модуль упругости возрастал по линейной зависимости, повышающие показатели в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составило 39 и 113,2%, с нановолокнами AlOOH – 18,8 и 71,6% соответственно.

Сравнительное определение модуля упругости образцов проводилось на 28-е сут, показатели прочности при сжатии, изгибе и модуля упругости отображены на рис. 3.

Очевидно, что влияние нановолокон на прочностные характеристики обусловлено двумя разнонаправленными факторами: снижением прочностных свойств за счет повышения пористости и повышением прочностных свойств за счет большего вовлечения нановолокон в совместную работу композита при воздействии внешних сил. Максимальный эффект введения нановолокон в мелкозернистые бетоны оказывает на модуль упругости – увеличение до 223,2%. По мнению авторов, данный эффект обусловлен повышенной концентрацией нановолокон алюминия в межфазной переходной зоне, которые сдерживают развитие деформаций в композите на начальной стадии нагружения (при определении модуля упругости). Данные результаты позволяют предположить, что полученные композиты обладают значительной стойкостью к циклическим нагрузкам. Установлено, что минимальная дозировка нановолокон

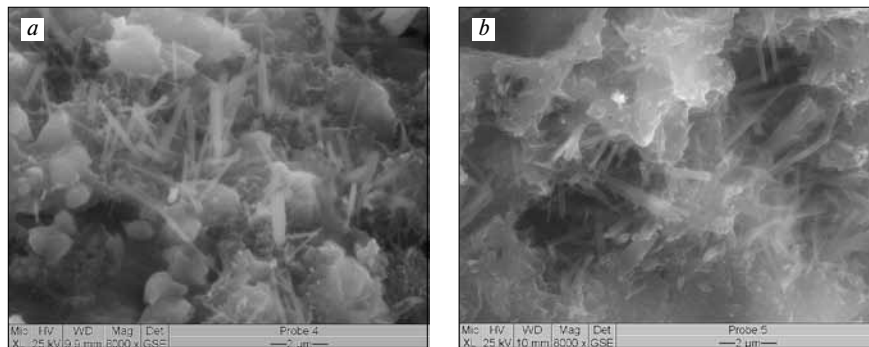


Рис. 2. Микроструктура бетона с нановолокнами: а – AlOOH; б – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 2. The microstructure of concrete with nanofibers: a – AlOOH; b – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

pared to compositions with nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). This effect is, we think, is associated with increased reactivity of the nanofibers AlOOH in an alkaline medium of hardening cement-sand mortar. As a result, part of the nanofiber reacts with the hydration products of the cement in the initial period with hydrogen releasing, which leads to increased air entrainment and total porosity of the concrete. Reduced compositions fluidity is due to the fact that in comparison with the classical mortars, mortars with nanoadditives has lower fluidity because of high specific surface area and water demand.

Introduction nanofibers AlOOH and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at dosage of 8% by weight of binder results in a reduction of shrinkage from 0,227 mm/m to 0,154 and 0,201 mm /m respectively. Shrinkage reducing effect due to the formation of internal fibercarcass, which receives stresses arising by deformation of the concrete matrix during hardening, and thus reduces the overall strain of the composite in total. Despite the size of nanofibers applied, the total impact on the studied composites is comparable with effect when used makrosized steel fiber length of 15 mm, a diameter of 0,3 mm in an amount of 0,3%, 1,1% and 1,9% by volume [6].

The microstructure of the obtained materials was studied with an electron microscope (Figure 2). Basing on the obtained images of the material structure is found that nanofibers uniformly dispersed in a cement matrix. And on the surface of the fibers there are no hydration products of cement, which would indicate the presence of a sufficient adhesion between the composite components and a high degree of involvement in together work of nanofiber composite under the action of external mechanical influences.

In evaluating the strength properties of the tested materials was found that compressive strength of the composites increased with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers only at a dose of 13% by weight of cement on 17,5%, and the compressive strength of composites with AlOOH nanofibers at a dose 13% value has reached 100% of control sample, and at lower doses it was less than control sample on 7,5–10,2%. Flexural strength of composites with nanofibers Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exceeded values of the reference sample on 2,6–13% depending on the dosage of the nanofibers. Flexural strength of composites with AlOOH nanofibers at doses 3 and 8% by weight of the binder was less than the control sample on 6–9,6% and at dose of 13% – more on 25%. The modulus of elasticity increased with the linear dependence in both cases, increasing the performance in case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 39–113,2%, with nanofiber AlOOH 18,8–71,6% respectively.

Comparative determination of the elastic modulus of the samples was performed on day 28, data of compressive strength, flexural strength and elastic modulus displayed in Figure 3, for clarity.

Obviously, the impact of the nanofibers on the strength characteristics was due to two opposing factors: a decrease in mechanical properties due to increasing the porosity and increase of strength properties due to the greater involvement of the nanofibers in together work in composite under the influence of external forces. The maximum effect of introducing

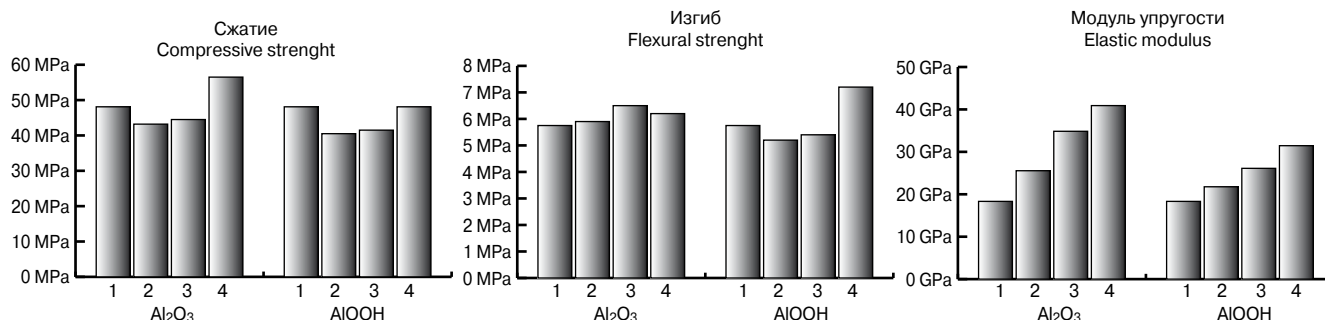


Рис. 3. Сравнительные графики прочности на сжатие, изгиб и модуля упругости при различных дозировках добавок: 1 – 0%; 2 – 3%; 3 – 8%; 4 – 13%  
Fig. 3. Comparable graphs of compressive strength, flexural strength and elastic modulus with different concentrations of additives: 1 – 0%; 2 – 3%; 3 – 8%; 4 – 13%

AlOOH и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при которой наблюдается снижение усадки и повышение отдельных прочностных характеристик мелкозернистых бетонов, составляет 8% от массы вяжущего. Увеличение содержания нановолокон в мелкозернистых бетонах приводит к дальнейшему увеличению прочностных характеристик, но при этом снижается удобоукладываемость смеси и повышается ее пористость.

**Выводы.** На основании проведенных исследований установлено, что введение нановолокон AlOOH и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в мелкозернистый бетон приводит к ряду положительных эффектов.

Добавка наноалюминия при достаточных дозировках действует как микрозаполнитель с армирующим эффектом в межфазовой переходной зоне цемент–песок и частично в капиллярах матрицы мелкозернистого бетона, что обуславливает значительное увеличение модуля упругости, а при высоких дозировках нановолокон возрастают и прочностные характеристики.

Широкое внедрение нановолокон ограничивает их сравнительно высокая стоимость. Очевидно, что дальнейшие исследования в данной области позволят значительно повысить эффект от использования нановолокон различной природы в модифицированных мелкозернистых бетонах и в перспективе получать полифункциональные композиционные материалы с заданными эксплуатационными характеристиками.

#### Список литературы

- Киенская К.И., Кузовкова А.А., Марченко И.Н. Синтез и некоторые области применения гидрозоль бемита // *Научные ведомости. Естественные науки*. 2014. № 3 (174). Вып. 26. С. 123–127.
- Соловьев В.Г., Бурьянов А.Ф., Елсуфьева М.С. Особенности производства сталефибробетонных изделий и конструкций // *Строительные материалы*. 2014. № 3. С. 18–21.
- Кочанов Д.И. Наноматериалы и нанотехнологии для машиностроения: состояние и перспективы применения // *Арматуростроение*. 2011. № 4 (73). С. 55–61.
- Фаликман В.Р., Соболев К.Г. Простор за пределом, или как нанотехнологии могут изменить мир бетона // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2010. № 6. Т. 2. С. 17–31. [http://www.nanobuild.ru/ru\\_RU/journal/Nanobuild\\_6\\_2010\\_RUS.pdf](http://www.nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2010_RUS.pdf) (дата обращения 24.12.2014).
- Campillo A., Guerrero J.S., Dolado A., Porro J.A., Ibanez S., Goni. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Materials Letters*. 2007. Vol. 61, pp. 1889–1892.
- Елсуфьева М.С., Соловьев В.Г., Бурьянов А.Ф. Применение расширяющихся добавок в сталефибробетоне // *Строительные материалы*. 2014. № 8. С. 60–63.

nanofibers in the fine concrete has on the modulus of elasticity – it increases up to 223,2%. In our opinion, this effect is due to the high concentration of aluminum nanofibers in interfacial transition zone, which hamper the development of strains in the composite at the initial stage of loading (when determining the modulus of elasticity). These results allow to suggest that obtained composites have considerable resistance to cyclic loading. Found that the minimum dose of nanofibres AlOOH and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which shrinkage decreases and increase some strength characteristics of fine concrete is 8% by weight of the binder. Increasing the content of nanofibres in fine concrete leads to a further increase in strength characteristics, but brings on lower workability of the mixture and higher porosity.

Basing on done investigations is found, that the introduction of nanofibres Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlOOH in fine concretes leads to several positive effects, the additive made of nanoaluminum at sufficient dosages acts as microfill with reinforcing effect in the interfacial transition zone cement-sand and partly in the capillaries in fine concrete matrix, as a result elastic modulus is greatly grows, also at high dosages of nanofibers increases and strength characteristics. However, the widespread introduction of nanofibers limits their relatively high cost. It is clear that further research in this area will significantly increase the effect of using nanofibers of various kinds in the modified fine concretes, and, in the future, receive multifunctional composite materials with predetermined performance characteristics.

#### References

- Kienskaya K.I., Kuzovkova A.A., Marchenko I.N. Synthesis and some of the applications hydrosols boehmite. *Nauchnye vedomosti. Estestvennye nauki*. 2014. No. 3 (174). Issue 26, pp. 123–127. (In Russian).
- Solovyev V.G., Bur'yanov A.F., Elsufova M.S. Features of the production of steel fibre concrete products and designs. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 3, pp. 18–21. (In Russian).
- Kochanov D.I. Nanomaterials and nanotechnologies for engineering: current status and prospects of application. *Armaturstroenie*. 2011. No. 4 (73), pp. 55–61. (In Russian).
- Falikman V.R., Sobolev K.G. Plenty of room beyond, or how nanotechnology can change the world of concrete. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyi internet-zhurnal*. 2010. No. 6. Vol. 2, pp. 17–31. [http://www.nanobuild.ru/ru\\_RU/journal/Nanobuild\\_6\\_2010\\_RUS.pdf](http://www.nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2010_RUS.pdf) (date of access 24.12.2014). (In Russian).
- Campillo A. Guerrero J.S., Dolado A., Porro J.A., Ibanez S., Goni. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Materials Letters*. 2007. Vol. 61, pp. 1889–1892.
- Elsuf'eva M.S., Solovyev V.G., Bur'yanov A.F. The use of expanding additives in steel fiber concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 8, pp. 60–63. (In Russian).