

УДК 666.9:539.2

Н.В. ПАВЛЕНКО, А.Б. БУХАЛО, кандидаты техн. наук, В.В. СТРОКОВА, д-р техн. наук, В.В. НЕЛЮБОВА (309991@mail.ru), канд. техн. наук, А.В. СУМИН, инженер, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

N.V. PAVLENKO, A.B. BUKHALO, Candidates of Technical Sciences, V.V. STROKOVA, Doctor of Technical Sciences, V.V. NELUBOVA, Candidate of Technical Sciences, A.V. SUMIN, engineer, Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov

## **Модифицированное вяжущее с использованием нанокристаллических компонентов для ячеистых композитов**

### **Nanocrystalline components based modified binder for cellular composites**

В связи с возрастающими требованиями к теплозащите ограждающих конструкций, повышению комфортности зданий и резким удорожанием энерго- и теплоносителей актуальным является создание высокоэффективных теплоизоляционных материалов нового поколения.

Анализ ранее проведенных исследований и теоретических данных [1–6] позволил определить два основных пути упрочнения материалов с сохранением теплоизоляционной способности и плотности материала: первый – это упрочнение каркаса, состоящего из вяжущего, и второй – улучшение поровой структуры.

Упрочнение каркаса ячеистого бетона возможно за счет применения различных модифицирующих добавок, в том числе наноразмерных. В последнее время широкое распространение получило использование наноразмерных добавок для управления структурообразованием строительных композитов. Их можно использовать не только как центры кристаллизации, но и как объекты, изменяющие направление и регулирующие скорость физико-химических процессов в твердеющих материалах. Рядом научных школ [7–13] обоснован тот факт, что программируемое использование наноразмерных и нанокристаллических добавок в композит может обеспечить максимальную эффективность производства материала с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Ранее был разработан способ получения нанокристаллических порошков оксидов и гидроксидов алюминия путем сжигания алюминия в водных средах с одновременным получением водорода [14]. В процессе гидротермального синтеза происходит превращение частиц алюминия размером до десяти микрон в нанокристаллические оксиды и гидроксиды. Способ позволяет менять форму и структуру частиц и получать материал высокой чистоты до 99,99 мас. % содержания основного компонента. При сжигании 1 кг алюминия в воде наряду с тепловой энергией выделяется большое количество высококачественного водорода и образуется более 2 кг твердых продуктов окисления –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlOOH}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , – особо чистых нанокристаллических оксидов и гидроксидов алюминия, обладающих развитой поверхностной структурой (бемит и корунд). Данное техногенное нанокристаллическое и нанодисперсное сырье является невостребованным промышленностью строительных материалов.

The creation of high-performance heat-insulating materials of new generation is an actual problem. It connects with increasingly stringent requirements for heat protection of building envelopes, enhance of building convenience and appreciation of energy- and heat sources.

Earlier investigations and theoretical data [1–6] allow determining two following basic mode of material saving its heat-insulating capacity and density:

- strengthening of binder structure;
- enhancement of pore structure.

Strengthening of binder structure of cellular concrete is possible by incorporation of different modified admixtures, including nanosized ones. Recently the application of nanosized admixtures for directed control of structuring processes in construction composites. These admixtures can be used as crystallization centers as well as agents to correct direction and rate of physical and chemical processes into hardening materials. By some of research schools [7–13] was established that directed application of nanosized and nanocrystalline admixtures content in composite can make the highest production efficiency of high-performance materials.

Also the production process of nanocrystalline powder of aluminum oxide and aluminum hydroxide was pre-developed [14]. The powder are obtained when aluminum burning in water medium with subsequent hydrogen extraction. When hydrothermal synthesis the transformation of aluminum particles with dimension of until 10  $\mu\text{m}$  into nanocrystalline aluminum oxide and aluminum hydroxide particles is accomplished. The procedure allow to change particle shape and structure and to obtain high-purity materials up to 99,99 % wt. When burning of 1 kg of aluminum in water medium the heat energy, a lot of high-purity hydrogen and more then 2 kg of solid oxidation products ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlOOH}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – extra-pure nanocrystalline aluminum oxide and aluminum hydroxide particles with developed surface structure: boehmit and corundum) are formed. This industrial nanocrystalline and nanodispersed raw material is not popular in area of construction materials. Considering the mineral composition of above oxides and hydroxides resemble cement matrix, the opportunity of using of these ones as structure modifiers (namely, strengthening of interpore partitions) in cellular concretes was studied.

According to morphostructural classification of nano-systems the boehmit and corundum belong to are 3D- nanocrystalline type of substance (3D-NCM – nanocrystalline modifier) (Table 1).

**Таблица 1  
Table 1**

Поскольку представленные оксиды и гидроксиды алюминия имеют минералогическое сродство с цементной матрицей, была рассмотрена возможность использования их в качестве модификаторов структуры ячеистых бетонов, а именно упрочнения межпоровых перегородок.

По морфоструктурной классификации наносистем корунд и бемит относятся к 3D-нанокристаллическому типу веществ (3D-НКМ – нанокристаллический модификатор) (табл. 1).

Для более детального анализа был проведен РФА бемита и корунда, а также с помощью расчетного представления формы кристаллитов на основе аппроксимации при помощи сферических гармоник были визуализированы морфоструктурные типы данных материалов (табл. 1).

С учетом наноструктурированного состояния оксида и гидроксида алюминия, а также размеров кристаллитов, можно предположить, что данные модификаторы, обладающие развитой поверхностью раздела фаз, при введении их в вяжущее будут оказывать влияние на гидратацию.

С точки зрения технологии получения безусадочных теплоизоляционных пеногазобетонов необходимо использовать вяжущее со стабильными реотехнологическими характеристиками смеси, пониженными сроками схватывания и повышенной прочностью при сжатии. В связи с этим для получения ТМЦ было рассмотрено несколько видов цемента различных производителей и установлено, что наиболее эффективными для изготовления ячеистых бетонов являются цементы типа ЦЕМ I в соответствии с ГОСТ 31108–2003 с высоким содержанием алита и низким содержанием трехкальциевого алюмината. Это обеспечивает достаточно быстрые сроки схватывания и интенсивное тепловыделение при гидратации. Поэтому в данной работе применялась ТМЦ на основе ЦЕМ I 42,5 Н производства ЗАО «Белгородский цемент».

Некоторыми авторами было доказано [15–17], что для получения низкоплотных ячеистых бетонов необходимо повышенное содержание мелкой фракции вяжущего, что обусловит необходимые сроки схватывания и густоту цементного теста. Поэтому для исследований использовали тонкомолотый цемент (ТМЦ). Был проведен комплекс экспериментов по изучению основных свойств ТМЦ, необходимых при производстве ячеистых композитов. При изготовлении ТМЦ помол производили при постоянной нагрузке по массе товарного портландцемента и прочих равных условиях.

Для достижения оптимальных значений физико-механических характеристик тонкомолотых цементов вяжущее получали совместным помолом товарного портландцемента и модификатора. Результаты испытаний представлены на рис. 1.

Анализ результатов испытаний позволяет рекомендовать в качестве модификатора цементной системы корунд. Этот выбор обусловлен повышенной активностью данного модификатора в системе связующего. Введение бемита показывает нестабильные и более низкие прочностные показатели вяжущего гидратационного типа твердения в сравнении с корундом. Это связано с тем, что бемит относится к метастабильным формам оксида алюминия. В его составе избыточная вода присутствует на поверхности в межслоевом пространстве бемита в физическом и химически связанном состоянии, что может вызывать неконтролируемый гидролиз компонентов и осаждение их на поверхности матрицы при синтезе соответствующих композиций.

Известно, что с увеличением тонкости помола повышаются прочностные характеристики и скорость твердения вяжущих. Такое поведение наблюдается при

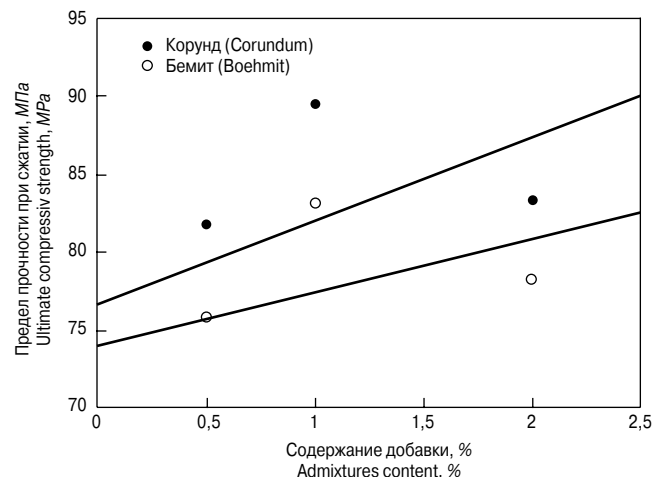
Показатель Parameter	Бемит Boehmit	Корунд Corundum
Активная удельная поверхность (метод БЭТ), м <sup>2</sup> /г Active specific surface area (BET method), m <sup>2</sup> /g	55,9	87,5
Пористость (метод БЭТ), % Porosity (BET method), %	Не более 30 Up to 30	Не более 15 Up to 15
Расчетный размер кристаллитов (FullProf), нм Calculated crystalline particles size (FullProf), nm	10	6
Размер частиц (по данным ФЭК), нм Particles size, nm	250	140
Морфоструктурный тип Morphostructural type	3D	3D

For more detail investigation the X-ray analysis for boehmit and corundum was carried out. Also morphostructural types of these oxides were visualized by calculation of crystalline shape with approximation based on spherical harmonics (Table 1).

Taking into account nanostructured state of aluminum oxide and aluminum hydroxide as well as crystalline size it can be proposed these modifiers as component of binder system having developed phase contacting area effect hydration processes.

From the view point of technological process for non-shrinking heat-insulating foam-gas-concretes, it is necessary to use the binder mixture with stable rheotechnological characteristics, shorter setting up time and higher compressive strength value. Therefore, several types of cement, produced by different plants were observed for fine ground cement (FGC) to be obtained. Here, according to Russian standard GOST 31108–2003 was established that the most effective cements for cellular concretes production are the CEM I type, which is with high alite and low tricalcium aluminate contents. That provides short setting time and intensive liberation of heat during hydration. Fine ground cement on the base of CEM I 42,5 H supplied by CJSC «Belgorodsky cement», therefore, was used in this work.

By few authors was proved [15–17] that the higher content of fine binder fraction should be in the binder system to obtain low-density cellular concretes. Also it determines certain setting up time and consistence of cement paste. For that in this



**Рис. 1.** Прочностные свойства вяжущих в зависимости от состава  
**Fig. 1.** Effect of composition on binder strength properties

Таблица 2  
Table 2

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг Specific surface area, m <sup>2</sup> /kg	Вид модификатора* Type of modifier*	Сроки схватывания, мин Setting up time, min		Нормальная густота цементного теста, % Water consistency of cement paste, %	Прочность, МПа, в возрасте 28 сут Strength, MPa, at 28 days	
		начало Initial setting	конец Final setting		при изгибе Tensile	при сжатии Compressive
500	–	45	120	26,3	9,5	71,3
400	Корунд Corundum	38	95	26,4	12,8	89,5

\* Содержание модификатора – 1% от массы ТМЦ.  
\* Modifier content – 1% wt. of FGC.

удельной поверхности в пределах 700–800 м<sup>2</sup>/кг. Далее наблюдается ухудшение прочностных показателей затвердевшего цемента. Традиционные тонкомолотые цементы при удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг применяют ввиду их повышенной активности, что обеспечивает превышение прочности на 20–30% по сравнению с исходным цементом. При этом стоимость такого вяжущего увеличивается за счет энергозатрат на помол. В связи с этим в работе использовали ТМЦ с различными значениями удельной поверхности (400 и 500 м<sup>2</sup>/кг).

Анализ влияния нанокристаллического модификатора корунда на кинетику изменения прочности цементной системы позволил установить рациональное значение удельной поверхности ТМЦ, которая составляет 400 м<sup>2</sup>/кг (табл. 2).

Помол товарного цемента совместно с модификатором позволяет добиться гомогенизации компонентов в системе и обеспечить повышение прочностных характеристик вяжущего.

Анализ микрофотоснимков модифицированного цементного камня показал (рис. 2), что при введении 3D-НКМ корунда появляются дополнительные очаги роста новообразований. Такой процесс роста гидросиликатов не является традиционным для цементных систем.

Как видно при детальном рассмотрении отдельных агрегатов (рис. 2), твердая фаза представлена исключительно кристаллическими зернами столбчатого габитуса, которые образуют ростки и друзы. Несмотря на то что эти зерна не всегда хорошо огранены и ввиду размера практически не поддаются идентификации с помощью рентгенофазового анализа, так как их большая часть является рентгеноаморфной, их кристаллическое строение не вызывает сомнений.

Вводимые нанокристаллические модификаторы существенно влияют на ход гидратации в системе цемент–вода–модификатор. Известно, что при введении микроколичеств веществ, как имеющих сродство с синтезируемыми фазами, так и не обладающих таковым, они влияют на скорость кристаллизации, морфологию минеральных индивидов и агрегатов. Нанокристаллический корунд, находящийся в дисперсном состоянии в активно гидратируемой среде, конденсируется на ребрах, вершинах и сколах кристаллов исходных клинкер-

paper (FGC) was used and the set of experiments of basic properties of FGC based cellular composites were carried out.

The grinding process was accomplished under continuous cement loading (by mass) and other conditions being equal when production FGC.

To achieve optimal values of physical and mechanical characteristics of FGC, the binder was obtained by joint milling of commercial Portland cement and modifier. Results of the experiment are shown in Fig. 1.

Analysis of experimental data allows recommending corundum as modifier of cement system. It can be explained by higher reactivity of this modifier in the bonding system. Adding of boehmit to cement systems leads to unstable and lowlier strength values compared with corundum. It can be explained corundum is metastable form of aluminum. That content extra water, which is at surface in interlayer space in physically and chemically bounded state. It can result in uncontrolled hydrolysis of components and their precipitation at matrix surface when synthesis of appropriate compositions.

It is known, strength characteristics and hardening rate of the binder raises.

The behavior like above is observed at specific surface area values in range of 700–800 м<sup>2</sup>/кг. Subsequently the decreasing of strength characteristics of hardened cement paste takes place. Ordinary FGCs with specific surface area of 500 м<sup>2</sup>/кг due to their enhanced reactivity are used. It supply strength enhance for 20–30% comparing with initial cement. Meanwhile cost of this binder grows due to grinding power consumption. So in this paper the FGCs with different specific surface area (400 and 500 м<sup>2</sup>/кг) were used.

Study of influence of nanocrystalline modifier on kinetics of cement system strength allows determining an optimal value of FGC specific surface area, which is 400 м<sup>2</sup>/кг (Table 2).

Finished cement grinding with modifier allows achieving components homogenization in the binder system as well as enhancing strength properties of the binder.

SEM micrographs of modified cement paste (Fig. 2) show the adding of 3D-NCM corundum initiates additional centers of growth, which is not ordinary for traditional cement systems.

When studying of certain aggregates it can be observed at Fig. 2, that solid phase consist of crystalline radial columnar grains in form of crystal-jams and druse.

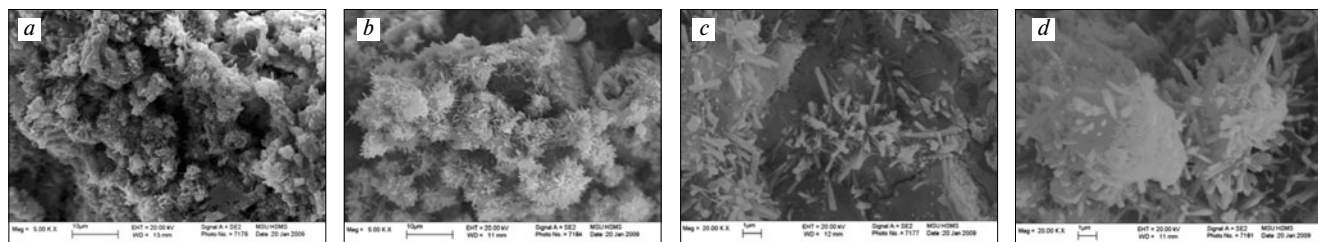


Рис. 2. Микроструктура цементного камня в возрасте 3 сут: а – 100% ТМЦ, увеличение 5000 раз; б – ТМЦ + корунд, увеличение 5000 раз; в – 100% ТМЦ, увеличение 20000 раз; д – ТМЦ + корунд, увеличение 20000 раз

Fig. 2. Microstructure of cement paste at 3 day: а – 100% FGC, magnification of 5000 times; б – FGC+ corundum, magnification of 5000 times; в – 100% FGC, magnification of 20000 times; д – FGC+ corundum, magnification of 20000 times

ных минералов и образует дополнительные центры кристаллизации, вокруг которых группируются новообразованные кристаллы в виде друз, хорошо идентифицируемые на микрорентгенограммах трехсуточных образцов (рис. 2, *b, d*).

Таким образом, введение в состав ТМЦ в качестве модификатора корунда позволяет уже на ранних сроках создать более плотную структуру цементного камня (рис. 2, *b, d*), полностью проросшую столбчатыми новообразованиями. Размер отдельных кристаллов достигает 3–5 мкм. Не покрытых новообразованным веществом зерен цемента в отличие от бездобавочного ТМЦ (рис. 2, *a, c*) не наблюдается.

В результате проведенных исследований установлен рациональный состав модифицированного вяжущего с удельной поверхностью 400 м<sup>2</sup>/кг на основе тонкомолотого цемента (100 %) с использованием 3D-нанокристаллического модификатора корунда (1% массы вяжущего). Такой состав позволяет повысить прочность модифицированного вяжущего на 15–20%, что объясняется изменением кинетики синтеза продуктов гидратации цементного камня, связанного с использованием корунда, имеющего сродство с минералами цементного клинкера, что позволяет повысить характеристика теплоизоляционного материала и приводит к его конкурентоспособности на рынке строительных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке: Министерства образования и науки Российской Федерации; соглашение 14.В37.21.1218; программа стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова; РФФИ, договор 12-08-97603/12.

**Ключевые слова:** *вяжущее, тонкомолотый цемент, нанокристаллический модификатор, прочность.*

#### Список литературы

1. Шахова Л.Д., Самборский С.А., Палалане Ж.А. Причины деформационных усадок пенобетонов // Строительные материалы. 2010. № 3. С. 84–86.
2. Шахова Л.Д., Лесовик В.С. Особенности получения теплоизоляционного пенобетона на синтетических пенообразователях // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2008. № 3. С. 51–56.
3. Шахова Л.Д., Лесовик В.С. Модели образования пеноцементноминеральных систем // Строительные материалы. 2008. № 1. С. 31–33.
4. Моргунов Л.В. Анализ структурных особенностей пенобетонных смесей // Строительные материалы. 2005. № 12. С. 44–48.
5. Кондратьев В.В., Морозова Н.Н., Хозин В.Г. Структурно-технологические основы получения сверхлегких пенобетонов // Строительные материалы. 2002. № 11. С. 35–37.
6. Величко Е.Г., Комар А.Г. Рецептнo-технологические проблемы пенобетона // Строительные материалы. 2004. № 3. С. 26–29.
7. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. Модифицирование строительных материалов нанотрубами и фуллеренами // Строительные материалы. 2006. № 9 / Наука. № 8. С. 76–79.
8. Баженов Ю.М., Королев Е.В. Оценка технико-экономической эффективности нанотехнологий в строительном материаловедении // Строительные материалы. 2009. № 6. С. 66–67.
9. Пухаренко Ю.В., Никитин В.А., Летенко Д.Г. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей // Строительные материалы. 2006. № 8. С. 11–13.

In spite of the grains have good faceting not always, they can't be studied with X-ray analysis due to most of all of them are X-ray amorphous, however they have crystalline structure.

Nanocrystalline modifiers entered effect hydration process in system cement–water–modifier significantly.

Adding of micro-contents component with phases similar to formed hydrate phases and dramatically different of ones effects crystallization rate, morphology of mineral units and aggregates.

Dispersed nanocrystalline corundum placed in intensively hydrated medium is condensed at edges, tips and chips of crystals of initial clinker minerals and forms additional crystallization centers. Around of the centers collect new crystal formation like druse, which are clearly recognized in micrographs for 3-day samples (Fig. 2, *b, d*).

Thus, using of corundum as modifier in FGC allow to create more compact structure of cement paste fully covered by radial columnar formations at early stages of hardening (Fig. 2, *b, d*). Size of individual crystals is 3–5 μm. Cement particle without surface radial columnar formations are not observed comparing with free-admixture FGC (Fig. 2, *a, c*).

Thus, as a result of research carried out is the optimal mix of the modified binder, having specific surface area of 400 m<sup>2</sup>/kg based on FGC (100%) with 3D-NCM corundum (1% wt. of binder).

Such composition allows increasing in strength values of modified binder by 15–20 %, due to changing of kinetic of hydration process and formation of hydrate phases in cement paste. It can be explained by similarity of corundum with minerals of cement clinker.

This effect allows to enhance properties of heat-insulating materials, that makes these ones competitive in market of construction materials.

The research work is accomplished under the support of Ministry of Education and Science of the Russian Federation the Agreement 14.В37.21.1218, Strategic development program of Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov and Russian Foundation for Basic Research the Agreement 12-08-97603/12.

**Keywords:** *binder, fine powder, nanocrystalline, modifier, strength.*

#### References

1. Shakhova L.D., Samborsky S.A., Palanane G.A. Courses of deformational shrinkages in foam concretes // (2010), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (3), Pp. 84–86.
2. Shakhova L.D., Lesovik V.S. New aspects in heat insulating foam concrete production with synthetic foam agents // Izvestiya vuzov. Construction. 2008. № 3. Pp. 51–56.
3. Shakhova L.D., Lesovik V.S. The forming of foam-cement system modeling // (2008), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (1), Pp. 31–33.
4. Morgun L.V. Analysis of structural features of foam-concrete mixtures // (2005), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (12), Pp. 44–48.
5. Kondratjev V.V., Morozova N.N., Khozin V.G. Structural and technological foundations in ultralightweight foam-concrete production // (2002), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (11), Pp. 35–37.
6. Velichko E.G., Komar A.G. Some aspect on design and technology in foam concrete production // (2004), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (3), Pp. 26–29.
7. Korolev E.V., Bazhenov Y.M., Beregovoy V.A. Modifying of construction materials with nanosized carbon tubes and fullerenes // (2006), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (9), Pp. 76–79.
8. Bazhenov Y.M., Korolev E.V. Estimation of technical and economical efficiency of nanotechnologies in construction material science // (2009), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (6), Pp. 66–67.

10. Шаповалов Н.А., Строчкова В.В., Череватова А.В. Управление структурой и свойствами высококонцентрированных дисперсных систем с использованием нанопроцессов и технологий // Промышленное и гражданское строительство. 2007. № 8. С. 17–18.
11. Лесовик В.С., Высоцкая М.А., Ядыкина В.В., Кузнецов Д.А. Нанотехнологии в дорожно-строительной отрасли // Строительные материалы. 2007. № 1. С. 52–54.
12. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Кодолов В.И., Крутиков В.А., Фишер Х.Б., Керене Я. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками // Строительные материалы. 2009. № 3. С. 99.
13. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Маева И.С., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Мачулайтис Р. Модификация ангидридных композиций многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. 2010. № 7. С. 25–27.
14. Берш А.В., Иванов Ю.Л., Мазалов Ю.А., Глухов А.В., Трубачев О.А. Способ получения гидрооксидов и оксидов алюминия и водорода и устройство для его осуществления // Патент России № 22278077. Заявл. 11.07.2005. Оpubл. 20.06.2006. Бюл. № 17. 12 с.
15. Шахова Л.Д., Рахимбаев Ш.М., Черноситова Е.С., Самборский С.А. Роль цемента в технологии пенобетонов // Строительные материалы. 2005. № 1. С. 42–44.
16. Бернацкий А.Ф., Машкин А.Н., Петров И.И., Зибницкая Н.Е. Особенности активирования цемента в технологии тяжелого и ячеистого бетона // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2012. № 2. С. 33–37.
17. Строчкова В.В., Ерохина И.А., Бухало А.Б. Неавтоклавный ячеистый бетон на основе сухой строительной смеси // Строительные материалы. 2008. № 1. С. 4–5.
9. Pukharensko Y.V., Nikitin V.A., Letenko D.G. Nanostructurization of tempering water is as a way of enhancement of effectiveness of plastifying agent in concrete mixtures // (2006), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (8), Pp. 11–13.
10. Shapovalov N.A., Strokova V.V., Cherevatova A.V. Control of structure and properties of high concentrated dispersed systems using processes and technologies // Industrial and Civil Engineering. 2007. № 8. Pp. 17–18.
11. Lesovik V.S., Visotskaya M.A., Yadikina V.V., Kuznetsov D.A. Nanotechnology in road construction industry // (2007), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (1), Pp. 52–54.
12. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Burjanov A.F., Kjdolov V.I., Krutikov V.A. Fisher H.B., Kerene Y. Modification of porous cement matrix with carbon nanotubes // (2009), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (3), Pp. 99.
13. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Яковлев Г.И., Маева И.С., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Мачулайтис Р. Modification of anhydride – based composites with multi-walled carbon nanotubes // (2010), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (7), Pp. 25–27.
14. Bersh A.V., Ivanov Y.L., Mazalov Y.A., Glukhov A.V., Trubachev O.A. Production process of oxides and hydroxides of aluminium and hydrogen and an installation for their production // Russian Patent № 22278077. Received. 11.07.2005. Published. 20.06.2006. P. 12.
15. Shakhova L.D., Rakhimbaev Sh.M., Chernositova E.S., Samborsky S.A. The role of cement in foam concrete production // (2005), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (1), Pp. 42–44.
16. Bernatsky A.F., MASHkin A.N., Petrov I.I., Zibnitskaya N.E. Features of cement chemical reactivity in production of heavy and aerated concrete // Izvestia vuzov. Construction. 2012. № 2. Pp. 33–37.
17. Strokova V.V., Erokhina I.A., Bukhalo A.B. Non-autoclaved cellular concrete on the base of dry building mix // (2008), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (1), Pp. 4–5.



3–4 апреля 2013 г. в подмосковном Красногорске на территории производственного предприятия «КНАУФ ГИПС» пройдет первый деловой форум «Дни КНАУФ: Мировой опыт. 20 лет в России».

В форуме примут участие профессионалы, определяющие тенденции в современной архитектуре, проектировании и строительных технологиях, а также руководители строительной отрасли России, Московской области, ведущих общественных организаций российского стройкомплекса. Деловая программа первого дня форума будет посвящена теме инновационных строительных материалов и технологий. Ее модератором выступит Институт менеджмента инноваций НИУ «Высшая школа экономики». В мероприятиях примут участие представители государственной власти и бизнеса, общественные деятели и участники строительного рынка.

Ключевым событием второго дня форума станет конференция с участием мировых звезд архитектуры и дизайна, лауреатов Притцкеровской премии. Среди приглашенных иностранных экспертов Дэвид Чипперфильд, Даниэль Либескинд. Модератором проекта в России выступит Институт медиа, архитектуры и дизайна «Стрелка». Зарубежные коллеги выступят с лекциями и проведут мастер-классы, примут участие в дискуссиях на самые острые и актуальные темы в области архитектуры и дизайна. Для проведения форума будет оборудован специальный павильон «Пятитысячник», простран-

ство которого разделят на несколько функциональных зон: деловую, интерактивную, выставочную и развлекательную.

Интерактивное пространство форума будет сформировано экспозициями, представляющими знаковые строительные объекты из различных стран: России, Германии и т. д. Каждая инсталляция покажет, какие новаторские технологии применялись для создания этих зданий и сооружений. В ходе работы форума пройдут разнообразные ворк-шопы и мастер-классы, которые проведут российские и зарубежные специалисты КНАУФ. Гости мероприятия смогут опробовать продукты и технологии КНАУФ в действии: акустические плиты – в студии звукозаписи, влагозащитные плиты – на гоночной трассе для моделей катеров.

В зоне отдыха и развлечений посетителей ждут различные шоу, здесь же – лаунж-пространство для живого общения и проведения переговоров, а также фуд-корт. На форуме с интересом и пользой можно будет провести целый день.

«Дни КНАУФ» обещают стать знаковым событием года для строительной индустрии. Ожидается, что в Форуме примут участие около 3000 профессионалов.

[www.dniknauf.ru](http://www.dniknauf.ru)

УДК 691.332.5:539.2

Г.И. ЯКОВЛЕВ, Г.Н. ПЕРВУШИН, доктора техн. наук, Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова; А. КОРЖЕНКО, канд. техн. наук, Исследовательский центр корпорации «Аркема» (г. Лак, Франция); А.Ф. БУРЬЯНОВ, д-р техн. наук, Московский государственный строительный университет; Я. КЕРЕНЕ, д-р, профессор, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (Литва); И.С. МАЕВА, канд. техн. наук, Д.Р. ХАЗЕЕВ, магистр, И.А. ПУДОВ, инженер, Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова; С.А. СЕНЬКОВ, канд. техн. наук, Пермский государственный национальный исследовательский политехнический университет

G.I. YAKOVLEV, Dr., G.N. PERVUSHIN, Doctors of Technical Sciences, Izhevsk Kalashnikov State Technical University (Russia); A. KORZHENKO, Candidate of Technical Sciences, Groupement de Recherche de Lacq, «Arkema» (France);

A.F. BURYANOV, Doctor of Technical Sciences, National Research University Moscow State University of Civil Engineering; JA.K. KERIENE, Dr., Vilnius Gediminas Technical University, (Lithuania); I.S. MAEVA, Doctor of Technical Sciences, D.R. CHAZEEV, master, I.A.PUDOV, engineer, Izhevsk Kalashnikov State Technical University; S.A. SENKOV, Candidate of Technical Sciences, State National Research Politechnical University of Perm (Russia)

## **Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения**

### **Applying multi-walled carbon nanotubes dispersions in producing autoclaved silicate cellular concrete**

Структурирование вяжущих матриц углеродными нанотрубками в бетонах как плотной [1], так и пористой структуры [2] показало высокую эффективность модификации строительных композитов наноструктурированными добавками. В статье зарубежных исследователей [3] показана возможность существенного изменения физико-механических свойств цементных бетонов добавками сверхмалых доз (0,006–0,042% от массы вяжущего), диспергированных многослойных углеродных нанотрубок. При этом значительное влияние на эффективность использования углеродных нанотрубок оказывают их геометрические параметры. В работе [4] показано, что использование многослойных углеродных нанотрубок с разным соотношением между их диаметром и длиной позволяет получить прирост прочности цементных паст до 269% в сравнении с контрольными образцами.

Известна работа литовских исследователей [5], в которой использовался нанодисперсный диоксид кремния для улучшения свойств автоклавных газобетонов. Эти же авторы [6] предложили для структурирования гидросиликатов кальция в газобетонах автоклавного твердения добавлять углеродное волокно, дополнительно активированное помолом. Ранее в работе [7] они установили, что введение углеродных волокон в количестве 0,3% повысило прочность при сжатии для газобетона средней плотностью 450 кг/м<sup>3</sup> на 42%, прочность при изгибе на 143%. Авторы предположили, что разрушенная при помолке поверхность углеродных волокон является центром кристаллизации гидросиликатов кальция, а сформированная структура улучшенной кристалличности повысила не только механические характеристики, но и улучшила тепловое сопротивление изделий.

**Приготовление и анализ водных дисперсий МУНТ.** Повышение механических и теплофизических характери-

Structuring binding matrices with carbon nanotubes in concretes both dense [1] and porous structure [2] has shown the high efficiency of modifying construction composites with nanostructured additives. The article by foreign researchers [3] shows the possibility of considerable change of physical and mechanical properties of cement concretes by means of adding ultra-small doses of dispersed multi-walled carbon nanotubes, up 0,006–0,042% of the mass of the binder. The geometric parameters of carbon nanotubes have a significant influence on the efficiency of their application. The work [4] shows that using multi-walled carbon nanotubes with different ratio between their diameter and length provides the increase of strength of cement pastes up to 269% in comparison with the check samples.

There is a well-known work of the Lithuanian researchers [5] in which nanodispersed silicon dioxide was used to enhance the properties of autoclaved cellular concretes. The same authors [6] suggested adding carbon fiber additionally activated with grinding in order to structure calcium hydrosilicates in autoclaved cellular concretes. Earlier they established [7] that adding 0,3% of carbon fiber increases the compressive strength of cellular concrete with the average density of 450 kg/m<sup>3</sup> by 42%, the bending strength by 143%. The authors assumed that the surface of carbon fiber destroyed while grinding is the center of crystallization of calcium hydrosilicates, and the formed structure with the enhanced crystallinity has improved not only its mechanical properties but the thermal resistance as well.

**Preparation and analysis of aqueous MWCNT dispersions.** The mechanical and thermophysical characteristics can be enhanced by means of modifying macro- and microstructure of autoclaved silicate cellular concretes by multi-walled carbon nanotubes dispersions. The task requires solving two problems which present the main condition for producing cellular concrete with the enhanced physical and technical properties.



стик может быть достигнуто модификацией макро- и микроструктуры силикатных газобетонов автоклавной обработки дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок. Для достижения поставленной задачи необходимо решить две проблемы, которые являются основным условием получения газобетона с улучшенными физико-техническими свойствами.

Первая проблема связана с получением устойчивой дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с максимальным разделением исходных гранул на дискретные волокна нанометровых размеров. Вторая проблема связана с равномерным распределением углеродных нанотрубок в объеме газобетонной смеси. Введение дисперсии должно обеспечивать непосредственный контакт углеродных нанотрубок с гидратирующим минеральным вяжущим, при этом МУНТ должны обеспечивать создание модифицированной структуры силикатного газобетона созданием центров кристаллизации кристаллогидратных новообразований.

Проблема получения устойчивой дисперсии на основе многослойных углеродных нанотрубок решалась использованием коммерческого продукта Masterbatch CW2-45 французской корпорации «Аркема». Продукт представляет гранулированную диспергированную смесь МУНТ в среде карбоксиметилцеллюлозы, содержащей 45% многослойных углеродных нанотрубок (рис. 1, а, б). Masterbatch CW2-45 при механическом перемешивании с водой превращается в малоустойчивую дисперсию с включениями частиц микрометровых размеров (рис. 2, а). Для достижения устойчивой дисперсии необходимо использование высокоскоростных смесителей роторного типа [8].

Приведенные на рис. 2, а данные дисперсионного анализа частиц были получены на лазерном анализаторе Horyba Analyzer LA-950, который способен определять размеры компактных непротяженных частиц, что привносит погрешности при установлении истинных размеров углеродных наночастиц в водной дисперсии.

Проведенный параллельно анализ дисперсий, полученных с использованием высокоскоростных смесителей на лазерном анализаторе CILAS 1090 Liquid, показал наличие в водной дисперсии кроме частиц в микрометровом диапазоне и частиц со средним размером 230 нм до 20% от всего объема. Анализ дисперсий МУНТ показал необходимую устойчивость в течение семи дней при приготовлении газобетона опытно-промышленных образцов изделий.

#### Структура и свойства модифицированного газобетона.

Содержание модифицирующих многослойных углеродных нанотрубок принималось исходя из установленного значения при приготовлении цементных тяжелых бетонов [9] и соответствовало 0,006% от массы вяжущего. В пересчете на массу 1 м<sup>3</sup> газобетона при расходе вяжущего 300 кг расход нанотрубок составил 18 г. Такая гомеопатическая доза МУНТ должна быть при этом равномерно

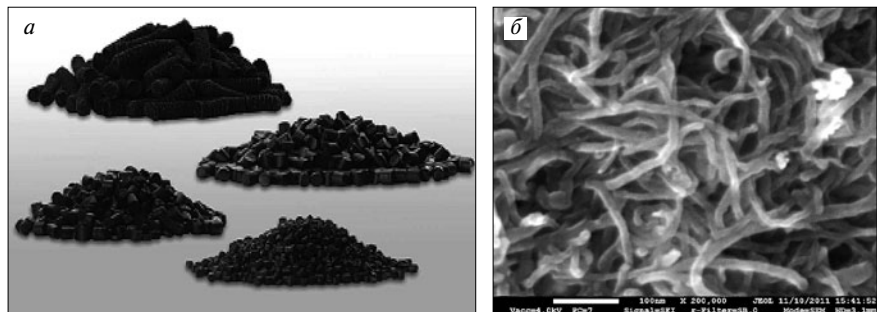


Рис. 1. Промышленные образцы углеродных нанотрубок с привитыми функциональными группами на основе карбоксиметилцеллюлозы из серии Masterbatch CW 2-45: а – общий вид; б – МУНТ при 200000-кратном увеличении

Fig. 1. Industrial samples of carbon nanotubes with grafted carboxymethyl cellulose-based functional groups from Masterbatch CW 2-45 series: а – general view; б – MWCNTs at the magnification of 200000 times

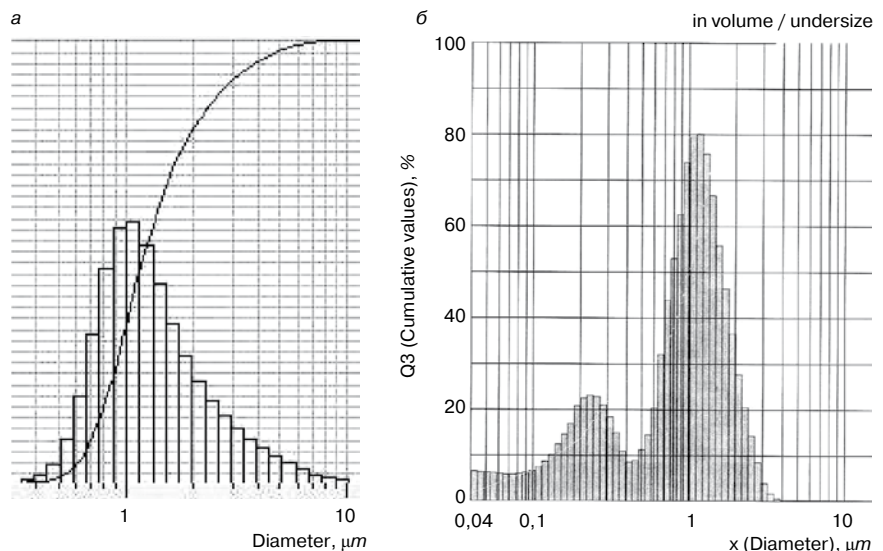


Рис. 2. Результаты диспергации углеродных нанотрубок Masterbatch CW2-45: а – определенные на лазерном анализаторе Horyba Analyzer LA-950 (через четыре дня хранения средний диаметр частиц составляет 1198 нм); б – распределение частиц в дисперсии углеродных нанотрубок, определенное на лазерном анализаторе CILAS 1090 Liquid (через семь дней хранения)

Fig. 2. Results of dispergation of «Masterbatch CW2-45» carbon nanotubes: а – determined with Horyba Analyzer LA-950 laser analyzer (after 4 days of keeping the average particle size is 1198 nm); б – distribution of particles in dispersion of carbon nanotubes determined with CILAS 1090 Liquid laser analyzer (after 7 days of keeping)

The first problem is connected with producing a stable MWCNTs dispersion with the maximum splitting of virgin granules into discrete nanosized fibers. The second problem concerns the uniform distribution of carbon nanotubes in cellular concrete mixture. Adding dispersion is supposed to provide the direct contact of carbon nanotubes with hydrating mineral binder, while MWCNT are supposed to provide the modified structure of silicate cellular concrete by means of forming crystallation centers of crystalhydrate neoformations.

The problem of producing a stable MWCNTs-based dispersion was solved by means of «Masterbatch CW2-45» commercial product of «Arekma» French corporation. The product is a pelleted dispersed mixture of MWCNT in carboxymethylcellulose medium with 45% of multi-walled carbon nanotubes (Fig. 1, а, б). Being mechanically mixed with water, «Masterbatch CW2-45» turns into an unstable dispersion with inclusions of micrometer particles (Fig. 2, а). In order to get a stable dispersion high speed rotor mixers are required [8].

The data of the dispersion analysis of the particles given in Fig. 2. а were obtained with Horyba Analyzer LA-950 laser analyzer that can determine the size of compact non-extended particles, which leads to some imprecision while assessing real sizes of carbon nanoparticles in aqueous dispersion.

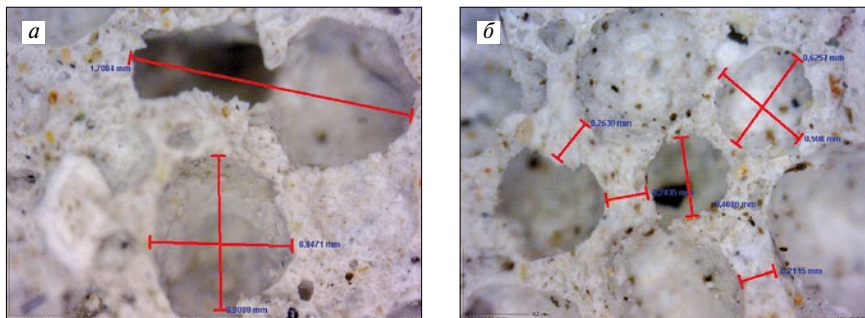
распределена в объеме газобетонной смеси. Однородное распределение частиц во всем объеме приготовленной смеси газобетона достигалось при предварительном совместном смешивании алюминиевой суспензии и дисперсии МУНТ. Учитывая, что суспензия алюминиевой пудры готовится с использованием ПАВ в виде сульфанола, а дисперсия МУНТ включает карбоксиметилцеллюлозу, при перемешивании этих компонентов достигается получение однородной, не подвергающейся седиментации суспензии, которая вводится в газобетонную смесь при ее перемешивании в смесителе.

Сравнительный анализ макроструктуры пор в силикатном газобетоне показывает, что применение дисперсий МУНТ позволяет стабилизировать макроструктуру, при этом отмечается лучшая однородность пор по размерам, отсутствие перколяции пор (рис. 3, а, б), что неизбежно должно повлиять как на прочность, так и на теплотехнические характеристики газобетона.

Микроструктура контрольных образцов характерна повышенной неоднородностью структуры межпоровой перегородки (рис. 4, а, б), что приводит к их низкой прочности и соответственно к пониженной прочности изделий из газобетона (см. таблицу).

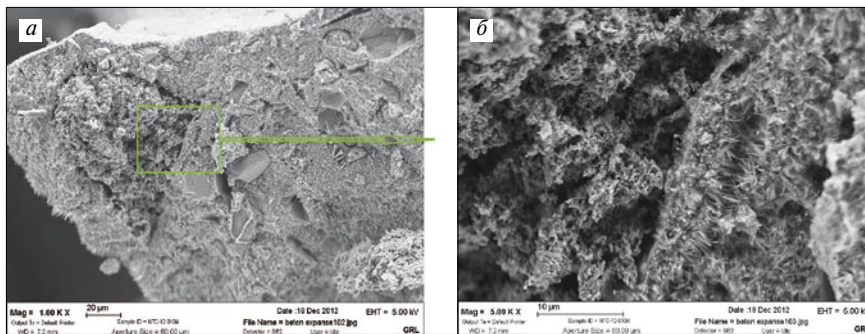
Исходя из снимков микроструктуры модифицированного газобетона можно предположить, что углеродные нанотрубки служат центрами кристаллизации гидросиликатов кальция в твердеющем газобетоне и стимулируют формирование структуры твердеющего извлектово-силикатного вяжущего с высокой кристалличностью в сравнении с бездобавочным контрольным образцом. Уплотнение и повышение кристалличности наблюдается в стенках пор (рис. 5, а), при этом наряду с кристаллическими образуются аморфные новообразования (рис. 5, б), дополнительно уплотняющие и упрочняющие стенки пор в газобетоне.

Проведенный анализ микроструктуры подтверждает ускорение гидратации извлектово-кремнеземистого вяжущего с последующим формированием плотных кри-



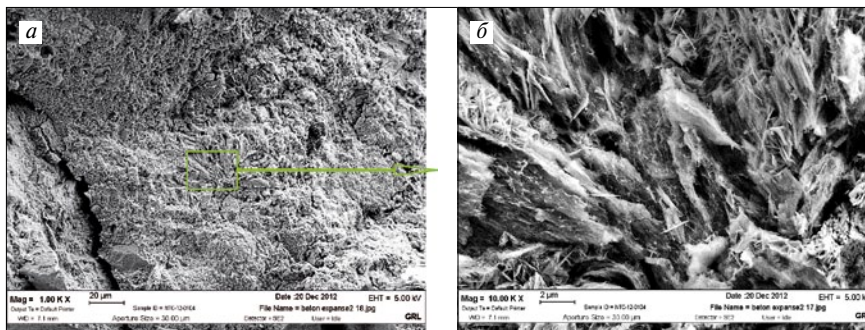
**Рис. 3.** Макроструктура пор в газобетоне при 50-кратном увеличении: а – без дисперсии МУНТ; б – модифицированном дисперсией МУНТ

**Fig. 3.** Pore macrostructure of cellular concrete at the magnification of 50 times: а – without MWCNTs dispersion; б – modified with MWCNTs dispersion



**Рис. 4.** Микроструктура межпоровой перегородки в контрольном образце газобетона: а – общий вид при 1000-кратном увеличении; б – фрагмент скола при 5000-кратном увеличении

**Fig. 4.** Microstructure of interporous wall in the check sample of cellular concrete: а – general view at the magnification of 1000 times; б – spall fragment at the magnification of 5000 times



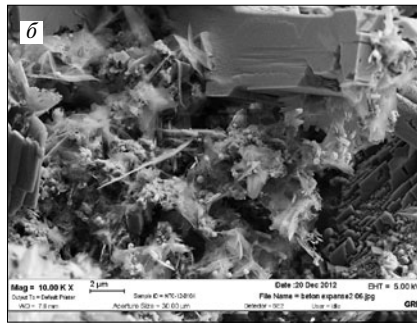
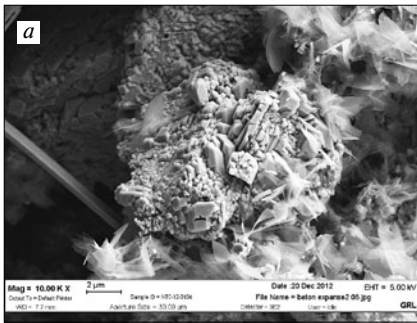
**Рис. 5.** Микроструктура газобетона, модифицированного дисперсией МУНТ: а – общий вид межпоровой перегородки при 1000-кратном увеличении; б – фрагмент микроструктуры со спутанно-волоконистыми новообразованиями при 10000-кратном увеличении

**Fig. 5.** Microstructure of cellular concrete modified with MWCNTs dispersion: а – general view of interporous wall at the magnification of 1000 times; б – fragment of the microstructure with entangled fiber neoformations at the magnification of 10000 times

The parallel analysis of dispersions produced by means of high speed mixers with Liquid CILAS 1090 laser analyzer has shown the presence of up to 20% of medium-sized particles of 230 nm except the particles of a micrometer range in the aque-

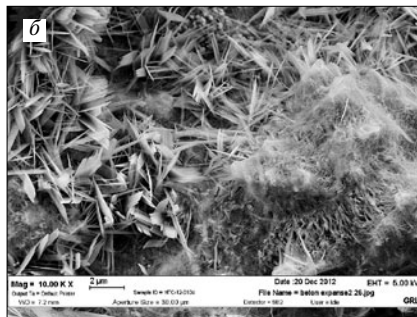
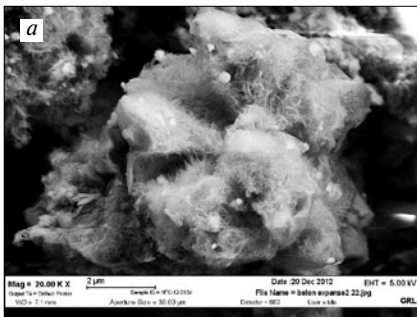
Наименование изделия, дата заливки Denomination of product, date of casting	Плотность в сухом состоянии, кг/м <sup>3</sup> Density in the dry state, kg/m <sup>3</sup>		Прочность при сжатии в сухом состоянии, МПа Compressive strength in the dry state, MPa		Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С) Thermal-conductivity coefficient, Watt/(m·°C)	
	Изделие с нанотрубками Product with nanotubes	На филиале ЗЯБ № 822 In the branch of Cellular Concrete Plant № 822	Изделие с нанотрубками Product with nanotubes	На филиале ЗЯБ № 822 In the branch of Cellular Concrete Plant № 822	Изделие с нанотрубками Product with nanotubes	На филиале ЗЯБ № 822 In the branch of Cellular Concrete Plant № 822
Блок D500 13.06.2012 г. Block D500 13.06.2012	544	530	2,5	2,3	0,117	0,106
Панель Н 15-14-7г 22.11.2012 г. Panel H 15-14-7г 22.11.2012	590	548	5	3,8	0,123	0,119





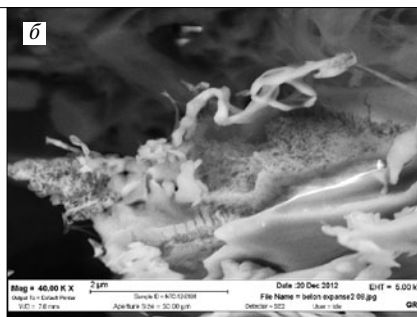
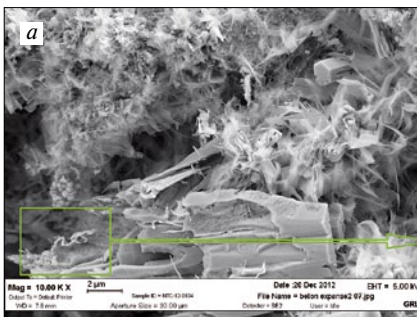
**Рис. 6.** Микроструктура газобетона, модифицированного углеродными нанотрубками: а – формирование новообразований повышенной плотности; б – комбинированная структура, включающая блоки пластинок гидроксида кальция, кристаллов гидросиликатов кальция и аморфные новообразования

**Fig. 6.** Microstructure of cellular concrete modified with carbon nanotubes: а – the forming of neoformations of increased density; б – a composite structure including blocks of calcium hydroxide plates, calcium hydrosilicate crystals and amorphous neoformations



**Рис. 7.** Новообразования аморфной структуры в газобетоне, модифицированном многослойными углеродными нанотрубками: а – частично закристаллизованный тоберморитовый гель; б – гидросиликаты кальция в сочетании с тоберморитовым гелем

**Fig. 7.** Neoformations of amorphous structure in cellular concrete modified with multi-walled carbon nanotubes: а – partially crystallized tobermorite gel; б – calcium hydrosilicates combined with tobermorite gel



**Рис. 8.** Микроструктура газобетона, модифицированного углеродными нанотрубками: а – фрагмент структуры межпоровой перегородки; б – углеродные нанотрубки (отмечены стрелкой), покрытые слоем гидросиликатов кальция

**Fig. 8.** Microstructure of cellular concrete modified with carbon nanotubes: а – fragment of interporous wall structure; б – carbon nanotubes (marked with the arrow) coated with a layer of calcium hydrosilicates

сталлических блоков (рис. 6, а), состоящих из пластинок гидроксида кальция. При этом образуется комбинированная структура, включающая блоки пластинок гидроксида кальция, игольчатых кристаллов гидросиликатов кальция, окутанных аморфными новообразованиями (рис. 6, б; 7, а и 8, а).

Роль аморфной структуры, которая отмечена при исследовании микроструктуры, сводится к двум действующим факторам: в процессе старения тоберморитовый гель кристаллизуется с формированием гидросиликатов кальция (рис. 8, б); в то же время аморфные новообразования уплотняют структуру межпоровых перегородок в газобетоне, повышая механическую прочность изделий.

Исследуемая структура включает также одиночные спутанные углеродные нанотрубки, покрытые слоем гидросиликатов кальция (рис. 7, б). Изменения морфо-

ous dispersion. The analysis of MWCNTs dispersions has shown the required stability within 7 days during the preparation of cellular concrete in the experimental industrial product samples.

**Structure and properties of modified cellular concrete.** The content of modifying multi-walled carbon nanotubes was taken up considering the set value for preparing cement heavy concretes [9] and was 0,006% of the mass of the binder. In terms of the mass of 1 m<sup>3</sup> of cellular concrete at the consumption of 300 kg of the binder the consumption of nanotubes was 18 g. This homeopathic dose of MWCNTs should be uniformly distributed in the volume of cellular concrete mixture. The uniform distribution of particles in the prepared cellular concrete mixture was due to the preliminary mixing of aluminum suspension and MWCNTs dispersion. Taking into account the fact that aluminum powder suspension is prepared with the surfactant of sulphanol and MWNTs dispersion has carboxymethylcellulose, mixing these components provides a uniform not exposed to sedimentation suspension which is added in cellular concrete mixture while its stirring in a mixer.

The comparative analysis of pore macrostructure in cellular concrete shows that the use of MWCNTs dispersions stabilizes macrostructure, at the same time there is better uniformity of pores according to their size, a lack of pore “percolation” (Fig. 3, а, б), which inevitably affects both the strength and the thermotechnical properties of cellular concrete.

The microstructure of the check samples has the increased inhomogeneity of the interporous wall structure (Fig. 4, а, б), which leads to their low strength and correspondingly to the decreased strength of products made from cellular concrete (Table).

The images of the microstructure of modified cellular concrete let us assume that carbon nanotubes serve as centers of crystallization of calcium hydrosilicates in hardening cellular concrete and stimulate the structure forming of hardening lime-silicate binder with high crystallinity in comparison with the

plain check sample. Densification and increase of crystallinity are observed in the pore walls (Fig. 5, а), at the same time along with crystalline neoformations amorphous ones appear (Fig. 5, б) that provide additional densification and strengthening of the pore walls in cellular concrete.

The conducted analysis of the microstructure confirms the acceleration of hydration of silica-lime binder followed with the formation of dense crystalline blocks (Fig. 6, а) consisting of calcium hydroxide plates. At the same time a composite structure appear which includes blocks of calcium hydroxide plates, calcium hydrosilicate acicular crystals coated with amorphous neoformations (Fig. 6, б; 7, а and 8, а).

The role of amorphous structure noticed during the studying of the microstructure comes to two factors: during the aging process tobermorite gel crystallizes with calcium hydrosilicates formed (Fig. 8, б), at the same time amorphous neo-

логии новообразований приводят к существенному повышению механической прочности автоклавного газобетона, модифицированного сверхмалыми количествами нанотрубок (в пределах 0,006% от массы известково-кремнеземистого вяжущего).

Модификация автоклавного газобетона дисперсией многослойных углеродных нанотрубок ускоряет процессы гидратации известково-кремнеземистых смесей при запарке в условиях автоклавной обработки.

В процессе формирования силикатного камня в межпоровых перегородках газобетона образуется комбинированная структура, включающая блоки пластинок гидроксида кальция, игольчатых и пластинчатых кристаллов гидросиликатов кальция, окутанных аморфными новообразованиями, которые способствуют увеличению площади контактов между кристаллами и снижению объема пор в структуре вяжущей матрицы.

Гидросиликаты кальция повышенной плотности формируют пространственный каркас, обеспечивающий создание автоклавного газобетона с улучшенными физико-техническими свойствами: повышение прочности изделий на сжатие достигает более 30%, обеспечивается более однородная, равномерная по размерам структура пор без перколяции и схлapyвания.

**Ключевые слова:** многослойные углеродные нанотрубки, газобетон автоклавного производства, гидросиликаты кальция, морфология новообразований.

#### Список литературы

1. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Пудов И.А., Дулесова И.Г., Бурьянов А.Ф., Сабер М. Структуризация цементных вяжущих матриц многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. 2011. № 11. С. 22–24.
2. Yakovlev G., Kerien Ja., Plechanova T., Krutikov V. Nanobewehrung von Schaumbeton. Beton- und Stahlbetonbau, Vol. 102, Is. 2, 2007. Pp. 120–124.
3. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – a review. Construction and Building Materials 2010;24(11):2060–71.
4. Abu Al-Rub, R.K., Ashour A.I., Tyson B.M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. Construction and Building Materials. Vol. 35, 2012. Pp. 647–655.
5. Laukaitis A., Keriene J., Kligys M., Mikulskis D., Lekunaitė L. Influence of amorphous nanodispersible SiO<sub>2</sub> additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. Mater Sci (Medžiagotyra) 2010;16(3):257–63.
6. Laukaitis A., Keriene J., Kligys M., Mikulskis D., Lekunaitė L. Influence of mechanically treated carbon fibre additives on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. Construction and Building Materials 26 (2012) 362–371.
7. Laukaitis A., Kerienė J., Mikulskis D., Sinica M., Sezemanas G. Influence of fibrous additives on properties of aerated autoclaved concrete forming mixtures and strength characteristics of products. Construction and Building Materials 23 (2009) 3034–42.
8. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А., Лушников А.А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. 2011. № 2. С. 47–51.
9. Korzhenko A., Havel M., Gaillard P., Yakovlev G.I., Pervuchin G.N., Oreshkin D.V. Procédé D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable. Patent № 2 969 143. C 04 B 16/12 (2012.01), C 04 B 28/00. Bulletin 12/25 pub. 22.06.12.

formations densify the structure of interporous walls in cellular concrete increasing the mechanical strength of products.

The structure under study also includes single entangled carbon nanotubes coated with a layer of calcium hydrosilicates (Fig. 7, б). The changes in the morphology of neoformations lead to a significant increase of the mechanical strength of autoclaved cellular concrete modified with ultra-small amount of nanotubes (within 0,006% of the mass of the lime-silica binder).

Modifying autoclaved cellular concrete with multi-walled carbon nanotubes dispersion accelerates the hydration processes of lime-silica mixtures while steaming during autoclave treatment.

In the lime stone formation process a composite structure is formed in interporous walls of cellular concrete, which includes blocks of calcium hydroxide plates, acicular and plate crystals of calcium hydrosilicates coated with amorphous neoformations that facilitate the increase of the contact area between the crystals and the decrease of the pore volume in the binding matrix structure.

Calcium hydrosilicates of the increased density form a space frame that provides autoclaved cellular concrete with the enhanced physical and technical properties: the compressive strength of products exceeding 30% and a homogeneous uniform in size pore structure without percolation or collapsing.

**Keywords:** multi-walled carbon nanotubes, autoclaved cellular concrete, calcium hydrosilicates, morphology of neoformations.

#### Reference

1. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Pudov I.A., Dulesova I.G., Buryanov A.F., Saber M. Structuring cement binding matrices with multi-walled carbon nanotubes // (2011), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (11), P. 22–24.
2. Yakovlev G., Kerien Ja., Plechanova T., Krutikov V. Nanobewehrung von Schaumbeton. Beton- und Stahlbetonbau, Vol. 102, Is. 2, 2007. Pp. 120–124.
3. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – a review. Construction and Building Materials 2010;24(11):2060–71.
4. Abu Al-Rub, R.K., Ashour A.I., Tyson B.M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. Construction and Building Materials. Vol. 35, 2012. Pp. 647–655.
5. Laukaitis A., Keriene J., Kligys M., Mikulskis D., Lekunaitė L. Influence of amorphous nanodispersible SiO<sub>2</sub> additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. Mater Sci (Medžiagotyra) 2010;16(3):257–63.
6. Laukaitis A., Keriene J., Kligys M., Mikulskis D., Lekunaitė L. Influence of mechanically treated carbon fibre additives on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. Construction and Building Materials. 26 (2012). Pp. 362–371.
7. Laukaitis A., Kerienė J., Mikulskis D., Sinica M., Sezemanas G. Influence of fibrous additives on properties of aerated autoclaved concrete forming mixtures and strength characteristics of products. Construction and Building Materials. 23 (2009). Pp. 3034–42.
8. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Buryanov A.F., Pudov I.A., Lushnikova A.A. Modifying cement concretes with multi-walled carbon nanotubes // (2011), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (2), Pp. 47–51.
9. Korzhenko A., Havel M., Gaillard P., Yakovlev G.I., Pervuchin G.N., Oreshkin D.V. Procédé D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable. Patent № 2 969 143. C 04 B 16/12 (2012.01), C 04 B 28/00. Bulletin 12/25 pub. 22.06.12.