

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТА МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ**

© 2018

*К.А. Аль-шиблави*, аспирант кафедры «Конструкции зданий и сооружений»*В.Ф. Першин*, доктор технических наук, профессор,

профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

*Т.В. Пасько*, кандидат технических наук, доцент,

доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)*

**Ключевые слова:** графен; жидкофазная эксфолиация; прочность на сжатие; прочность на изгиб; наноматериалы.

**Аннотация:** Повышение эксплуатационных характеристик бетонов – и в первую очередь прочности на сжатие и изгиб – является весьма актуальной задачей. Ее традиционно решают путем модифицирования бетона различными продуктами химической промышленности органического и неорганического происхождения. В последнее десятилетие в качестве модификаторов активно используют наноматериалы, в том числе углеродные. Наиболее перспективными модификаторами являются малослойный графен и оксид графена. Малослойный графен можно получать в промышленных масштабах с использованием жидкофазной сдвиговой эксфолиации кристаллического графита. Данная технология принципиально отличается от технологии получения малослойного графена из оксида графита, поскольку в ней не используются сильные кислоты и ультразвуковая обработка, что в десятки раз снижает себестоимость готового продукта. В статье приведены результаты исследования процесса модифицирования цементных смесей малослойным графеном, полученным жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита. Модифицирование осуществляли путем использования в качестве воды затворения суспензии, с концентрациями малослойного графена по отношению к цементу от 0,02 до 0,07 %. Для определения прочностных характеристик цемента изготавливали образцы-балочки размером 40×40×160 мм. Цементные растворы и образцы готовили в полном соответствии с ГОСТами. Образцы испытывали на сжатие и трехточечный изгиб. Экспериментально установлено, что максимальная относительная прочность достигается при концентрации 0,05–0,06 мас. % (по отношению к цементу) и дальнейшее увеличение концентрации не приводит к увеличению прочности. В частности, прочность на сжатие повышается в 1,7–2,5 раза, а на изгиб – в 1,2–1,5 раза. Особо следует отметить, что по мере увеличения прочности на сжатие контрольного образца (не модифицированного малослойным графеном) эффективность модифицирования снижается.

**ВВЕДЕНИЕ**

Повышение эксплуатационных характеристик бетонов – и в первую очередь прочности на сжатие и изгиб – является весьма актуальной задачей. Модификаторы для бетона – это продукты химической промышленности органического и неорганического происхождения. Их включают в состав смесей, чтобы повлиять на их физико-химические свойства, а также для придания бетону высоких эксплуатационных характеристик. Всего добавок для бетона насчитывается около тысячи разновидностей, и все они имеют различное назначение и сочетание свойств. Модификаторы для бетона, согласно ГОСТ 24211-2003, можно разделить на три основные группы: 1) добавки, которые регулируют основные характеристики смесей, уже готовых к применению; 2) модификаторы, которые изменяют основные свойства бетона; 3) лигатуры, которые придают бетонам специальные свойства.

Недавно появившийся на рынке новый материал, так называемый «нанобетон», принципиально мало чем отличается от обычных бетонных смесей. В его составе также есть минеральное вяжущее, заполнитель и вода, только в качестве пластификаторов применяются различные наноматериалы: наночастицы диоксида титана [1], углеродные наночастицы [2], наночастицы и пластификатор Melflux 1641 [3], углеродные наноматериалы, полученные в качестве сопутствующего продукта при плазменной газификации угля [4]. Когда эти наночастицы взаимодействуют с цементом, они кристаллизуются, армируя бетон, и на молекулярном уровне

изменяют его структуру. В работе [4] по результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы: введение в бетон фуллеренсодержащей сажи (ФСС) улучшает физико-механические, гидрофизические и эксплуатационные свойства; анализ температуры гидратации цемента подтверждает, что введение ФСС при оптимальном содержании 0,01 % приводит к ускорению процесса гидратации, что связано со структурообразующим комплексным действием ФСС; методом ртутной порометрии установлено снижение пористости цементного камня при введении ФСС.

В работе [5] рассмотрены вопросы влияния наполнителей, содержащих частицы наноразмеров, на образование макро- и микроstructures бетонов, влияния на свойства бетонных композитов раннего замораживания бетонных смесей с наномодификаторами. Выявлено, что морозостойкость уменьшается, от 3 до 10 раз увеличивается водонепроницаемость. Изучено изменение количественных показателей прочности, водонепроницаемости и морозостойкости бетонов с наномодификаторами, твердеющих в различных погодных условиях. Установлено, что требуются благоприятные условия твердения бетонов с наномодификаторами, особенно в раннем возрасте при первоначальном образовании структуры композита, для получения надежных бетонов.

Многие исследователи изучали и продолжают изучать влияние углеродных нанотрубок на эксплуатационные характеристики модифицированных бетонов: углеродных нанотрубок производства ООО «Нано-ТехЦентр» (г. Тамбов) [6], многослойных углеродных

нанотрубок [7], поверхностно обработанных многослойных трубок [8], применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона [9], комплексной добавки на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема [10]. Анализ полученных результатов показывает, что положительный эффект от модифицирования бетона углеродными нанотрубками может изменяться от 0 до 80 % [11]. Кроме того, существует проблема создания равномерного распределения нанотрубок в объеме цементной матрицы, что особенно важно в случаях добавления модификатора в микроколичестве. Для решения этой проблемы необходима дополнительная среда, образующая в композите непрерывную фазу. Эту функцию может выполнять жидкая или дисперсная фаза. Разрабатываются разные способы приготовления суспензий с равномерным распределением углеродных нанотрубок: кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок [12], гидродинамический способ диспергации многослойных углеродных нанотрубок [13]. Положительный эффект при использовании этих суспензий для модифицирования бетона, как показали проведенные нами экспериментальные исследования, далеко не всегда может быть гарантирован. На наш взгляд, наиболее перспективным направлением в использовании наноматериалов для модифицирования бетона является использование суспензий с графеном и оксидом графена [14], полученных жидкофазной эксфолиацией графита в статор-ротор аппаратах [15].

Графен представляет собой кристаллический лист атомов углерода, упакованный в гексагональную структуру. Графеновые монослои и несколько слоев имеют большую удельную площадь поверхности и высокий модуль Юнга, порядка 2 ТПа [16]. Графен взаимодействует с различными элементами, образующими С-S-H-групп, которые изменяют морфологию кристаллов при гидратации [17].

Обнаружено более 40 вариаций кристаллов силиката, встречающихся в составе цемента [18]. Именно они образуют гидрат силиката кальция (С-S-H), который является одним из основных элементов, улучшающих механические свойства бетона.

Из-за высокой поверхностной энергии графена частицы С-S-H, связанные с графеном, выступают в качестве центров зародышеобразования, способствуя росту гелей С-S-H вдоль графеновых хлопьев. Этот процесс приводит к увеличению прочности цемента [14].

В работе [14] по результатам рентгеновской дифракции (XRD) установлено, что присутствие графена в бетонной смеси приводит к изменению кристаллов цемента, в частности алюмоферрита кальция, карбоната кальция, три- и ди-кальциевых силикатов, а также кальция алюминатных групп. Авторы работы считают, что эти микроструктурные изменения в кристаллах на самых ранних стадиях гидратации обеспечивают сверхвысокую прочность бетона в дальнейшем на всех этапах твердения (7, 14 и 28 дней).

Другой фактор, определяющий прочность на сжатие бетона, – это степень пористости. Внутри цементной смеси образуются пустоты из-за негидратированных кристаллов или выщелачивание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  имеют тенденцию образовываться на наноразмерном уровне и, благодаря их высокой растворимости,

выщелачиваются, когда бетон подвергается воздействию пресной воды. Этот процесс увеличивает пористость бетона и, следовательно, снижает его прочность. Исследования показали, что микроструктура цементного раствора, модифицированного графеном, более тонкая и плотная, что приводит к повышению прочности и долговечности [19].

В указанных выше работах отмечается, что при модифицировании бетона оксидом графена улучшаются эксплуатационные характеристики, и данный материал перспективен для дальнейшего исследования. В то же время наблюдаются существенные расхождения относительно оптимальной концентрации оксида графена, а также увеличения прочностных характеристик.

В работе [20] на основании анализа работ по наномодифицированию бетона сделан вывод о том, что общей закономерностью модифицирования бетона наноразмерными материалами является резко выраженная экстремальная концентрационная зависимость технических свойств (прочности и др.) с максимумом при сотых и тысячных долях процента. Кроме этого, отмечается, что высокая технико-экономическая эффективность применения наноразмерных частиц для модифицирования строительных материалов не вызывает сомнений. Анализ результатов представленных выше работ показывает, что при модифицировании бетона оксидом графена его концентрация, при которой наблюдается максимальное увеличение прочностных характеристик, может быть существенно выше и достигать десятых долей процента.

Особый интерес представляет модифицирование бетона графеном, полученным жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита [14]. Данная технология легко масштабируется, экологически безопасна, и себестоимость получаемого малослойного графена в десятки раз ниже, чем полученного по традиционным технологиям из оксида графена, поскольку не требуются химические реактивы (сильные кислоты для окисления графита по методу Хаммерса – Офемана) и длительная энергоемкая обработка ультразвуком.

Цель работы – исследование влияния графена, полученного жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита, на прочностные характеристики цемента.

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Так же, как и в работе [14], водную суспензию малослойного графена получали жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита в статор-ротор аппарате. Аппарат состоит из цилиндрического статора с внутренним диаметром 40 мм и высотой 50 мм, внутри которого расположен ротор с подвижными радиальными лопастями. В отличие от конструкции, используемой в работе [15], лопасти ротора скользили по внутренней поверхности статора без зазора, и процесс эксфолиации осуществлялся только в результате сдвига графеновых слоев, из которых состоит каждая частица кристаллического графита ГС-1. Учитывая результаты предшествующих экспериментов, концентрация графита в исходной суспензии составляла 50 мг/мл, а частота вращения ротора 10 000 об/мин.

После обработки в течение 2–3 мин суспензию центрифугировали при ускорениях в зоне образования осадка 700 м/с<sup>2</sup>. После удаления осадка концентрация

малослойного графена в суспензии составляла от 1,7 до 2 мг/мл. Водную суспензию малослойного графена использовали в качестве воды затворения при приготовлении цементных растворов для изготовления образцов. Суспензию разбавляли чистой водой таким образом, чтобы концентрация малослойного графена составляла от 0,02 до 0,07 мас. % по отношению к цементу. При изготовлении контрольных образцов использовали те же соотношения цемента, песка и чистой воды. В процессе экспериментов изменяли соотношения цемент/песок таким образом, чтобы получить прочность на сжатие у контрольных образцов от 5 до 30 МПа. Для определения прочностных характеристик цемента изготавливали образцы-балочки размером 40×40×160 мм. Цементные растворы и образцы готовили в полном соответствии с ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии». После заполнения трех гнезд формы раствором ее устанавливали на вибрационную площадку, закрепляли и вибрировали в течение 3 мин. По окончании виброобработки образцы в формах хранили 48 часов в шкафу при относительной влажности воздуха более 90 %. После этого разбирали формы и образцы укладывали в ванну с питьевой водой так, чтобы они не соприкасались друг с другом. Образцы выдерживали в течение 26 суток. Таким образом, общая продолжительность выдерживания образцов составляла 28 суток.

При испытании на трехточечный изгиб средняя скорость нарастания испытательной нагрузки – 0,12 МПа/с, а при испытаниях на сжатие – 2,0 МПа/с в пересчете на единицу площади приведенного сечения балочки. Было подготовлено 18 контрольных образцов, по 3 образца, с прочностью на сжатие: 6, 11, 15, 22, 26, 31 МПа (прочность была определена в процессе испытаний на сжатие). С теми же соотношениями цемент/песок было подготовлено 90 образцов с использованием в качестве воды затворения суспензии малослойного графена. При каждом соотношении цемент/песок было подготовлено по 3 образца с концентрациями малослойного графена по отношению к цементу: 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена характерная зависимость относительной прочности на сжатие (отношение прочности модифицированного цемента к обычному цементу) при разных значениях концентрации малослойного графена. Прочность на сжатие исходного образца была равна 11 МПа. Как видно из графика, максимальная относительная прочность достигается при концентрации 0,05–0,06 мас. % (по отношению к цементу), и дальнейшее увеличение концентрации не приводит к увеличению прочности, а наоборот, несколько снижает ее. Вопрос наличия экстремума при концентрации малослойного графена 0,05 % требует более детальных исследований. Аналогичные зависимости были получены для образцов с другими значениями прочности контрольных образцов на сжатие.

На рис. 2 представлена зависимость относительной прочности на сжатие при разных значениях концентрации малослойного графена. Из графика видно, что по мере увеличения прочности на сжатие контрольного образца эффективность модифицирования снижается. Другими словами, чем выше будет марка бетона, тем сложнее повысить его прочностные характеристики за счет модифицирования.

На рис. 3 представлена характерная зависимость относительной прочности на изгиб (отношение прочности модифицированного цемента к обычному цементу) при разных значениях прочности на сжатие контрольных образцов. Как видно из графика, наблюдается закономерность, аналогичная представленной на рис. 2. Максимальные среднеквадратические отклонения экспериментальных данных от средних арифметических значений, представленных на рис. 1–3, не превышали 10 %. Особо следует отметить, что на указанных графиках точками показаны минимальные значения параметров, т. е. с учетом максимальных отклонений в меньшую сторону. Таким образом, исходя из анализа полученных результатов экспериментов, можно утверждать, что прочность на сжатие гарантированно повышается в 1,7–2,5 раза, а на изгиб – в 1,2–1,5 раза.

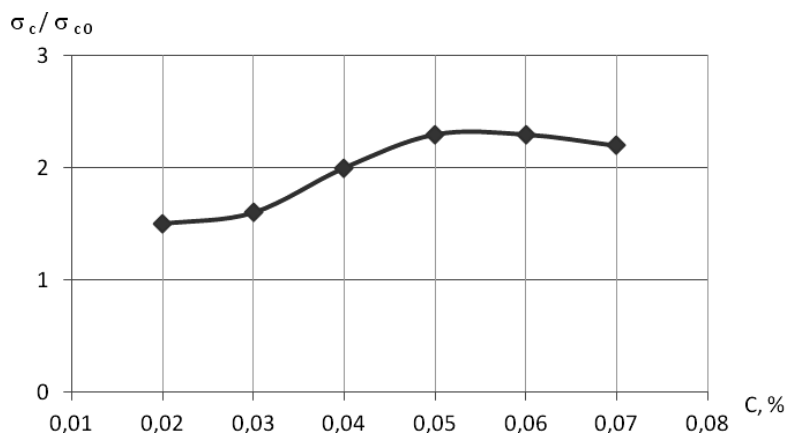


Рис. 1. Зависимость относительной прочности на сжатие при разных значениях концентрации малослойного графена

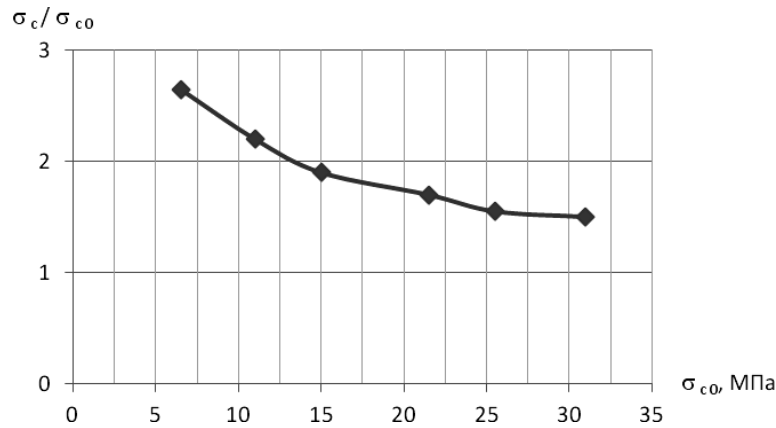


Рис. 2. Зависимость относительной прочности на сжатие при разных значениях прочности контрольных образцов

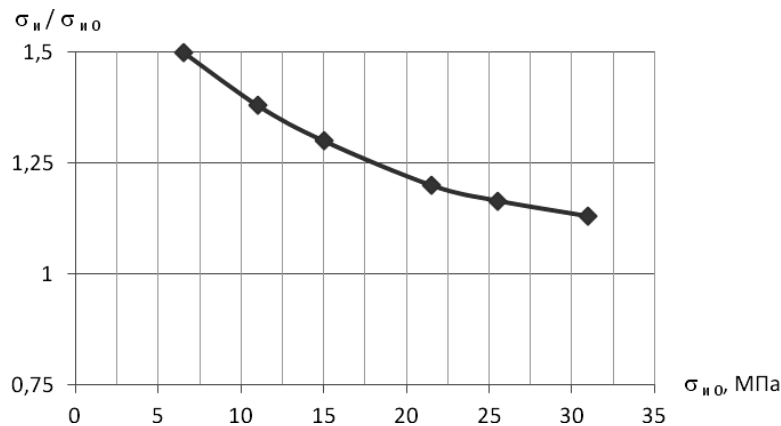


Рис. 3. Зависимость относительной прочности на изгиб при разных значениях прочности на сжатие контрольных образцов

### ВЫВОДЫ

Исследован процесс модифицирования цементных смесей малослойным графеном, полученным жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита. Модифицирование осуществляли путем использования в качестве воды затворения суспензии с концентрациями малослойного графена по отношению к цементу от 0,02 до 0,07 %. Экспериментально установлено, что максимальная относительная прочность достигается при концентрации 0,05–0,06 мас. % (по отношению к цементу) и дальнейшее увеличение концентрации не приводит к увеличению прочности. В частности, прочность на сжатие повышается в 1,7–2,5 раза, а на изгиб – в 1,2–1,5 раза. Особо следует отметить, что по мере увеличения прочности на сжатие контрольного образца (не модифицированного малослойным графеном) эффективность модифицирования снижается.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2015. Т. 7. № 1. С. 18–28.
2. Толмачев С.Н., Беличенко Е.А. Особенности влияния углеродных наночастиц на реологические свойства цементного теста и технологические свойства мелкозернистых бетонов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2014. Т. 6. № 5. С. 13–29.
3. Низина Т.А., Кочетков С.Н., Пономарев А.Н., Козеев А.А. Оценка эффективности влияния наномодификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов в зависимости от вида пластифицирующих добавок // Региональная архитектура и строительство. 2013. № 2. С. 43–49.
4. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Буянтуев С.Л., Кузнецова А.Ю. О влиянии углеродных наноматериалов на свойства цемента и бетона // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2016. Т. 8. № 5. С. 16–41.
5. Стенечкина К.С. Влияние условий твердения на свойства наномодифицированных бетонов // Инновационная наука. 2017. № 5. С. 65–67.
6. Панина Т.И., Ткачев А.Г., Михалева З.А. Влияние полифункционального наномодификатора на морозостойкость мелкозернистого бетона // Вестник

- Тамбовского государственного технического университета. 2014. Т. 20. № 2. С. 349–355.
7. Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled Carbon nanotubes // *Carbon*. 2005. Vol. 43. № 6. P. 1239–1245.
  8. Cwirzen A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // *Advances in Cement Research*. 2008. Vol. 20. № 2. P. 65–73.
  9. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д.Р., Пудов И.А., Сеньков С.А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–29.
  10. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Полянских И.С., Пудов И.А., Хазеев Д.Р., Сеньков С.А. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2014. № 1-2. С. 3–7.
  11. Manzur T., Yazdani N., Emon M.A.B. Potential of Carbon Nanotube Reinforced Cement Composites as Concrete Repair Material // *Journal of Nanomaterials*. 2016. Vol. 2016. Article number 1421959.
  12. Гусев Б.В., Петрунин С.Ю. Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок и модифицирование цементных систем // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2014. Т. 6. № 6. С. 50–57.
  13. Пудов И.А., Яковлев Г.И., Лушникова А.А., Изряднова О.В. Гидродинамический способ диспергации многослойных углеродных нанотрубок при модификации минеральных вяжущих // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2011. № 1. С. 285–293.
  14. Dimov D., Amit I., Gorrie O., Barnes M.D., Townsend N.J., Neves A.I.S., Withers F., Russo S., Felicia M., Craciun M.F. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene-Concrete Composites for Multifunctional Applications // *Advances in Cement Research*. 2018. Vol. 28. № 23. Article 1705183.
  15. Paton K.R., Varrla E., Backes C., Smith R.J., Khan U., O'Neill A., Boland C., Lotya M., Istrate O.M., King P., Higgins T., Barwich S., May P., Puczkarski P., Ahmed I., Moebius M., Pettersson H., Long E., Coelho J., O'Brien S.E., McGuire E.K., Sanchez B.M., Duesberg G.S., McEvoy N., Pennycook T.J., Downing C., Crossley A., Nicolosi V., Coleman J.N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids // *Nature materials*. 2014. Vol. 13. № 6. P. 624–630.
  16. Lee J.-U., Yoon D., Cheong H. Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy // *Nano Letters*. 2012. Vol. 12. № 9. P. 4444–4448.
  17. Sedaghat A., Ram M.K., Zayed A., Kamal R., Shanahan N. Investigation of physical properties of graphene-cement composite for structural applications // *Open journal of composite materials*. 2014. Vol. 4. P. 12–21.
  18. Richardson I.G. The calcium silicate hydrates // *Cement and Concrete Research*. 2008. Vol. 38. № 2. P. 137–158.
  19. Pan Z., He L., Qiu L., Korayem A.H., Li G., Zhu J.W., Collins F., Li D., Duan W.H., Wang M.C. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite // *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 58. P. 140–147.
  20. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 25–33.

#### REFERENCES

1. Falikman V.R., Vayner A.Ya. New high performance nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis and study. *Nanotekhnologii v stroitelstve: nauchnyy internet-zhurnal*, 2015, vol. 7, no. 1, pp. 18–28.
2. Tolmachev S.N., Belichenko E.A. Features of the influence of carbonaceous nanoparticles on the rheological properties of cement paste and technological properties of the fine-grained concrete. *Nanotekhnologii v stroitelstve: nauchnyy internet-zhurnal*, 2014, vol. 6, no. 5, pp. 13–29.
3. Nizina T.A., Kochetkov S.N., Ponomarev A.N., Kozeev A.A. Influence efficiency assessment of nanomodifiers on the strength and rheological properties of cement composites depending on the type of plasticizing additives. *Regionalnaya arkhitektura i stroitelstvo*, 2013, no. 2, pp. 43–49.
4. Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuev S.L., Kuznetsova A.Yu. About the influence of carbon nanomaterials on the properties of cement and concrete. *Nanotekhnologii v stroitelstve: nauchnyy internet-zhurnal*, 2016, vol. 8, no. 5, pp. 16–41.
5. Stenechkina K.S. Influence of hardening conditions on the properties of nano-modified concretes. *Innovatsionnaya nauka*, 2017, no. 5, pp. 65–67.
6. Panina T.I., Tkachev A.G., Mikhaleva Z.A. The Influence of Polyfunctional Nanomodifier on Frost Resistance of Fine Concrete. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2014, vol. 20, no. 2, pp. 349–355.
7. Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled Carbon nanotubes. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 6, pp. 1239–1245.
8. Cwirzen A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Advances in Cement Research*, 2008, vol. 20, no. 2, pp. 65–73.
9. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Buryanov A.F., Kerene Ya., Maeva I.S., Khazeev D.R., Pudov I.A., Senkov S.A. The use of dispersions of multilayer carbon nanotubes in the production of autoclaved silicate aerated concrete. *Stroitelnye materialy*, 2013, no. 2, pp. 25–29.
10. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ya., Polyanskikh I.S., Pudov I.A., Khazeev D.R., Senkov S.A. Complex additive based on carbon nanotubes and silica fume for modifying autoclaved aerated gas silicate. *Stroitelnye materialy*, 2014, no. 1-2, pp. 3–7.
11. Manzur T., Yazdani N., Emon M.A.B. Potential of Carbon Nanotube Reinforced Cement Composites as Concrete Repair Material. *Journal of Nanomaterials*, 2016, vol. 2016, article number 1421959.
12. Gusev B.V., Petrunin S.Yu. Cavitation dispersion of carbon nanotubes and modification of cement systems.

- Nanotekhnologii v stroitelstve: nauchnyy internet-zhurnal*, 2014, vol. 6, no. 6, pp. 50–57.
13. Pudov I.A., Yakovlev G.I., Lushnikova A.A., Izryadnova O.V. Hydrodynamic Way of Dispergation of Multi-layer Carbon Nanotubes at Modification of Mineral Binders. *Intellektualnye sistemy v proizvodstve*, 2011, no. 1, pp. 285–293.
  14. Dimov D., Amit I., Gorrie O., Barnes M.D., Townsend N.J., Neves A.I.S., Withers F., Russo S., Felicia M., Craciun M.F. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene-Concrete Composites for Multifunctional Applications. *Advances in Cement Research*, 2018, vol. 28, no. 23, article 1705183.
  15. Paton K.R., Varrla E., Backes C., Smith R.J., Khan U., O'Neill A., Boland C., Lotya M., Istrate O.M., King P., Higgins T., Barwich S., May P., Puczkarski P., Ahmed I., Moebius M., Pettersson H., Long E., Coelho J., O'Brien S.E., McGuire E.K., Sanchez B.M., Duesberg G.S., McEvoy N., Pennycook T.J., Downing C., Crossley A., Nicolosi V., Coleman J.N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*, 2014, vol. 13, no. 6, pp. 624–630.
  16. Lee J.-U., Yoon D., Cheong H. Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 9, pp. 4444–4448.
  17. Sedaghat A., Ram M.K., Zayed A., Kamal R., Shanahan N. Investigation of physical properties of graphene-cement composite for structural applications. *Open journal of composite materials*, 2014, vol. 4, pp. 12–21.
  18. Richardson I.G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38, no. 2, pp. 137–158.
  19. Pan Z., He L., Qiu L., Korayem A.H., Li G., Zhu J.W., Collins F., Li D., Duan W.H., Wang M.C. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite. *Cement and Concrete Research*, 2015, vol. 58, pp. 140–147.
  20. Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Common Concentration Pattern of Effects of Construction Materials Nanomodification. *Stroitelnye materialy*, 2015, no. 2, pp. 25–33.

### MODIFICATION OF CEMENT BY FEW-LAYER GRAPHENE

© 2018

**K.A. Al-Shiblavi**, postgraduate student of Chair “Structure of Buildings and Constructions”

**V.F. Pershin**, Doctor of Sciences (Engineering), Professor,  
professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

**T.V. Pasko**, PhD (Engineering), Associate Professor,  
assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”  
*Tambov State Technical University, Tambov (Russia)*

**Keywords:** graphene; liquid phase exfoliation; compression strength; bending strength; nanomaterials.

**Abstract:** Improving the performance characteristics of concrete and, above all, the compression and bending strength is a very urgent task. This problem is usually solved by modifying concrete with various organic and inorganic products of the chemical industry. In the last decade, nanomaterials, including carbon nanomaterials, are actively used as modifiers. Few-layer graphene and graphene oxide are the most promising modifiers. Few-layer graphene can be produced on an industrial scale using the liquid-phase shear exfoliation of crystalline graphite. This technology is fundamentally different from that of producing few-layer graphene from graphite oxide since it does not use strong acids and ultrasound processing, which reduces the cost of the finished product by ten folds. The paper presents the results of the study of the process of modifying cement mixtures with the few-layer graphene produced by the liquid-phase shearing exfoliation of graphite. The modification was carried out by using slurry as mixing water with the few-layer graphene concentrations of 0.02 to 0.07 % relative to cement. To determine the strength characteristics of cement, 40×40×160 mm sample beams were made. Cement solutions and samples were prepared in full compliance with the Standards. The samples were tested for compression and three-point bending. It was experimentally established that the maximum relative strength is achieved at the 0.05–0.06 wt. % concentration (relative to cement) of few-layer graphene, and the further increase in concentration does not lead to the increase in strength. In particular, the compressive strength increases 1.7–2.5 times, when the bending strength increases 1.2–1.5 times. It should be particularly noted that as the compressive strength of a control sample (not modified with the few-layer graphene) increases, the modification effectiveness decreases.