



DOI: <https://doi.org/10.5592/CO/ZT.2021.18>

## **UTJECAJ UGLJIČNIH NANOCJEVČICA NA SVOJSTVA BETONA**

### ***INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON CONCRETE PROPERTIES***

**Ivan Vrdoljak<sup>1</sup>, Ivana Miličević<sup>2</sup>**

(1) Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Građevinski i arhitektonski fakultet Osijek, Vladimira Preloga 3, Osijek, R. Hrvatska, [ivrdoljak15@gfos.hr](mailto:ivrdoljak15@gfos.hr)

(2) Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Građevinski i arhitektonski fakultet Osijek, Vladimira Preloga 3, Osijek, R. Hrvatska, [ivana.milicevic@gfos.hr](mailto:ivana.milicevic@gfos.hr)

#### **Sažetak**

Rad prikazuje pregled stanja područja utjecaja ugljičnih nanocjevčica na tlačnu čvrstoću betona. Analiziran je utjecaj dodatka različitoga udjela i različitih vrsta ugljičnih nanocjevčica na svojstva betona te su prikazani kritički osvrt i smjernice za daljnja istraživanja.

*Ključne riječi: beton, ugljične nanocjevčice, tlačna čvrstoća*

#### **Abstract**

The paper presents an overview of carbon nanoparticle influence on the compressive strength of concrete. The influence of the addition of different proportions and different types of carbon nanoparticles on the properties of concrete was analyzed, and a critical review and guidelines for further research were given.

*Keywords: concrete, carbon nanotubes, compressive strength*

## 1. Uvod

Ugljične nanocjevčice alotropi su ugljika [1]. Prvi se put spominju u lijmovu istraživanju [2] iz 1991. godine u kojem je napravljen prvi korak u otkrivanju do tada nepoznatoga strukturnog oblika ugljika. Danas, tridesetak godina kasnije, ugljične nanocjevčice dobro su poznat materijal koji odlikuju visoka vlačna čvrstoća, odlična električna i toplinska vodljivost i mala težina. Ugljične nanocjevčice pripadaju kategoriji ugljičnih vlakana koji se dijele na jednozidna ugljična vlakna, vlakna s višezidnim nanocjevčicama, grafiška vlakna i grafenska vlakna [3]. Dobile su naziv zbog vrlo male veličine koja je oko 50 000 puta manja od ljudske dlake [1]. Ugljične cjevčice sastoje se od grafita smotanoga u cilindrični oblik s vrlo malim promjerom (nekoliko nanometara), čiji omjer duljine i promjera prelazi 10 000 [1]. Krajevi cilindra obično su zatvoreni polufulerenskim strukturama [3]. Dijeje se na jednozidne (*single-walled carbon nanotubes*) i na višezidne (*multi-walled carbon nanotubes*). Tri najčešća načina proizvodnje ugljičnih nanocjevčica su lučno pražnjenje, laserska ablacija i katalizacija [4]. Najveće su prednosti takvih materijala njihova visoka vlačna čvrstoća (oko 100 puta viša od čelika [5]), toplinska provodljivost (duplo viša od toplinske provodljivosti dijamanta [5]) i električna provodljivost. Poboljšanje električne provodljivosti može biti vrlo korisno pri korištenju tzv. pametnih betona u kojima se vrši monitoring naprezanja, deformacija i slično [6]. Zbog mnogih prednosti koje imaju ove nanocjevčice prati ih i poprilično visoka cijena. S godinama dolazi do sve većega razvoja proizvodnje ugljičnih nanocjevčica te se pretpostavlja kako će i cijena postajati sve prihvatljivija [7]. Ugljične nanocjevčice jedan su od najčvršćih poznatih materijala u smislu vlačne čvrstoće [1]. Pod većom količinom vlačnoga naprezanja karbonski će se cilindri plastično deformirati, odnosno deformacije će biti trajne. To se događa kod deformacija od približno 5 %, čime se može povećati maksimalno naprezanje prije loma [1]. Ugljične nanocjevčice puno su učinkovitije u podnošenju vlačne čvrstoće u odnosu na tlačnu čvrstoću. Zbog svoga šupljeg cilindričnog oblika i puno veće duljine u odnosu na svoj promjer prilikom tlačnoga naprezanja dolazi do izvijanja [1]. Zbog visokoga modula elastičnosti i visoke vlačne čvrstoće pretpostavlja se kako bi uporaba ugljičnih nanocjevčica u kompozitnome materijalu pozitivno pridonijela poboljšanju svojstava takvoga materijala [8]. Uz mnoga dobra svojstva, ugljične nanocjevčice imaju potencijalno negativan učinak na ljudsko zdravlje. Vjeruje se da zbog svoje vrlo tanke, dugačke građe i netopivosti mogu imati štetne učinke na pluća poput azbesta [9]. Dugoročan učinak ugljičnih nanocjevčica na zdravlje još nije u potpunosti definiran [10] te je upravo zbog toga potrebno vrlo oprezno rukovati s njima.

## 2. Utjecaj ugljičnih nanocjevčica na tlačnu čvrstoću

U Tablici 1 prikazani su rezultati istraživanja koji su pokazali kako se dodavanjem ugljičnih nanocjevčica betonu u velikoj većini slučajeva mogu poboljšati čvrstoće u odnosu na čvrstoće referentnoga betona. Istraživači su zaključili kako postoje tri razloga zbog kojih dolazi do poboljšanja svojstava, a to su: utjecaj premošćivanja (*bridging effect*), svojstvo nukleacije i utjecaj punila. Zbog svoga oblika (velika duljina u odnosu na promjer) nanocjevčice djeluju kao mostovi preko mikropukotina te tako stvaraju vezu koja prenosi opterećenje, tzv. premošćivanje [11], [12], [13], [14], [15]. Prilikom njege betona vodom primijećeno je razvijanje većih promjera pukotina u odnosu na njegu betona izlaganjem višim temperaturama [16]. Razvijanje visoke rane čvrstoće i ubranu hidrataciju istraživači pripisuju efektu nukleacije ([16], [13], [17], [18]) koji podrazumijeva ponašanje ugljičnih nanocjevčica kao adsorpcijskih jezgri koje zbog svoje velike

specifične površine i velike površinske aktivnosti na sebe vežu vodu, ione i hidratacijske produkte, što dovodi do povećanja čvrstoća [15]. U istraživanju Makara i sur. [18] pokazalo se kako uzorci s karbonskim nanocjevčicama postižu veće vrijednosti mikročvrstoća u odnosu na one bez njih. Pod utjecajem punila smatra se popunjavanje šupljina betona pomoću ugljičnih nanocjevčica. Pretpostavlja se kako su unutarnje pore promjera oko 3 nm do 10 nm. Takav prostor može se popuniti korištenjem ugljičnih nanocjevčica promjera do 9 nm. Kapilarne pore imaju promjere veće od 10 nm, stoga u njih može stati i više ugljičnih nanocjevčica [19].

**Tablica 1.** Čvrstoće betona s dodavanjem ugljičnih nanocjevčica kao primjese

Istraživanje	Vrsta betona	Udio ugljičnih nanocjevčica	Tlačna čvrstoća [MPa]	Tlačna čvrstoća [%]	Izvor
Madhavi i sur. (2013.)	PCB	0 %	38,2	100,0	[19]
		0,015 %	41,5	108,5	
		0,03 %	45,2	118,1	
		0,045 %	49,2	128,7	
Ruan i sur. (2018.)	RPB	0 %	101,0	100,0	[16]
		0,25 %	116,6	115,4	
		0,5 %	120,5	119,3	
Hawreen i sur. (2019.)	PCB	0 %	47,5	100,0	[13]
		0,1 %	57,5	109,7	
		0,5 %	51,2	93,7	
Wille, Loh (2010.)	BVČ	0 %	325,0	100,0	[20]
		0,022 %	327,0	100,6	
Baloch i sur. (2018.)	PCB	0 %	26,0	100,0	[21]
		0,08 %	27,0	103,8	
Lu i sur. (2016.)	BVČ	0 %	116,7	100,0	[22]
		0,05 %	122,1	104,6	
		0,15 %	114,4	98,0	
Hamzaoui (2012.)	PCB	0 %	34,0	100,0	[23]
		0,003 %	39,5	116,2	
		0,010 %	35,0	102,9	
Carrico i sur. (2018.)	PCB	0 %	47,0	100,0	[11]
		0,05 %	50,0	106,4	
Torsten (2004.)	PCB	0 %	150,0	100,0	[24]
		0,5 %	165,0	110,0	
		1,0 %	160,0	106,7	

\*PCB – portland cement beton; RPB – reaktivni praškasti beton; BVČ – beton visoke čvrstoće

Iz rezultata istraživanja prikazanih u Tablici 1 može se zaključiti kako tlačne čvrstoće rastu do određenoga udjela ugljičnih nanocjevčica u betonu, nakon čega se događa pad. Iznimku ovomu načinu kretanja čvrstoća pokazuju istraživanja Madhavi [19] i Ruana [16] gdje se događa konstantan rast. Pretpostavka je kako bi se u tim istraživanjima daljnjim povećanjem udjela ugljičnih nanocjevčica u nekome trenutku počeo događati pad. Taj pad čvrstoća događa se zbog lokalne aglomeracije (nakupljanje, zgrudavanje zrna) i njihovim međusobnim namotavanjem [16]. Pojava aglomeracije ovisi o količini ugljičnih nanocjevčica i o njihovim dimenzijama. Primjerice,

pri duljim nanocjevčicama prije dolazi do aglomeracije što dovodi do većega smanjenja čvrstoća [13]. To objašnjava zašto se u istraživanjima u Tablici 1 pri različitim udjelima pojavio pad čvrstoća.

Dodatni utjecaji koji utječu na razvoj čvrstoća su: vrsta nanocjevčica, tehnika disperzije nanocjevčica, razmak čestica u smjesi i način njege betona. Hawreen i sur. [13] i Carrico i sur. [11] u svojim istraživanjima proučavali su utjecaj različitih vrsta ugljičnih nanocjevčica. Rezultati su pokazali kako vrsta ugljičnih nanocjevčica ima utjecaja, no isti nije toliko važan. Primjerice, u istraživanju Hawreena i sur. [13] ispitivao se utjecaj pet različitih vrsta ugljičnih nanocjevčica. Rezultati su pokazivali relativno slične čvrstoće za pojedine vrste nanocjevčica. Analizirajući rezultate utjecaja ugljičnih nanocjevčica pri vodocementnome omjeru 0,55, potrebno je napomenuti kako se u većini slučajeva dodatkom ugljičnih nanocjevčica dogodio porast, neovisno o vrsti nanocjevčica. Najveći porast tlačne čvrstoće beton je imao pri korištenju ugljične nanocjevčice komercijalnoga naziva TNM8 s udjelom od 0,1 % u odnosu na masu cementa. Tada je tlačna čvrstoća narasla u odnosu na referentni uzorak s 47,5 MPa na 57,5 MPa. Kretanje tlačne čvrstoće u betonu u odnosu na kretanja u istraživanjima koja su koristila mortove i cementne paste vrlo se dobro podudaraju [13]. Ugljične nanocjevčice s  $-OH$  i  $-COOH$  vezom manje su sklone aglomeraciji zbog svoje hidrofilnosti radi koje se ojačava veza sa sredinom u kojoj se nalazi. Također, one zahtijevaju veću apsorpciju vode što otežava proces hidratacije [13]. Jedan je od problema koji se pojavljuje pri dodavanju ugljičnih nanocjevčica u beton učinkovita disperzija. Uspješan način disperzije opisan je u istraživanju Willea i Loha [20]. Disperzija ugljičnih nanocjevčica u betonu obavljena je pomoću superplastifikatora baziranoga na poli(karboksilat eteru). Tako su uspješno ukomponirane ugljične nanocjevčice u beton bez negativnoga utjecaja na obradivost. Kao što je ranije napisano, jedan od čimbenika koji utječe na razvijanje čvrstoća svakako je i njega betona. Ruan i sur. [16] istraživali su razliku u svojstvima betona s karbonskim nanocjevčicama za dva različita načina njege betona. U većini slučajeva pokazalo se kako su mehanička svojstva betona s karbonskim nanocjevčicama bila bolja pri njezi na višim temperaturama nego vodom. Primjerice, tlačna čvrstoća betona s udjelom ugljičnih nanocjevčica od 0,25 % bila je približno 118 MPa pri njezi betona vodom, dok je za isti udio ugljičnih nanocjevčica i njegu betona toplinom tlačna čvrstoća iznosila približno 140 MPa. Sličan prirast pojavljuje se i kod čvrstoće na savijanje gdje je čvrstoća u betonu s istim udjelom ugljičnih nanocjevčica njegovanim vodom iznosila približno 18 MPa, dok je u betonu njegovanom toplinom iznosila približno 20 MPa.

### 3. Zaključak

Pregledni članak bavio se istraživanjem dostupne literature u svezi s utjecajem dodatka ugljičnih nanocjevčica na svojstva betona. Ugljične nanocjevčice materijali su koji imaju vlačnu čvrstoću približno stotinu puta veću od čelika, duplo višu termalnu provodljivost od dijamanta te vrlo uspješnu električnu provodljivost [5]. Visoka električna provodljivost omogućava vrlo učinkovitu primjenu u tzv. pametnim betonima gdje se obavljaju nadzor naprezanja, deformacija, pukotina i slično [6]. Sve ove dobre karakteristike čine ih vrlo pogodnima za primjenu s konvencionalnim građevinskim materijalima, čime se otvara mogućnost poboljšavanja svojstava takvih kompozitnih građevinskih materijala (dosezanje većih čvrstoća, veća otpornost na stvaranje pukotina i slično). Nekolicina autora navodi potencijalno štetan učinak ove vrste čestica na zdravlje čovjeka, odnosno

navode da zbog svoga oblika i netopivosti u plućima ugljične nanocjevčice mogu djelovati poput azbesta na pluća čovjeka [9].

Na temelju dostupnih istraživanja dodataka ugljičnih nanocjevčica betonu mogu se donijeti sljedeći zaključci o kretanju tlačne čvrstoće:

- u određenome udjelu ugljične nanocjevčice mogu se uspješno koristiti za poboljšanje tlačne čvrstoće betona
- glavni su razlozi poboljšanja tlačne čvrstoće betona uslijed dodavanja ugljičnih nanocjevčica efekt premošćivanja, utjecaj punila i svojstvo nukleacije
- rezultati dostupnih istraživanja pokazali su kako različite vrste ugljičnih nanocjevčica rezultiraju blagim razlikama u promjeni tlačne čvrstoće betona
- dodavanje previsokoga udjela ugljičnih nanocjevčica u beton rezultira padom čvrstoće uslijed pojave aglomeracije (grupiranja, namotavanja) čestica.

Kako su ugljične nanocjevčice materijali s visokim potencijalom, predlaže se istraživanje ostalih mogućih primjena ugljičnih nanocjevčica u građevinarstvu, poput poboljšanja električne provodljivosti kompozitnih materijala ili poboljšanja zaštite od elektromagnetskoga zračenja koristeći ugljične nanocjevčice.

## Zahvale

Ovo istraživanje provedeno je u okviru operativnoga programa *Konkurentnost i kohezija 2014. – 2020.*, Europskoga fonda za regionalni razvoj, projekt naziva: *Razvoj i primjena naprednih građevinskih materijala za izgradnju zdravih zgrada: zaštita od neionizirajućeg zračenja-Z2grade*, KK.01.1.1.04.0105

## Literatura

- [1] P. Shahmohamadi and F. Soflaee, "The combination of clay and nanotube carbon as an innovative and sustainable material," vol. 2, no. September, pp. 959–963, 2007.
- [2] Sumio Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [3] R. Neimarlija, "Karbonska vlakna." 2013.
- [4] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: Properties and application," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61–102, 2004, doi: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
- [5] R. Siddique and A. Mehta, "Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 50, pp. 116–129, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019.
- [6] A. Meoni *et al.*, "An experimental study on static and dynamic strain sensitivity of embeddable smart concrete sensors doped with carbon nanotubes for SHM of large structures," *Sensors (Switzerland)*, vol. 18, no. 3, pp. 1–19, 2018, doi: 10.3390/s18030831.
- [7] A. M. Thayer, "Carbon nanotubes by the metric ton," *Chem. Eng. News*, vol. 85, no. 46, pp. 29–35, 2007, doi: 10.1021/cen-v085n046.p029.
- [8] G. Overney, W. Zhong, and D. Tománek, "Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules," *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, vol. 27, no. 1, pp. 93–96, 1993, doi: 10.1007/BF01436769.

- [9] C. A. Poland *et al.*, "Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 7, pp. 423–428, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.111.
- [10] Y. Zhao, G. Xing, and Z. Chai, "Are carbon nanotubes safe," vol. 3, no. April, pp. 191–192, 2008.
- [11] A. Carriço, J. A. Bogas, A. Hawreen, and M. Guedes, "Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 164, pp. 121–133, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.221.
- [12] A. Hawreen and J. A. Bogas, "Creep, shrinkage and mechanical properties of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 198, pp. 70–81, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.253.
- [13] A. Hawreen, J. A. Bogas, and R. Kurda, "Mechanical Characterization of Concrete Reinforced with Different Types of Carbon Nanotubes," *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 44, no. 10, pp. 8361–8376, 2019, doi: 10.1007/s13369-019-04096-y.
- [14] B. Wang, Y. Han, and S. Liu, "Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 46, pp. 8–12, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.04.014.
- [15] X. Cui *et al.*, "Mechanical properties and reinforcing mechanisms of cementitious composites with different types of multiwalled carbon nanotubes," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 103, pp. 131–147, 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2017.10.001.
- [16] Y. Ruan, B. Han, X. Yu, W. Zhang, and D. Wang, "Carbon nanotubes reinforced reactive powder concrete," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 112, no. June, pp. 371–382, 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.06.025.
- [17] O. A. Mendoza Reales *et al.*, "Reinforcing Effect of Carbon Nanotubes/Surfactant Dispersions in Portland Cement Pastes," *Adv. Civ. Eng.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/2057940.
- [18] J. M. Makar, J. Margeson, and J. Luh, "Carbon nanotube/cement composites - early results and potential applications," *NRC Publ. Rec.*, pp. 1–10, 2005, [Online]. Available: <http://nparc.cisti-icist.nrc-cnrc.gc.ca/npsi/ctrl?lang=en>.
- [19] Dr.T.Ch.Madhavi, Pavithra.P Singh, Sushmita Baban, and S.B.Vamsi Raj, "Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes On Mechanical Properties of Concrete," *Int. J. Sci. Res.*, vol. 2, no. 6, pp. 166–168, 2012, doi: 10.15373/22778179/june2013/53.
- [20] K. Wille and K. J. Loh, "Nanoengineering ultra-high-performance concrete with multiwalled carbon nanotubes," *Transp. Res. Rec.*, no. 2142, pp. 119–126, 2010, doi: 10.3141/2142-18.
- [21] W. L. Baloch, R. A. Khushnood, and W. Khaliq, "Influence of multi-walled carbon nanotubes on the residual performance of concrete exposed to high temperatures," *Constr. Build. Mater.*, vol. 185, pp. 44–56, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.051.
- [22] L. Lu, D. Ouyang, and W. Xu, "Mechanical properties and durability of ultra high strength concrete incorporating multi-walled carbon nanotubes," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 6, pp. 1–11, 2016, doi: 10.3390/ma9060419.
- [23] R. Hamzaoui, A. Bennabi, S. Guessasma, M. R. Khelifa, and N. Leklou, "Optimal carbon nanotubes concentration incorporated in mortar and concrete," *Adv. Mater. Res.*, vol. 587, pp. 107–110, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.587.107.
- [24] K. Torsten, "Influence of surface-modified Carbon Nanotubes on Ultra-High Performance Concrete," in *Ultra High Performance Concrete (UHPC)*, 2004, pp. 195–202.