

Wpływ dodatku nano-włókien węglowych i pyłu krzemionkowego na fizyczne właściwości zapraw cementowych

Influence of carbon nanofibres/silica fume on mechanical performance of cement mortars

1. Wprowadzenie

Nano-włókna węglowe (CNFs), nowy rodzaj quasi-jednowymiarowych nano-włókien, otrzymywanych w procesie pirolizy gazowego węgla, spowodowały wielkie zainteresowanie badawcze ze względu na ich doskonałe mechaniczne, cieplne i elektryczne właściwości (1, 2). Ich średnica wynosi około 100 nm i jest zawarta pomiędzy nano-rurkami węglowymi oraz włóknami węglowymi. W porównaniu z włóknami węglowymi można je łatwiej produkować przemysłowo. Ich atrakcyjne właściwości czynią je potencjalnymi składnikami w wielu zastosowaniach, a mianowicie jako pojemniki na wodór, nośniki katalizatorów, emitery elektronów oraz różnych kompozytów (3-6).

W związku z quasi-jednowymiarowością i dużymi siłami van der Waals CNFs łatwo ulegają aglomeracji co ma bezpośredni wpływ na ich doskonałe właściwości. W przypadku kompozytów równomierne rozmieszczenie włókien w matrycy ma duży wpływ na szeroko rozumiane właściwości tych materiałów.

Pył krzemionkowy jest produktem ubocznym w produkcji stopu żelazokrzemu, ma bardzo dużą powierzchnię właściwą i właściwości pucolanowe. Jest szeroko stosowany jako dodatek do cementu i betonu w celu poprawy ich właściwości fizycznych i mechanicznych (7). Ponadto Pk może poprawiać stopień rozproszenia włókien oraz właściwości strefy przejściowej włókien węglowych i stwardniałej matrycy cementowej (8-11).

W pracy opisano badania wpływu dodatku kompozytu CNFs/SF na mechaniczne właściwości zapraw cementowych. Obok wytrzymałości zbadano mikrostrukturę próbek zaprawy, strukturę porów za pomocą porozymetrii rtęciowej i mikrostrukturę stosując elektronową mikroskopię skaningową, połączoną ze spektroskopią rentgenowską.

1. Introduction

Carbon nanofibres (CNFs), a new-type of quasi-one-dimensional nanomaterials, which are produced through pyrolysis of gaseous hydrocarbons, have evoked a tremendous interests in the research field of nanomaterials for their excellent mechanical, thermal and electrical properties (1, 2). Their unique diameter is about 100 nm, between those of carbon nanotubes (CNTs) and general carbon fibres. Compared to CNTs, it is easier to achieve industrial production. Their attractive properties make them potential candidates for a wide scope of applications, such as hydrogen container, catalyst carriers, field electron emission and composite materials (3-6).

Due to the quasi one-dimensional morphology and strong van der Waals forces, CNFs are easily agglomerating which directly affects the exertion of their excellent properties. For composites, the uniformly distribution of CNFs in their matrix has a significant influence on the overall properties of these materials. Silica fume (SF) is a by-product obtained in the process of smelting ferrosilicon alloy, which has a very high specific surface area and pozzolanic activity. It has been widely used as an additive of cement and concrete, to improve their physical and mechanical properties (7). In addition, SF can promote the dispersion effect and improve the properties of interfacial transition zone of carbon nanomaterials and hardened cement matrix (8-11).

In this paper, the improvement effect of CNFs/SF mixture on the mechanical properties of cement mortars was studied. Meanwhile, the pore parameters, microstructure of the prepared samples were tested by measuring mechanical properties, mercury intrusion porosimetry (MIP), and scanning electron microscopy (SEM), coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS).

2. Doświadczenia

2.1. Materiały i metody

CNFs pochodziły z Top Vendor Science & Technology Co., Ltd., w Pekinie, w Chinach; ich właściwości fizyczne podano w tablicy 1, a mikrostrukturę w zawiesinie wodnej na rysunku 1.

Cement portlandzki 42,5R dostarczyła Dalian Onoda Cement Co., Ltd., w Chinach, a jego skład chemiczny, właściwości fizyczne i mechaniczne zebrano w tablicach 2 i 3. Pk dostarczył Elkem z Pekinu, a jego właściwości podano w tablicy 4. Domieszka polikarboksylanu pochodziła z Dalian Mingyuanquan Technology Development Co., Ltd. Kruszywem drobnym był piasek normowy, produkowany przez Xiamen ISO Standard Sand Co., Ltd. Stosowano wodę destylowaną.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CNFs

PHYSICAL PROPERTIES OF CNFs

| | Diameter Średnica, nm | Length Długość, μm | Purity Czystość, % | Specific surface area Powierzchnia, m ² ·g ⁻¹ |
|------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| CNFs | 200-600 | 5-50 | >95 | 18 |

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO

CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT 42.5R

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | MgO | Na ₂ O |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------|-------------------|
| 61.13 | 21.45 | 5.24 | 2.89 | 2.50 | 2.08 | 0.77 |

2.2. Przygotowanie próbek

CNFs dodawano w ilości 0,15%; 0,25%; 0,35% masowych w stosunku do cementu, a stosunek w/c wynosił 0,35; natomiast Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTU

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT

| Straty prażenia, Loss on ignition % | Czas wiązania, Setting time, min | | Powierzchnia właściwa, Specific surface area, m ² ·kg ⁻¹ | Wytrzymałość na zginanie, Flexural strength, MPa | | Wytrzymałość na ściskanie, Compressive strength, MPa | |
|---|-------------------------------------|-------------------------|--|---|-----|---|------|
| | Początek Initial setting | Koniec Final setting | | 3d | 28d | 3d | 28d |
| 3.52 | 187 | 239 | 330 | 6.0 | 8.2 | 28.5 | 52.5 |

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI PYŁU KRZEMIONKOWEGO

THE PHYSICAL PROPERTIES OF SILICA FUME

| SiO ₂ content, % | Specific gravity, g·cm ⁻³ | Mean particle size, μm | Specific surface area, m ² ·g ⁻¹ | Density, kg·m ⁻³ |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------|--|-----------------------------|
| >97.5 | 1.94 | 0.15 | 23 | 312 |

2. Materials and methods

2.1. Materials

CNFs were purchased from Beijing Top Vendor Science & Technology Co., Ltd., China; their physical parameters are shown in Table 1 and the microstructure of CNFs in aqueous suspension was shown in Fig.1. Portland cement 42.5R was purchased by Dalian Onoda Cement Co., Ltd., China; its chemical composition, physical and mechanical properties are shown in Tables 2 and 3. SF was supplied by Elkem Shanghai, and its physical parameters are shown in Table 4. Polycarboxylate superplasticizer was provided by Dalian Mingyuanquan Technology Development Co., Ltd. Fine aggregate was China ISO standard sand produced by Xiamen ISO Standard Sand Co., Ltd. The water used in the test was the distilled water.

2.2. Samples preparation

In experiments the CNFs were added to cement matrix in proportions of 0.15%, 0.25% and 0.35% by mass of cement and with constant water/cement ratio of 0.35 and aggregate/cement ratio of 1.5 in all mortar samples. The addition of SF was 10% by mass of cement. The mix proportion of samples is shown in Table 5.

In the preparation of mortar samples, CNFs were firstly mixed with SF to obtain an uniform dispersion of CNFs in the mixture, then the mixture and cement were poured into a multi-speed planetary mixer for 5 minutes. Finally, water, polycarboxylate superplasticizer and fine aggregate were added and mixed additional 6 minutes. The prepared cement mortar mixture was placed in the 40×40×160 mm oiled mould, and compacted on jolting table. All specimens were demolded after 24 hours. Thereafter, they were cured in water at a room temperature for 28 days.

2.3. Tests

The flexural strength of samples was measured by three-point bending (span=100 mm) in an electronic hydraulic universal testing machine (WDW-50) with a loading rate of 0.2 mm/min. According to GB/T 17671-1999 Methods of Testing Cement Mortar Strength

kruszywo/cementu 1,5. Dodatek Pk wynosił 10% masowych cementu. Skład zapraw podano w tablicy 5.

Zaprawy sporządzano w ten sposób, że najpierw mieszano CNFs z Pk w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny, a następnie tę mieszaninę i cement umieszczano w szybkoobrotowym mieszadle planetarnym na pięć minut. W końcu dodawano superplastyfikator i drobne kruszywo mieszając kolejne 6 minut. Tak przygotowane mieszanki zapraw umieszczano w formach 40×40×160mm i zagęszczano na stoliku wstrząsowym. Wszystkie beleczyki wyjmowano z form po 24 godzinach i umieszczano w wodzie, w której dojrzewały 28 dni.

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD ZAPRAW

MIX PROPORTION OF CNFS/SF CEMENT MORTARS

| No. | w/c | Aggregate/cement Kruszywo/cement | SF/Pk, % | CNFs, % | Plasticizer, Plastyfikator % |
|-----|------|-------------------------------------|----------|---------|---------------------------------|
| 1 | 0.35 | 1.5 | 0 | 0 | 1.0 |
| 2 | 0.35 | 1.5 | 10 | 0.15 | 1.0 |
| 3 | 0.35 | 1.5 | 10 | 0.25 | 1.0 |
| 4 | 0.35 | 1.5 | 10 | 0.35 | 1.0 |
| 5 | 0.35 | 1.5 | 10 | 0 | 1.0 |
| 6 | 0.35 | 1.5 | 0 | 0.25 | 1.0 |

2.3. Metody

Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu oznaczano metodą trzypunktową, przy czym rozstaw podpór wynosił 100 mm, stosując uniwersalną prasę i szybkość wzrostu obciążenia 0,2 mm/min.

Wytrzymałość na ściskanie badano zgodnie z metodą ISO GB/T 17671-1999, stosując automatyczną prasę o wzroście obciążenia 2400 N/s.

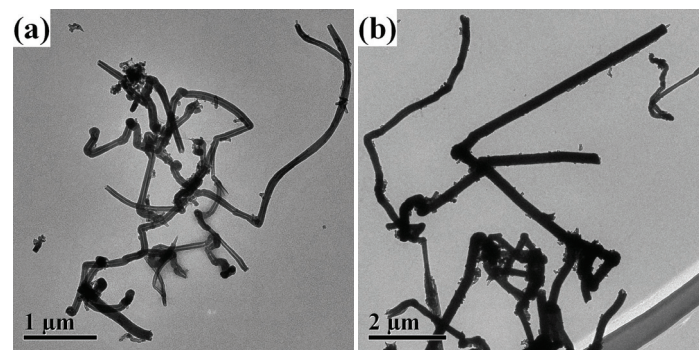
Mikrostrukturę próbek badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego o dużej rozdzielczości (NOVA NANO-SEM450, FEI Co.), wyposażoną w mikroanalizator rentgenowski (Oxford INCA-7260, FEI Co., Ltd.). Próbki do badań napyłano złotem.

Pomiar porowatości i struktury porów przeprowadzano za pomocą porozymetru rtęciowego (AUTOPORE IV 9500, firmy Micromeritics Instrument Corp.).

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Właściwości mechaniczne zapraw cementowych zbrojonych nanowłóknami węglowymi

Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie i ściskania zapraw pokazano na rysunku 2. W porównaniu do próbki referencyjnej 1, (odpowiednio 9,8 i 61,3 MPa) dodatek CNFs i Pk znacznie zwiększył wytrzymałość zapraw. Największą wytrzymałość osiągnęła



Rys. 1. Mikrostruktura pod mikroskopem elektronowym zawiesiny CNFs
Fig.1. TEM micrographs of dispersed CNFs in aqueous suspension

(ISO methods), the compressive strength was measured by a full-automatic compression testing machine (WHY-300) with a loading rate of 2400 N/s. The microstructure of the samples was observed by an ultra-high resolution field emission scanning electron microscopy (FE SEM) (NOVA NANOSEM450, FEI Co.) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) (Oxford INCA-7260, FEI Co., Ltd.). Prior this observation, a 10 nm thick Au film was coated on the surface of tested sample. Meanwhile, the samples porosity was measured by an automated mercury porosimeter

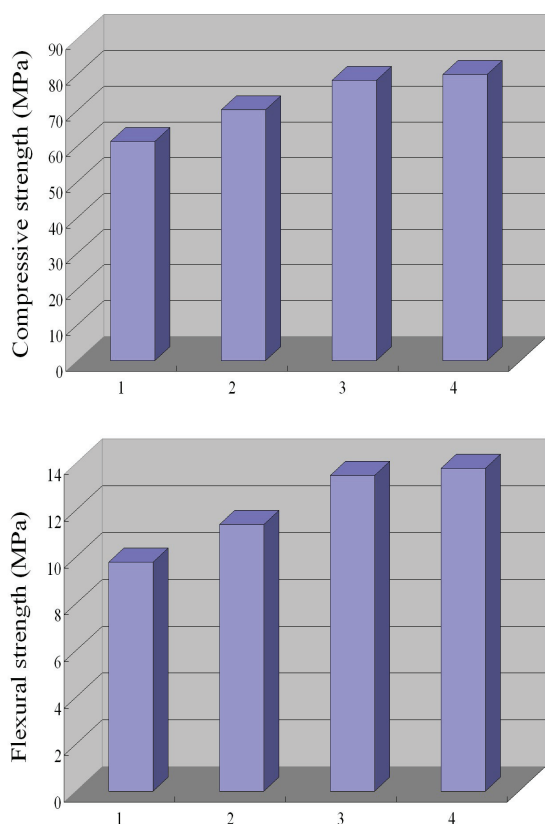
(AUTOPORE IV 9500 series, Micromeritics Instrument Corp.) to have a further analysis on the pore parameters.

3. Results and discussion

3.1. Mechanical properties of CNFs/SF reinforced cement mortars

The results of compressive and flexural strength of CNFs/SF reinforced cement mortars measurements are shown in Fig.2. Compared to the reference sample 1 (61.3 MPa and 9.8 MPa), the addition of CNFs and SF improved the mechanical properties remarkably. The maximum compressive and flexural strength had sample 4 with the CNFs content of 0.35%, which reached the values of 79.4 MPa and 13.8 MPa, respectively (i.e. about 30% and 41% higher than the reference sample). Thus the test results have shown that the CNFs/SF can significantly enhance the mechanical properties of cement mortars.

Contrary to the CNFs/SF cement mortars preparation [samples 2-4] in the second series the CNFs and SF were added to the matrix separately. As it is shown in Fig. 3, such method of samples preparation, caused the significant worsening of the mechanical properties of CNFs and SF mortars i.e. 5 and 6 samples. It could be concluded that SF can promote the uniformly dispersion of CNFs and, when well dispersed, the CNFs play a unique nano-enhancement role in the matrix. The addition of CNFs/SF, mixed



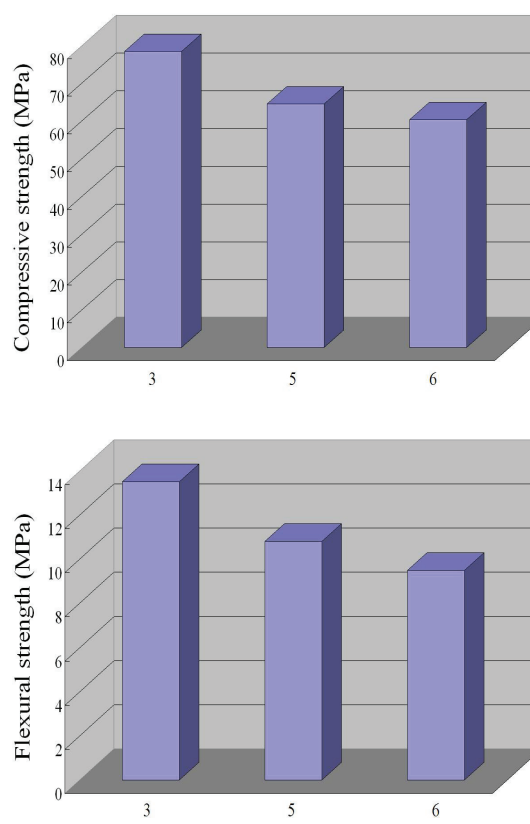
Rys. 2. Wytrzymałość zapraw cementowych z dodatkiem CNFs i Pk
 Fig. 2. Mechanical properties of cement mortars with CNFs/SF addition

próbka 4, która zawierała 0,35% CNFs, wynoszącą odpowiednio na zginanie i ścisnienie 13,8 i 79,4 MPa, Stanowi to wzrost o 40,8% oraz o 29,5%. Tak więc dodatek CNFs i Pk mogą znacznie poprawić właściwości mechaniczne zapraw cementowych.

W przeciwieństwie do pierwszych trzech próbek w drugiej serii CNFs i Pk dodano osobno do próbek 5 i 6. Jak to wynika z rysunku 3 spowodowało to znaczne pogorszenie właściwości tych próbek. Można więc stwierdzić, że dodatek Pk może spowodować równomierne rozmieszczenia CNFs w matrycy cementowej, a taka mikrostruktura próbek powoduje znaczną poprawę właściwości matrycy cementowej. Celowe jest więc mieszanie włókien węglowych z pyłem krzemionkowym, jako pierwszy etap sporządzania zapraw cementowych.

3.2. Mapping zapraw cementowych z dodatkiem CNFs/SF

Na rysunku 4 pokazano wyniki badań rozmieszczenia kilku pierwiastków w próbkach zapraw cementowych z dodatkiem 0,15% CNFs/SF, a przede wszystkim węgla. Stwierdzono, że węgiel, który jest głównym składnikiem włókien jest równomiernie rozmieszczony w matrycy cementowej. Można wnioskować, że CNFs są całkowicie otoczone przez matrycę cementową, co powoduje silne wiązanie włókien z tą matrycą w utworzonym kompozycie. Zapewnia to efektywne przekazywanie obciążenia przez matrycę do włókien (12).



Rys. 3. Właściwości mechaniczne zapraw z cementu z dodatkami CNFs i Pk

Fig. 3. Mechanical properties of CNFs and SF cement mortars

before cement addition, can enhance remarkably the mechanical properties of cement mortars.

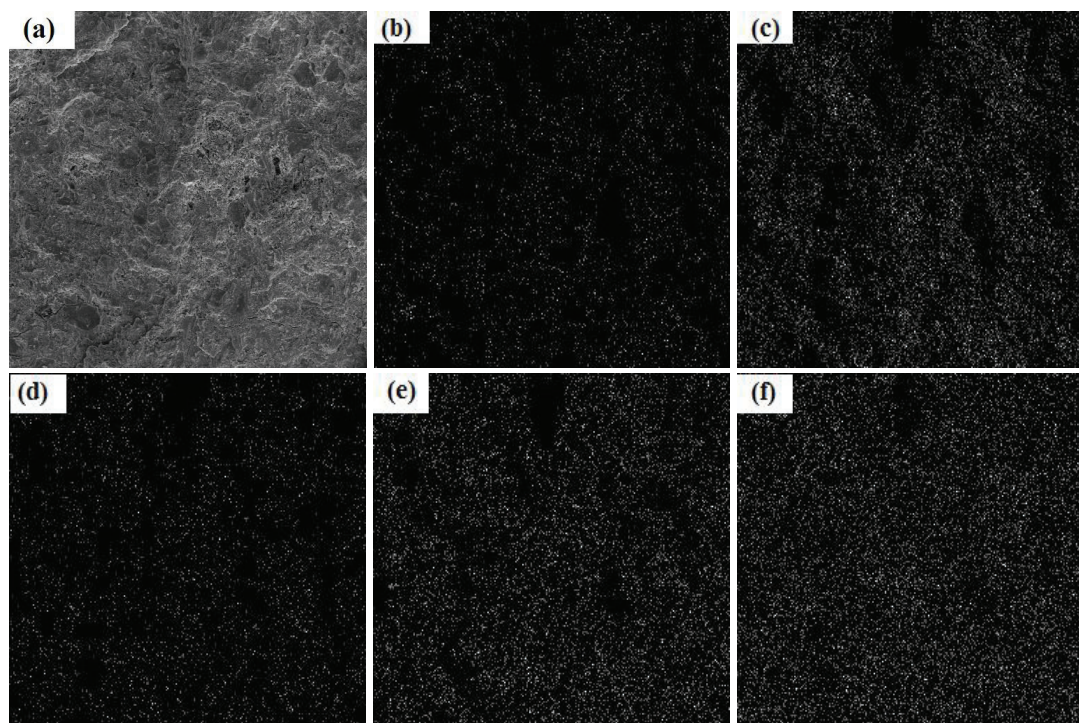
3.2. EDS mapping result of CNFs/SF cement mortar samples

Fig. 4 shows the EDS mapping results of CNFs/SF cement mortar sample with CNFs content of 0.15%. It was found that carbon, the main constituent of CNFs, is uniformly distributed in cement matrix. We can infer that the CNFs are completely surrounded by cement and the interaction leads to the strong bond on the interface of carbon fibres and cement matrix, in the composites. Therefore, it causes the effective load-transfer from cement matrix to CNFs (12).

3.3. Pores structure in CNFs/SF cement mortars

The results of pore structure of CNFs/SF cement mortars examination are shown in Table 6. As it is evident from these results the addition of CNFs/SF was reducing the pores total volume, measured by mercury intrusion porosimetry. Median pore diameter and average pore diameter are also significantly decreased. The sample 3 containing 0.25% CNFs, has the total porosity of 9.57%, about 30% lower than that of reference sample. It is in accordance with the results obtained by other authors (13-14). In the sample with 0.25% of CNFs/SF addition the median pore diameter is significantly lower than in the reference mortar. The total porosity is also about 33% lower than in reference sample.

| Próbka Sample | Całkowita objętość porów Total pores volume, ml · g ⁻¹ | Całkowita powierzchnia porów, Total pores surface area, m ² · g ⁻¹ | Mediana średnicy porów Median pore diameter, nm | Średnia średnica porów Average pore diameter, nm | Porowatość Porosity, % |
|------------------|---|--|--|--|------------------------------|
| 1 | 0.0638 | 5.223 | 9.7 | 48.8 | 13.58 |
| 2 | 0.0522 | 6.795 | 8.5 | 30.7 | 11.41 |
| 3 | 0.0425 | 8.406 | 9.2 | 20.2 | 9.57 |
| 4 | 0.0446 | 8.797 | 8.8 | 20.3 | 9.95 |



Rys. 4. Rozmieszczenie kilku pierwiastków ustalone za pomocą mapingu

Fig. 4. EDS mapping of CNFs/SF cement mortar sample: (a) SEM micrograph; (b) carbon; (c) oxygen; (d) aluminum; (e) silicon and (f) calcium

3.3. Porowatość i struktura porów zapraw cementowych z dodatkiem CNFs/SF

Wyniki badań porowatości i struktury porów zapraw cementowych pokazano w tablicy 6. Jak wynika z badań dodatek CNFs/SF zmniejsza całkowitą objętość porów, zmierzoną porozymetrem rtęciowym. Mediana średnicy porów oraz średnia średnica porów uległy także znacznemu zmniejszeniu. Próbka 3 z dodatkiem 0,25% CNFs/SF ma całkowitą porowatość wynoszącą 9,57%, o około 30% mniejszą od próbki referencyjnej. Zgadza się to z wynikami innych autorów (13 i 14). Mediana średnicy porów tej próbki jest także znacznie mniejsza od próbki referencyjnej, podobnie jak całkowita porowatość, która jest 33% mniejsza.

Rozkład wymiarów porów w próbkach zapraw cementowych z dodatkiem CNFs/SF pokazano na rysunku 5. Wymiary porów w próbce referencyjnej zawiera się w zakresie od 100 nm do 100 µm. Dodatek CNFs/SF zmniejsza wymiary porów i rozkład wymiarów porów w tych próbkach jest przesunięty w stronę mniej-

The pore size distribution of CNFs/SF cement mortar samples is presented in Fig. 5. The pore size distribution of reference sample is in the range of 100 nm to 100 µm. However, the addition of CNFs/SF decreases the pore sizes, and the pore size distribution of these samples is shifted toward much lower pore sizes. In the samples of cement mortars with CNFs/SF the content of harmful pores, of the size from 10 to 100 µm, is drastically lowered and content of the pores lower than 50 nm is increased. Thus the pores structure is totally changed [Fig. 5] and additionally the total pores volume is about 30% lower.

3.4. Microstructure

According to the results presented in the point 3.1, the addition of CNFs/SF can improve the mechanical performance of cement mortars. CNFs can reduce the formation and propagation of micro-cracks in the hardened cement paste through increasing the flexural strength and bridging effects, reduce the porosity of samples, improve the pore structure of cement matrix, thus

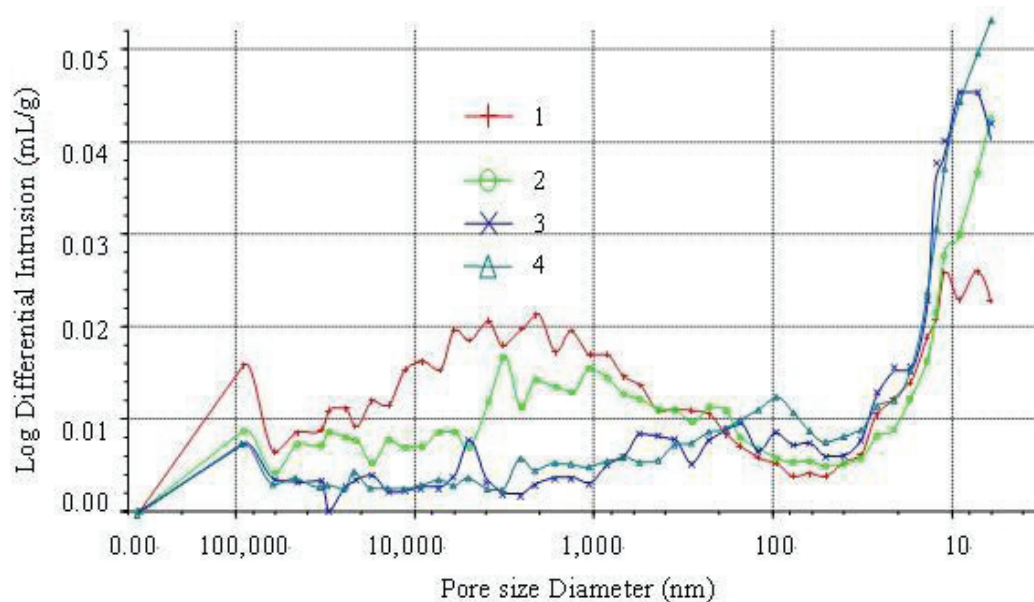


Fig. 5. Rozkład wymiarów porów w próbkach zapraw z dodatkiem CNFs/SF

Fig. 5. Pore size distribution in CNFs/SF cement mortar samples

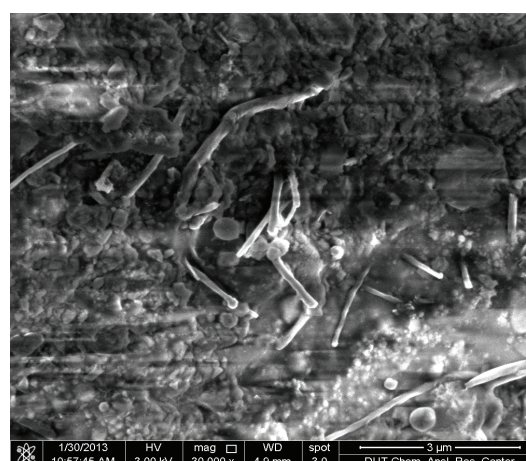
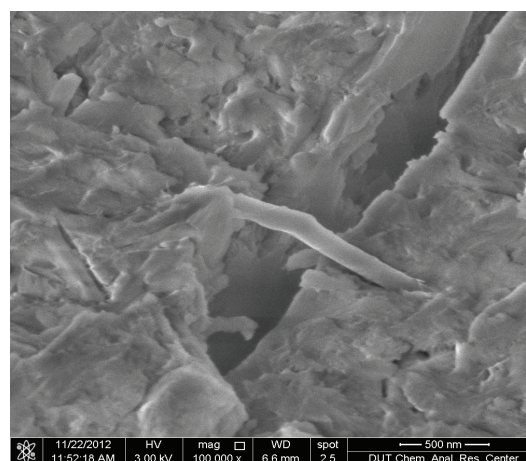
szych porów. W próbkach zapraw z dodatkiem CNFs/SF zawartość szkodliwych porów o wymiarach od 10 do 100 μm jest radykalnie zmniejszona, natomiast wzrósł udział porów mniejszych od 50 nm. W wyniku tego struktura porów uległa całkowitej zmianie [rysunek 5], a dodatkowo całkowita objętość porów jest mniejsza o 30%.

3.4. Mikrostruktura

Wyniki przedstawione w punkcie 3.1. pokazują, że dodatek CNFs/SF poprawia właściwości mechaniczne zapraw cementowych. Dodatek ten może ograniczyć powstawanie i propagację mikro-pęknięć w stwardniałym zaczynie cementowym w wyniku zwiększenia wytrzymałości na zginanie i efekt mostkowania, a równocześnie zmniejsza porowatość próbek, poprawia strukturę porów w matrycy cementowej i w wyniku tych zmian zwiększa wytrzymałość kompozytów cementowych. Na rysunku 6 pokazano wpływ CNFs na mikrostrukturę matrycy cementowej. Na rysunku 6a widać mostkowanie mikro-pęknięć, równocześnie nano-włókna węglowe są otoczone warstwą produktów hydratacji cementu, co stwarza warunki powstawania silnego wiązania powierzchni włókien z matrycą cementową. Pk towarzyszy włóknom jak to widać na rysunku 6[b], a włókna są równomiernie rozmieszczone i nie tworzą skupień, co świadczy o korzystnym wpływie pyłu krzemionkowego. Trzeba jednak podkreślić, że zwiększanie dodatku włókien może prowadzić do gorszego ich rozmieszczenia, co mogłoby się przyczynić do wzrostu porowatości i obecności mikro-pustek w matrycy (15-17).

4. Wnioski

W pracy zbadano wpływ dodatku nano-włókien węglowych i pyłu krzemionkowego na właściwości mechaniczne zapraw cementowych. Nano-włókna dodawano do matrycy cementowej w ilości 0.15%, 0.25% i 0.35% oraz 10% pyłu krzemionkowego w stosunku



Rys. 6. Mikrostruktura matrycy cementowej z CNFs/SF: (a) CNFs; (b) CNFs and SF particles

Fig. 6. Microstructure of the cement paste with CNFs and SF: (a) CNFs; (b) CNFs and SF particles

do masy cementu. Badania wykazały, że te dodatki poprawiają mechaniczne właściwości zapraw cementowych. Największy wzrost wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie, wynoszący odpowiednio około 30% i 41% osiągnęła zaprawa z dodatkiem 0,35% nano-włókien węglowych, zmieszanych uprzednio z pyłem krzemionkowym. Badania za pomocą porozymetrii rtęciowej wykazały znaczny spadek porowatości zapraw z tymi dodatkami i zmiany struktury porów, która uległa przesunięciu w kierunku porów mniejszych.

Analiza mikrostruktury wykazała, że nanowłókna tworzą quasi-więźbę w matrycy cementowej i powodują mostkowanie mikropęknięć co zapewnia przenoszenie na nie obciążenia oraz zwiększa wytrzymałość na rozciąganie. Maleje także porowatość strefy przejściowej matrycy cementowej w stosunku do piasku, co zwiększa siłę wiązania i przenoszenie obciążenia z matrycy cementowej na drobne kruszywo.

Podziękowania

Autorzy pragną wyrazić podziękowania za wsparcie finansowe udzielone przez National Natural Science Foundation of China (51178085 and 51278086).

Literatura / References

1. G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, et al A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, **67**, (7-8), 1709 – 1718 (2007).
2. Z. Zhou, C. Lai, L. Zhang, Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer*, **50**, (13), 2999-3006 (2009).
3. K. P. De Jong, J. W. Geus. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews*, **42**,(4), 481 – 510 (2000).
4. N. M. Rodriguez, M. S. Kim, R. T. K. Baker Carbon nanofibers: a unique catalyst support medium. *The journal of physical chemistry*, **98**, (50), 13108 – 13111 (1994).
5. K. B. K. Teo, M. Chowalla, G. A. J. Amaratunga, Field emission from dense, sparse, and patterned arrays of carbon nanofibers. *Appl. Phys. Lett*, **80**, (11), 2011 – 2013 (2002).
6. E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, Carbon nanofibers for composite applications, *Carbon*, **42**, (5), 1153-1158 (2004).
7. Y. F. Ma, N. Li, J. Chang Research process on properties and recycling of silica fume. *Inorganic Chemicals Industry*, **41**, (10), 8 – 10 (2009).
8. D. D. L. Chung, Dispersion of Short Fibers in Cement, *J. Mater. Civil. Eng.* **17**, (4): 379 – 383 (2005).
9. S. Diamond, S. Sahu, Densified silica fume: particle sizes and dispersion in concrete. *Mater. Struct.*, **39**, (9), 849-859 (2006).
10. F. Sanchez and C. Ince, Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites. *Comp. Sci. Technol.*, **69**, (7,8), 1310-1318 (2009).
11. F. Sanchez, L. Zhang, C. Ince, Multi-scale Performance and Durability of Carbon Nanofiber/Cement Composites. *Nanotechnology in Construction*, **3**, 345-350 (2009).

enhance the strength of cement-based composites. Fig.6 shows the distribution of CNFs in cement matrix. In Fig.6 (a) the bridging role of CNFs and the networks across voids and microcracks is shown. Meanwhile, the embedded CNFs are covered with surface coating of hydration products, which indicates that the high bonding strength is obtained in the interface of CNFs and cement matrix. SF coexisted with CNFs as it is shown in Fig.6 (b), and CNFs are uniformly dispersed rather than in clusters, which indicate that SF promoted the dispersion of CNFs. But the continuous increasing addition of CNFs may lead to a poor dispersion effect, and it may eventually increase the pores and micro-voids in cement matrix (15-17).

4. Conclusion

In this paper, the influence of CNFs/SF addition on mechanical performance of cement mortars was investigated. CNFs were added to the cement matrix in quantities of 0.15%, 0.25% and 0.35% by mass of cement and the addition of SF was 10 %. Compared to the reference sample, the addition of CNFs/SF improved the mechanical properties of cement mortars. The highest increase of flexural and compressive strength [i.e. of about 30% and 41% respectively] occurred in the case of 0.35% CNFs/SF addition. MIP analysis has shown that the porosity was decreasing significantly and the pores were shifted towards the lower sizes in the mortars with addition of CNFs/SF.

Furthermore, the microstructure analysis has shown that CNFs play the role of bridges for microcracks and form the quasi-network in cement matrix, and therefore insure the load transfer in the case of tension, which is enhancing the flexural strength of the mortars. EDS analysis showed that the porosity of interfacial transition zone of CNFs with cement matrix is lower which should enhance the bond strength, and increase the load transfer efficiency from cement matrix to the reinforcement.

Acknowledgements

The authors would like to express appreciation for the financial support by the National Natural Science Foundation of China (51178085 and 51278086).

12. M. G. Gandolfi, K. Van Landuyt, P. Taddei, Environmental scanning electron microscopy connected with energy dispersive X-ray analysis and Raman techniques to study ProRoot mineral trioxide aggregate and calcium silicate cement in wet conditions and in real time. *J. Endodont.*, **36**, (5), 851 – 857 (2010).
13. X. Chen and S. Wu, Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar. *Constr. Build. Mater.*, **38**, (1), 804 – 812 (2013).
14. T. Nochaiya and A. Chaipanich Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, (6): 1941~1945 (2011).
15. R. K. A. Al-Rub, B. M. Tyson, A. Yazdanbakhsh, Mechanical properties of nanocomposite cement incorporating surface-treated and untreated carbon nanotubes and carbon nanofibers. *J. Nanomech. Micromech.*, **2**, (1), 1 – 6 (2012).
16. B. M. Tyson, R. K. A. Al-Rub, A. Yazdanbakhsh, Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials. *J. Mater. Civ. Eng.*, **23**, (7), 1028-1035 (2011).
17. Z. S. Metaxa, M. S. Konsta-Gdoutos, S. P. Shah Carbon nanofiber cementitious composites: Effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency. *Cem. Concr. Compos.*, **36**, (2), 1 – 8, (2013).